

UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR



ECOLE DOCTORALE, PHYSIQUE, CHIMIE, SCIENCES DE LA TERRE,
DE L'UNIVERS ET DE L'INGENIEUR
(PCSTUI)

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
INSTITUT DE TECHNOLOGIE NUCLEAIRE APPLIQUEE

LABORATOIRE ATOMES LASERS

ANNEE : 2010-2011

THESE DE DOCTORAT UNIQUE

SPECIALITE: PHYSIQUE ATOMIQUE

PRESENTEE PAR: Mr. Matabara DIENG

**CALCULS PAR LA METHODE VARIATIONNELLE DES ENERGIES DES ETATS
SINGULETS ET TRIPLETS DOUBLEMENT EXCITES (nl^2 , $nl n l'$ avec $n \leq 4$) DE
L'ION NEGATIF D'HYDROGENE, DES ETATS TRIPLETS (nl^2 , $nl n l'$ avec $n \leq 4$) ET
DES ETATS SINGULETS ET TRIPLETS ($n l n' l'$, $n l n' l'$ avec $n \leq 3$, $n' \leq 4$ et $l = l'$ ou $l \neq l'$)
DOUBLEMENT EXCITES DE L'HELIUM ET DES IONS HELIUMOÏDES ($Z \leq 10$)
EN UTILISANT DE NOUVELLES FONCTIONS D'ONDE DE FORMES
SPECIALES DE TYPE HILLERAAS**

Soutenue le 15 Octobre 2011 à l'ITNA devant la commission d'examen :

Président :	Mr. Ahmadou WAGUE	Professeur Titulaire
Rapporteurs :	Mr. Djibril DIOP Mme Ndéye Arame Boye FAYE	Professeur Titulaire Maître de conférences
Membres :	Mr. Mamadi BIAYE Mr. Ababacar Sadikhe NDAO Mr. Ibrahima CISSE	Maître de conférences Maître de conférences Maître de conférences

A ma mère, à ma mère, à ma mère

A mon père et à ma mère

A ma femme et à ma fille

A mes frères et sœurs

A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réussite de ce travail

REMERCIEMENTS

Je suis très reconnaissant à l'endroit de Monsieur Mamadi BIAYE, Maître de Conférences au Département des Sciences Physiques, Faculté des Sciences et Technologies de l'Education et de la Formation (FASTEF) de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar, pour avoir dirigé ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour son soutien, son ouverture, sa disponibilité, et toute l'assistance qu'il m'a apportée tout au long de ce travail.

Ce travail a été fait aussi avec l'appui scientifique et logistique du Professeur Ahmadou WAGUE, Directeur de l'Institut de Technologie Nucléaire Appliquée (ITNA) de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar. Je voudrais ici lui témoigner mes sincères remerciements et ma profonde gratitude pour toute l'assistance qu'il m'a apportée.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Djibril DIOP, Professeur Titulaire au Département de Physique de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar, pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de le juger.

Je remercie sincèrement Mme Ndéye Arame Boye FAYE, Maître de conférences au Département de Physique de la faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de juger ce travail.

Mes remerciements vont à l'endroit de Monsieur Ababacar Sadikhe NDAO, Maître de conférences au Département de Physique à l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar pour l'aide qu'il m'a apporté et pour avoir accepté de juger ce travail.

Je voudrais également remercier très sincèrement Monsieur Ibrahima CISSE, Maître de Conférences au Département des Sciences Physiques, Faculté des Sciences et Technologies de l'Education et de la Formation

(FASTEF) de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'évaluer ce travail.

Ce travail a été réalisé avec le support matériel et financier de l'Agence Suédoise pour la Coopération avec les pays en développement (SAREC) à travers l'Office des Activités Extérieures du Centre International de Physique Théorique (ICTP) Abdus Salam de Trieste en Italie et l'« International Program for Physical Science (IPPS) » de l'Université d'Uppsala en Suède. Je tiens ici à remercier très sincèrement le Professeur Gallieno DENARDO au Centre International de Physique Théorique (ICTP) Abdus Salam de Trieste en Italie ainsi que le Professeur L. Hasselgreen, Directeur de IPPS à Uppsala en Suède, pour leur soutien.

Enfin nous tenons à remercier tout le monde, sans exception.

RESUME DE THESE

TITRE : CALCULS DES ENERGIES DES ETATS SINGULETS ET TRIPLETS DOUBLEMENT EXCITES ($nl^2, nlnl'$ avec $n \leq 4$) DE L'ION NEGATIF D'HYDROGENE, DES ETATS TRIPLETS ($nl^2, nlnl'$ avec $n \leq 4$) ET DES ETATS SINGULETS ET TRIPLETS ($nln'l, nln'l'$ avec $n \leq 3, n' \leq 4$ et $l=l'$ ou $l \neq l'$) DOUBLEMENT EXCITES DE L'HELIUM ET DES IONS HELIUMOÏDES ($Z \leq 10$) EN UTILISANT DE NOUVELLES FONCTIONS D'ONDE DE FORMES SPECIALES DE TYPE HYLLERAAS.

Nature : Thèse de Doctorat Unique en Physique Atomique

Présentée par : Mr. Matabara DIENG

Date de soutenance devant la commission d'examen : 15 Octobre 2011 à 10 heures

Lieu : Institut de Technologie Nucléaire Appliquée (ITNA) de la Faculté des Sciences et techniques de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar

Composition du jury :

Président :	Mr. Ahmadou WAGUE	Professeur Titulaire
Rapporteurs :	Mr. Djibril DIOP Mme Ndéye Arame Boye FAYE	Professeur Titulaire Maître de conférences
Membres :	Mr. Mamadi BIAYE Mr. Ababacar Sadikhe NDAO Mr. Ibrahima CISSE	Maître de conférences Maître de conférences Maître de conférences

RESUME

le présent travail est consacré aux calculs des énergies des états singulets et triplets doublement excités ($nl^2, nlnl'$ avec $n \leq 4$) de l'ion négatif d'hydrogène, des états triplets ($nl^2, nlnl'$ avec $n \leq 4$) et des états singulets et triplets ($nln'l, nln'l'$ avec $n \leq 3, n' \leq 4$ et $l=l'$ ou $l \neq l'$) doublement excités de l'hélium et des ions héliumoïdes ($Z \leq 10$) en utilisant de nouvelles fonctions d'onde de formes spéciales de type Hylleraas.

Dans la première partie de ce travail, nous avons passé en revue quelques méthodes théoriques utilisées dans l'étude des états doublement excités: la méthode de diagonalisation, la méthode variationnelle, la théorie des perturbations, la méthode de la constante d'écran par unité de charge nucléaire et la méthode de la rotation complexe.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons d'abord retrouvé les expressions littérales des éléments matriciels de quelques états singulets et triplets des électrons de même valence doublement excités $(nl)^2$, $nlnl'$ des systèmes à deux électrons.

Ensuite à l'aide d'un programme informatique que nous avons réactualisé et en utilisant de nouvelles fonctions d'onde de formes spéciales de type Hylleraas, nous avons calculé les énergies totales de quelques états singulets et triplets des électrons de même valence doublement excités $(nl)^2$ et $nlnl'$ de l'ion négatif d'hydrogène et de quelques états triplets des électrons de même valence doublement excités $nlnl'$ de l'hélium et des ions héliumoïdes de charge nucléaire $Z \leq 10$.

Dans la troisième partie de ce travail, nous avons aussi en un premier temps déterminé les expressions littérales des éléments matriciels de quelques états singulets et triplets des électrons de valences différentes doublement excités $nln'l$ et $nln'l'$ des systèmes à deux électrons. Ensuite sur la base du programme informatique précédent et en utilisant les nouvelles fonctions d'onde de formes spéciales de type Hylleraas, nous avons également calculé les énergies totales de quelques états singulets et triplets des électrons de valences différentes doublement excités $nln'l$ et $nln'l'$ de l'hélium et des ions héliumoïdes de charge nucléaire $Z \leq 10$.

Les résultats que nous avons obtenus sont en général en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles.

Mots clés : corrélations électroniques, ions, systèmes héliumoïdes, états singulets, états triplets, éléments matriciels, doublement excités, autoionisation.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
--------------------	---

CHAPITRE I : REVUE DE QUELQUES METHODES THEORIQUES DANS L'ETUDE DES ETATS DOUBLEMENT EXCITES	4
--	---

I. 1. Méthode de diagonalisation.....	5
---------------------------------------	---

I. 2. Méthode variationnelle	11
------------------------------------	----

I. 3. Méthode des perturbations	13
---------------------------------------	----

I. 4. Méthode de la constante d'écran par unité de charge nucléaire	18
---	----

I. 4. 1. Formalisme de la méthode.....	18
--	----

I. 4. 2. Principe de la détermination de la constante d'écran	19
---	----

I. 4. 3. Procédure variationnelle	20
---	----

I. 4. 4. Procédure semi-empirique	21
---	----

I. 6. Méthode de la rotation complexe	23
---	----

I. 7. Autres méthodes théoriques	26
--	----

CHAPITRE II : CALCUL DES ENERGIES DE QUELQUES ETATS SINGULETS

ET TRIPLETS D'ELECTRONS DE MEME VALENCE DOUBLEMENT

EXCITES $(nl)^2$ et $nlnl'$ DE L'ION NEGATIF D'HYDROGENE ET DE

QUELQUES ETATS TRIPLETS D'ELECTRONS DE MEME VALENCE

DOUBLEMENT EXCITES $nlnl'$ DE L'HELIUM ET DES IONS

HELIUMOIDE DE CHARGE NUCLEAIRE $Z \leq 10$ -----28

II. 1. Etude théorique-----	29
II. 1. 1. Expressions des fonctions d'onde $(nl)^2$ et $nlnl'$ -----	34
II. 1. 2. Expressions littérales des éléments matriciels et de l'énergie totale-----	35
II. 1. 3. Les éléments matriciels de la constante de normalisation -----	37
II. 1. 4. Les éléments matriciels de l'opérateur de l'énergie cinétique des deux électrons -----	41
II. 1. 5. Les éléments matriciels de l'opérateur de l'énergie d'interaction entre le noyau et les deux électrons -----	43
II. 1. 6. Les éléments matriciels de l'opérateur de l'énergie d'interaction entre les deux électrons -----	46
II. 2. Résultats et discussions -----	48
II. 2. 1. Cas de quelques états singulets et triplets $(nl)^2$ et $nlnl'$ de l'ion négatif d'hydrogène-----	48
II. 2. 2. Cas de quelques états triplets $nlnl'$ de l'hélium et des ions héliumoïdes de charge nucléaire $Z \leq 10$ -----	53

**CHAPITRE III : CALCUL DES ENERGIES DE QUELQUES ETATS SINGULETS ET
TRIPLETS D'ELECTRONS DE VALENCES DIFFERENTES
DOUBLEMENT EXCITES $nln'l$ ET $nln'l'$ DE L'HELIUM ET DES
IONS HELIUMOIDES DE CHARGE NUCLEAIRE $Z \leq 10$ -----57**

III. 1. Expressions des fonctions d'onde $nln'l$ et $nln'l'$ -----58

III. 2. Expressions littérales des éléments matriciels et de l'énergie totale-----59

III. 2. 1. Les éléments matriciels de la constante de normalisation -----60

III. 2. 2. Les éléments matriciels de l'opérateur de l'énergie cinétique des deux
électrons -----69

III. 2. 3. Les éléments matriciels de l'opérateur de l'énergie d'interaction
coulombienne entre le noyau et les deux électrons -----71

III. 2. 4. Les éléments matriciels de l'opérateur de l'énergie d'interaction
coulombienne entre les deux électrons-----75

III. 2. 5. Résultats et discussions -----77

CONCLUSION -----85

BIBLIOGRAPHIE -----87

INTRODUCTION

Actuellement en physique atomique les études concernant la détermination des caractéristiques des états doublement excités telles que les énergies totales, les largeurs totales ainsi que les sections efficaces d'autoionisation revêtent une grande importance. Ces études ont permis aux théoriciens et aux expérimentateurs de mettre en évidence l'importance des phénomènes de corrélations électroniques d'abord dans les états doublement excités des systèmes atomiques à deux électrons puis dans les états triplement excités des systèmes atomiques à trois électrons.

Plusieurs méthodes de calcul ont été utilisées à cet effet par les théoriciens.

Nous pouvons en citer quelques unes : la méthode de diagonalisation [1-11], la méthode variationnelle [12-16], la méthode des perturbations combinée à la méthode variationnelle [17], la méthode de la constante d'écran par unité de charge nucléaire [18], la méthode de la rotation complexe [19-27], la méthode des opérateurs de projection de Fechbach [28 - 30] avec ses variantes telles que la méthode de diagonalisation tronquée (TDM) [31-37] et la méthode de stabilisation [38], la méthode de Hartree-Fock et le champ auto-cohérent [39-48].

Bien que beaucoup d'efforts ont été déployés durant ces dernières années dans la mise au point de plusieurs méthodes théoriques pour la description des systèmes atomiques à deux électrons, il reste encore possible de faire d'autres études dans ce domaine afin de tester de nouvelles méthodes théoriques pouvant contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes de corrélations électroniques. C'est dans ce cadre que de nouvelles fonctions d'onde de formes spéciales de type Hylleraas ont été mis au point pour décrire les systèmes atomiques à deux électrons doublement excités comme l'hélium et les ions héliumoïdes de charge nucléaire $Z \leq 12$ [49]. Ces fonctions d'onde de formes spéciales sont obtenues par une combinaison des fonctions d'onde radiales hydrogénoïdes incomplètes avec les fonctions d'onde de type Hylleraas. Elles ont permis avec l'utilisation de la méthode variationnelle combinée à la théorie de l'interaction des configurations, de décrire de manière très satisfaisante quelques états

singulets de même valence ($nl^2, nlnl'$ avec $n \leq 4$) doublement excités de l'hélium et des ions héliumoïdes [49, 53, 54]

Le présent travail constitue une généralisation des études à plusieurs états singulets et triplets doublement excités des électrons de même valence en utilisant les fonctions d'onde de formes spéciales de types hylleraas. En plus, l'autre particularité de ce travail est l'utilisation des fonctions d'onde de formes spéciales de types Hylleraas dans la description des états singulets et triplets doublement excités des électrons de valences différentes de l'hélium et des ions héliumoïdes contrairement au cas des autres études [20 - 25] qui utilisent des fonctions d'onde de Slater en remplacement des fonctions d'onde de type Hylleraas ayant servi à la description des états singulets et triplets d'électrons de même valence.

C'est ainsi que dans une première partie de ce travail, nous avons choisi d'étudier quelques méthodes théoriques utilisées dans la description des états singulets et triplets doublement excités de l'hélium et des ions héliumoïdes en rapport avec les corrélations électroniques.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons calculé les expressions littérales des éléments matriciels utilisées dans la détermination des énergies totales de quelques états singulets et triplets doublement excités nl^2 et $nlnl'$ de l'hélium et des ions héliumoïdes. Nous avons également calculé à l'aide d'un programme écrit en Fortran [49], les énergies de quelques états singulets et triplets doublement excités $nl^2, nlnl'$ avec $n \leq 4$ de l'ion négatif d'hydrogène et de quelques états triplets doublement excités $nl^2, nlnl'$ avec $n \leq 4$ de l'hélium et des ions héliumoïdes de charge nucléaire $Z \leq 10$. Dans la partie discussion, nous comparons nos résultats à ceux obtenus par d'autres méthodes théoriques et expérimentales.

Enfin, dans la troisième partie de ce travail nous avons calculé les expressions littérales des éléments matriciels utilisées dans la détermination des énergies totales de

quelques états singulets et triplets doublement excités des électrons de valences différentes $nl n'l'$ et $nl n'l'$ de l'hélium et des ions héliumoïdes. Nous avons également calculé à l'aide d'un programme écrit en Fortran [49], les énergies de quelques états singulets et triplets doublement excités $nl n'l$ et $nl n'l'$ avec $n \leq 3$, $n' \leq 4$ et $l=l'$ ou $l \neq l'$ de l'hélium et des ions héliumoïdes de charge nucléaire $Z \leq 10$. Nos résultats sont comparés à ceux obtenus par d'autres méthodes théoriques.

A la suite de l'introduction, le présent travail comporte trois chapitres :

- Chapitre I : revue de quelques méthodes théoriques dans l'étude des états doublement excités.
- Chapitre II : calculs des énergies de quelques états singulets et triplets d'électrons de même valence doublement excités $(nl)^2$ et $nl n'l'$ de l'ion négatif d'hydrogène et de quelques états triplets d'électrons de même valence doublement excités $nl n'l'$ de l'hélium et des ions héliumoïdes de charge nucléaire $Z \leq 10$.
- Chapitre III : calculs des énergies de quelques états singulets et triplets d'électrons de valences différentes doublement excités $nl n'l$ et $nl n'l'$ de l'hélium et des ions héliumoïdes de charges nucléaires $Z \leq 10$.

Nous terminerons par une conclusion et une bibliographie.

CHAPITRE I

REVUE DE QUELQUES METHODES THEORIQUES
DANS L'ETUDE DES ETATS
DOUBLEMENT EXCITES

I. 1. Méthode de diagonalisation

Pour la description des processus d'excitation et de désexcitation radiative et non radiative des états d'autoionisation, il est nécessaire d'utiliser des méthodes tenant compte le plus que possible du mixage des configurations dans le spectre continu. La méthode de diagonalisation est l'une de ces méthodes. Elle a été appliquée à la description de la photoabsorption résonante de l'hélium sous le seuil d'excitation $n = 2$ de l'ion résiduel He^+ [1], dans le problème de la photoionisation monocanal, quand on considère l'interaction d'une ou plusieurs résonances avec un seul état continu.

La généralisation de cette méthode à l'étude de la photoionisation résonante multicanal sous le seuil $n = 3$ a été faite pour la description de la résonance $(3s3p) \ ^1P$ de l'hélium [2] et dans l'étude des systèmes héliumoïdes multichargés sous les seuils d'excitation $n = 2$ et $n = 3$ de l'ion résiduel [4 - 8]. Sous les seuils d'excitation $n \geq 3$ de l'ion résiduel, à l'approximation LS, la désexcitation des états d'autoionisation dans les systèmes héliumoïdes multichargés se fait aussi vers l'état fondamental que vers les états excités de l'ion résiduel. Ceci amène à considérer l'interaction des résonances autoionisantes avec plusieurs états du continuum. Le problème de la photoionisation devient alors un problème multicanal.

Pour la résolution du problème de la photoionisation résonante multicanale, les étapes suivantes sont nécessaires [4]:

- 1- La fonction d'onde de l'état initial du système atomique considéré doit être connue
- 2- Les fonctions d'onde, les énergies d'excitation, les largeurs partielles et totales des états d'autoionisation doivent être déterminées.
- 3- Les fonctions d'onde du spectre continu doivent être calculées avec et sans l'effet des interférences avec les résonances.

La détermination de toutes ces caractéristiques permet de calculer les amplitudes partielles et totales de la photoionisation au voisinage d'une résonance.

En utilisant l'expression de l'amplitude partielle, on peut obtenir la section efficace de photoionisation qui admet la forme suivante [4] :

$$\sigma = \sum_i |T_i|^2 \quad (\text{I - 1})$$

Où T_i est l'amplitude partielle de photoionisation dans le canal i .

Cette amplitude est la somme de l'interférence des transitions directes vers le spectre continu :

$$h\nu + A \rightarrow A^+ + e$$

et des transitions résonantes à travers les niveaux d'autoionisation :

$$h\nu + A \rightarrow A^{\text{excité}} \rightarrow A^+ + e$$

Pour un système à deux électrons l'amplitude partielle T_i est définie par [4]:

$$T_i = \langle \psi_{E_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{D} | \psi_o(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \quad (\text{I - 2})$$

où \vec{r}_1 et \vec{r}_2 sont les coordonnées d'espace des électrons, \hat{D} est l'opérateur du moment dipolaire, $\psi_{E_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ représente la fonction d'onde de l'état quasi-stationnaire du système ion + photoélectron avec l'énergie E , $\psi_o(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est la fonction d'onde de l'état initial, et i définit tous les nombres quantiques nécessaires pour décrire l'ion et le photoélectron dans un canal ouvert donné.

Avec une fonction d'onde donnée de l'état initial, le calcul des amplitudes partielles T_j se ramène à la détermination des fonctions $\psi_{E_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Pour cela il faut résoudre l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H} \psi_{E_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \psi_{E_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{I - 3})$$

A l'approximation du couplage LS et en tenant compte uniquement de l'interaction électrostatique des électrons, l'Hamiltonien \hat{H} en unités atomiques s'écrit sous la forme :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_{r_1}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{r_2}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (\text{I - 4})$$

où $\frac{1}{r_{12}}$ est l'opérateur de l'interaction électrostatique entre les électrons, Z est la charge nucléaire.

Pour la résolution de l'équation (I - 3), on développe la fonction d'onde $\psi_{E_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ sous la forme :

$$\psi_{E_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \hat{A} \sum_k^{\infty} \psi_k(\vec{r}_1) U_{ki}(E, \vec{r}_2) \quad (\text{I - 5})$$

où \hat{A} est l'opérateur d'antisymétrisation, $U_{ki}(E, \vec{r}_2)$ sont les fonctions inconnues à déterminer décrivant le mouvement du photoélectron, et $\psi_k(\vec{r}_1)$ sont les fonctions propres définissant les états de l'ion résiduel telles que :

$$\langle \psi_k(\vec{r}_1) | \psi_{k'}(\vec{r}_1) \rangle = \delta_{kk'} \quad (\text{I - 6})$$

$$\langle \psi_k(\vec{r}_1) | \hat{H} | \psi_{k'}(\vec{r}_1) \rangle = \varepsilon_k \delta_{kk'} + V_{kk'} \quad (\text{I - 7})$$

Une première approximation dans l'application de la méthode de diagonalisation consiste à remplacer la sommation infinie de l'équation (I - 5) par une sommation finie dans les sous-espaces des canaux fermés et des canaux ouverts [1,4].

$$\psi_{E_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \hat{A} \sum_k [\psi_k(\vec{r}_1) U_{ki}(E, \vec{r}_2)] + \sum_{\mu} \Lambda_{\mu}(E) \phi_{\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{I - 8})$$

où i représente l'ensemble des nombres quantiques caractérisant le système ion + photoélectron dans le sous espace des canaux ouverts, les fonctions $\phi_{\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ sont obtenues par une transformation unitaire qui diagonalise l'Hamiltonien \hat{H} dans le sous-espace des canaux fermés :

$$\phi_{\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \hat{A} \sum_{1m} \alpha_{\mu} [\psi_1(\vec{r}_1) \psi_m(\vec{r}_2)] \quad (\text{I - 9})$$

Elles satisfont à la condition de diagonalisation :

$$\langle \phi_{\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{H} | \phi_{\nu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle = E_{\mu} \delta_{\mu\nu} \quad (\text{I - 10})$$

Dans la transformation unitaire (I - 9), les coefficients α_{μ} définissant les fonctions sont déterminés par la résolution du système d'équations linéaires algébriques :

$$\sum_{\nu} \left\{ (E_{\mu} - E_0) \delta_{\mu\nu} + \langle \chi_{\mu} | \hat{V} | \alpha_{\nu} \rangle \right\} \alpha_{\nu} = 0 \quad (\text{I - 11})$$

où E_0 représente la valeur propre de l'Hamiltonien à l'ordre zéro \hat{H}_0 correspondant aux fonctions propres χ_ν définies par :

$$\chi_\nu = \hat{A} [\psi_1(\vec{r}_1) \psi_m(\vec{r}_2)] \quad (\text{I - 12})$$

La détermination de la fonction d'onde du système ion + photoélectron $\psi_{E_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ se ramène aux calculs des coefficients $\Lambda_\mu(E)$ et $U_{ji}(E, \vec{r}_2)$. Dans ces calculs, la méthode de diagonalisation en tant que simplification notable de la méthode de Feshbach ou de Fano consiste à négliger le couplage indirect des canaux fermés à travers les canaux ouverts [1,4,8].

Il a été montré que pour la résolution du problème de la photoionisation [4,8] il faut avoir des fonctions $U_{ji}^{(-)}(E, \vec{r}_2)$ qui remplissent des conditions aux limites appropriées correspondant à l'émission d'un électron par l'atome à la suite de son interaction avec le rayonnement électromagnétique. Pour cela ces fonctions doivent avoir dans chaque canal $j \neq i$ une onde entrante et dans tous les autres canaux i une onde sortante. Avec ces conditions aux limites qui sont celles du problème de la photoionisation, les fonctions $U_{ji}^{(-)}(E, \vec{r}_2)$ au premier ordre de l'interaction électrostatique entre les canaux ouverts prennent la forme suivante [4]:

$$U_{ji}^{(-)}(E, \vec{r}_2) = \phi_i^{(-)}(E, \vec{r}_2) \delta_{ij} + G_j^{(-)}(E) \left\{ \sum_{k \neq j} V_{jk} U_{ki}(E, \vec{r}_2) + \sqrt{2} \sum_\nu \Lambda_\nu(E) \langle \phi_\nu(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{V} | \psi_j(\vec{r}_1) \rangle \right\} \quad (\text{I - 13})$$

où $\phi_i^{(-)}(E, \vec{r}_2)$ est l'onde sortante dans le canal i et $G_j^{(-)}(E) = \frac{1}{E^{(-)} - \hat{H}_j}$ est l'opérateur de Green.

Quant aux coefficients $\Lambda_\mu(E)$, au premier ordre de l'interaction électrostatique dans les canaux ouverts, ils ont été obtenus sous la forme :

$$\Lambda_\mu(E) = \frac{\sum_j \langle \phi_\mu(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{V} | \hat{A}[\psi_j(\vec{r}_1) \tilde{U}_{ji}(E, \vec{r}_2)] \rangle}{E - E_\mu - \frac{i}{2} \Gamma^{tot} - D\mu} \quad (\text{I-14})$$

$$\text{où } \tilde{U}_{ji}(E, \vec{r}_2) = \phi_i^{(-)}(E, \vec{r}_2) \delta_{ij} + G_j^{(-)}(E) (1 - \delta_{ij}) V_{ij} \phi_i^{(-)}(E, \vec{r}_2) \quad (\text{I-15})$$

$$\Gamma^{tot} = 2\pi \sum_j \left| \langle \phi_\mu(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{V} | \tilde{\phi}_j(E) \rangle \right|^2 \quad (\text{I-16})$$

Γ^{tot} et $D\mu$ sont la largeur et le déplacement de la résonance respective.

$\tilde{\phi}_j(E)$ est la fonction d'onde du spectre continu sans l'effet de l'interférence des résonances quand l'interaction électrostatique est considérée au premier ordre.

$$\tilde{\phi}_j(E) = \phi_j(E) + \sum_{k \neq j} \int \phi_k(E') \frac{\langle \phi_k(E') | \hat{V} | \phi_j(E) \rangle}{E - E'} dE' \quad (\text{I-17})$$

où $\phi_j(E)$ est la fonction d'onde du spectre continu à l'ordre zéro.

Finalement à l'approximation de diagonalisation [1,8], la fonction d'onde de l'état final du système ion+photoélectron dans le canal i au premier ordre de l'interaction électrostatique s'écrit sous la forme :

$$\psi_{E_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \tilde{\phi}_j(E) + \frac{\langle \phi_\mu(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{V} | \tilde{\phi}_j(E) \rangle}{E - E_\mu - \frac{i}{2} \Gamma^{tot} - D\mu} \left\{ \phi_\mu(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + i\pi \sum_k \tilde{\phi}_k(E) \langle \phi_\mu(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{V} | \tilde{\phi}_k(E) \rangle \right\} \quad (\text{I-18})$$

et l'amplitude totale de la photoionisation au voisinage d'une résonance isolée prend la forme :

$$T_i = \langle \tilde{\phi}_j(E) | \hat{D} | \psi_o(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle + \frac{q+i}{\varepsilon-i} \langle \phi_\mu(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{V} | \tilde{\phi}_j(E) \rangle \frac{\sum_k \langle \phi_\mu(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{V} | \tilde{\phi}_k(E) \rangle \langle \tilde{\phi}_k(E) | \hat{D} | \psi_o(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle}{\sum_k \langle \phi_\mu(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{V} | \tilde{\phi}_k(E) \rangle^2} \quad (\text{I-19})$$

$$\text{où } \varepsilon = \frac{E - E_\mu - D\mu}{\frac{1}{2} \Gamma_\mu^{tot}} \quad (\text{I-20})$$

$$q = \frac{\langle \phi_\mu(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{D} | \psi_o(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle}{\pi \sum_k \langle \phi_\mu(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{V} | \tilde{\phi}_k(E) \rangle \langle \tilde{\phi}_k(E) | \hat{D} | \psi_o(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle} \quad (\text{I - 21})$$

Les caractéristiques \mathcal{E} , E_μ et q sont respectivement l'écart relatif, l'énergie et l'indice de profil de la résonance.

Quand on néglige le couplage des canaux ouverts entre eux dans la détermination des principales caractéristiques de la photoionisation résonante il suffit de remplacer dans les formules correspondantes précédentes les fonctions $\tilde{\phi}_j(E)$ par les fonctions $\phi_j(E)$ dérivant le continuum à l'ordre zéro.

Un autre paramètre caractérisant la photoionisation résonante est la section efficace de photoionisation au voisinage d'une résonance isolée. A l'approximation de diagonalisation ce paramètre est défini également par la formule de Fano [50]:

$$\sigma = \sum_i |T_i|^2 = \sigma_b + \sigma_a \frac{(q + \varepsilon)^2}{\varepsilon^2 + 1} \quad (\text{I - 22a})$$

Dans cette formule σ_a représente la partie de la section efficace incluant l'effet de l'interférence de la résonance avec le spectre continu et σ_b la partie ne contenant pas cet effet.

Un autre paramètre permettant l'analyse des processus de photoionisation se caractérise par le coefficient de corrélation ρ^2 défini par :

$$\rho^2 = \frac{\sigma_a}{\sigma_a + \sigma_b} \quad (\text{I - 22b})$$

Ce paramètre caractérise le degré de diminution de la valeur de la section efficace de photoabsorption au point $\varepsilon = -q$ par rapport à la valeur de la section efficace définie loin de la résonance [8].

La méthode de diagonalisation a permis d'obtenir des résultats complets sur les énergies, les largeurs totales ainsi que les largeurs partielles des résonances autoionisantes dans les systèmes à deux électrons.

I. 2. Méthode variationnelle

La méthode des perturbations stationnaires nécessite la connaissance des valeurs propres et des vecteurs propres associés à l'Hamiltonien non perturbé. Il n'est parfois pas possible de décomposer l'Hamiltonien en une partie principale \hat{H}_0 et une perturbation V . Il arrive aussi que l'on ne sache pas résoudre le problème correspondant à l'Hamiltonien non perturbé. Dans beaucoup de cas, que ce soit en physique ou en chimie, on s'intéresse à l'énergie de l'état fondamental.

La méthode variationnelle, que nous allons présenter maintenant, est alors un outil d'approximation simple et puissant pour résoudre ce genre de problème. Cette méthode est basée sur une propriété mathématique que nous allons maintenant exposer [16].

Considérons un système dont l'Hamiltonien est \hat{H} . Supposons, pour l'instant, que nous ayons résolu l'équation aux valeurs propres :

$$\hat{H} | \Phi_i \rangle = E_i | \Phi_i \rangle \quad (\text{I} - 23)$$

Par conséquent nous connaissons les vecteurs propres $| \Phi_0 \rangle, | \Phi_1 \rangle, \dots | \Phi_i \rangle$ et les valeurs propres correspondantes classées par valeurs croissantes $E_0 < E_1 < \dots < E_i$ associées à \hat{H} . Nous supposerons, pour simplifier, que ces dernières sont discrètes et non dégénérées.

Tout vecteur $| \psi \rangle$ de l'espace des états peut toujours être développé sur la base des vecteurs propres de \hat{H} :

$$| \psi \rangle = \sum_i C_i | \Phi_i \rangle \quad (\text{I} - 24)$$

Où C_i représente les coefficients du développement. L'énergie moyenne du système dans l'état $|\psi\rangle$ est donnée par :

$$\langle H \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle \quad (\text{I - 25})$$

Si nous remplaçons $|\psi\rangle$ par (I-24) nous obtenons :

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle &= \left(\sum_j C_j^* \langle \Phi_j | \right) \left(\sum_i C_i | \Phi_i \rangle \right) = \sum_{i,j} C_j^* C_i \langle \Phi_j | \Phi_i \rangle \\ &= \sum_{i,j} C_j^* C_i \delta_{j,i} = \sum_i |C_i|^2 \end{aligned} \quad (\text{I - 26})$$

$$\text{Avec } \delta_{j,i} = \langle \Phi_j | \Phi_i \rangle \quad (\text{I - 27a})$$

$$\delta_{j,i} = 0 \quad \text{pour } j \neq i \quad (\text{I - 27b})$$

$$\delta_{j,i} = 1 \quad \text{pour } j = i \quad (\text{I - 27c})$$

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle &= \sum_{i,j} C_j^* C_i \langle \Phi_j | \hat{H} | \Phi_i \rangle = \sum_{i,j} C_j^* C_i E_i \langle \Phi_j | \Phi_i \rangle \\ &= \sum_{i,j} C_j^* C_i E_i \delta_{j,i} = \sum_i E_i |C_i|^2 \end{aligned} \quad (\text{I - 28})$$

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \geq E_0 \sum_i |C_i|^2 = E_0 \langle \psi | \psi \rangle \quad (\text{I - 29})$$

$$\text{avec: } \hat{H} | \Phi_i \rangle = E_i | \Phi_i \rangle \quad (\text{I - 30})$$

$$\langle H \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle \geq E_0 \quad (\text{I - 31})$$

$$\langle E \rangle = \langle H \rangle \quad (\text{I - 32})$$

Quelque soit le choix de $|\psi\rangle$, l'énergie calculée est toujours supérieure ou égale à celle du niveau fondamental. L'égalité n'est obtenue que si tous les coefficients C_i sont nuls, sauf C_0 . Dans ce cas $|\psi\rangle = |\Phi_0\rangle$ et le vecteur d'état n'est autre que celui de l'état fondamental.

Le principe de la méthode est donc simple. On se donne une classe de fonctions dépendant d'un ou plusieurs paramètres α, β, \dots . On calcule l'énergie du système en utilisant cette classe de fonctions et l'équation (I - 25) . On obtient alors une énergie $E(\alpha, \beta, \dots)$ qui dépend des paramètres α, β, \dots . On cherche ensuite la plus petite valeur de cette énergie en minimisant $E(\alpha, \beta, \dots)$ par rapport aux paramètres α, β, \dots .

La valeur minimum trouvée E_{\min} , est toujours supérieure ou égale à l'énergie de l'état fondamental. Elle représente la meilleure approximation possible de la solution exacte pour la classe de fonctions considérée. Si l'on a de la chance, on peut même trouver l'énergie de l'état fondamental. Le choix de la classe de fonctions à considérer est donc très important. Il doit être fait très soigneusement en tenant compte des caractéristiques physiques et des symétries du problème posé.

La méthode variationnelle est un moyen simple d'estimer l'énergie de l'état fondamental d'un système. Le résultat est d'autant meilleur que le choix de la classe de fonctions permet de mieux décrire la vraie fonction d'onde. Le choix n'est pas facile pour des problèmes compliqués et nécessite toute l'intuition du physicien. Le problème de cette méthode est qu'elle ne permet pas de savoir si l'on se trouve loin ou près du résultat exact. Une estimation peut être faite si l'on a pu mesurer exactement l'énergie de l'état fondamental. Si la fonction d'onde n'est pas très proche de la vraie fonction d'onde, elle peut, pour calculer une autre propriété autre que l'énergie du système, s'avérer désastreuse. Son utilisation, pour le calcul d'autres observables doit donc être faite avec la plus grande prudence.

I. 3. La méthode des perturbations : états non dégénérés

Soit un système auquel correspond un Hamiltonien \hat{H}_0 dont nous supposons que les valeurs propres $E_k^{(0)}$ sont connues. Nous supposons en outre que les états ne sont pas dégénérés. Soit maintenant un Hamiltonien \hat{H} qui se déduit de \hat{H}_0 par insertion d'un

terme supplémentaire, que l'on peut rendre aussi petit que l'on veut et que l'on écrit sous la forme $\lambda \hat{H}_1$ où λ est un facteur d'échelle que l'on suppose petit devant 1 [17].

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \quad (\text{I - 33})$$

Nous cherchons les valeurs propres et les fonctions propres de \hat{H} sous la forme d'un développement en puissances de λ , c'est-à-dire :

$$E_k = E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots \quad (\text{I - 34a})$$

$$|\psi_k\rangle = |\psi_k^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_k^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_k^{(2)}\rangle + \dots \quad (\text{I - 34b})$$

L'équation de Schrödinger :

$$\hat{H} |\psi_k\rangle = E_k |\psi_k\rangle ; \quad (\text{I - 35})$$

peut être développée en puissances de λ .

$$(\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) (|\psi_k^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_k^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_k^{(2)}\rangle + \dots) = (E_k = E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots) (|\psi_k^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_k^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_k^{(2)}\rangle + \dots) \quad (\text{I - 36})$$

après développement nous obtenons:

$$\begin{aligned} & \hat{H}_0 |\psi_k^{(0)}\rangle + \lambda (\hat{H}_0 |\psi_k^{(1)}\rangle + \hat{H}_1 |\psi_k^{(0)}\rangle) + \lambda^2 (\hat{H}_0 |\psi_k^{(2)}\rangle + \hat{H}_1 |\psi_k^{(1)}\rangle) + \dots = \\ & E_k^{(0)} |\psi_k^{(0)}\rangle + \\ & \lambda (E_k^{(0)} |\psi_k^{(1)}\rangle + E_k^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle) + \lambda^2 (E_k^{(0)} |\psi_k^{(2)}\rangle + E_k^{(1)} |\psi_k^{(1)}\rangle + E_k^{(2)} |\psi_k^{(0)}\rangle) + \dots \end{aligned} \quad (\text{I - 37})$$

Le terme indépendant de λ qui est :

$$\hat{H}_0 |\psi_k^{(0)}\rangle - E_k^{(0)} |\psi_k^{(0)}\rangle = 0 ; \quad (\text{I - 38a})$$

$$\hat{H}_0 |\psi_k^{(0)}\rangle = E_k^{(0)} |\psi_k^{(0)}\rangle ; \quad (\text{I - 38b})$$

est évidemment nul. Pour que cette équation soit vérifiées quelle que soit la valeur de λ , il faut que les fonctions de différentes puissances de λ soient nulles, ce qui revient à écrire :

- pour le terme en λ

$$(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}) |\psi_k^{(1)}\rangle + (\hat{H}_1 - E_k^{(1)}) |\psi_k^{(0)}\rangle = 0 \quad (\text{I - 39a})$$

$$\hat{H}_0 | \psi_k^{(1)} \rangle + \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle = E_k^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle + E_k^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (\text{I} - 39\text{b})$$

- pour le terme en λ^2

$$(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}) | \psi_k^{(2)} \rangle + (\hat{H}_1 - E_k^{(1)}) | \psi_k^{(1)} \rangle - E_k^{(2)} | \psi_k^{(0)} \rangle = 0 \quad (\text{I} - 40\text{a})$$

$$\hat{H}_0 | \psi_k^{(2)} \rangle + \hat{H}_1 | \psi_k^{(1)} \rangle = E_k^{(0)} | \psi_k^{(2)} \rangle + E_k^{(1)} | \psi_k^{(1)} \rangle + E_k^{(2)} | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (\text{I} - 40\text{b})$$

En multipliant (I - 39b) à gauche par $\langle \psi_k^{(0)} |$ et en intégrant, il vient :

$$\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_k^{(0)} \rangle = E_k^{(0)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle = E_k^{(0)} \quad (\text{I} - 41)$$

$$E_k^{(0)} = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (\text{I} - 42)$$

En multipliant par (I - 31) à gauche par $\langle \psi_k^{(0)} |$ et en intégrant, il vient :

$$\begin{aligned} \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_k^{(1)} \rangle + \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle &= \langle \psi_k^{(0)} | E_k^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle + \langle \psi_k^{(0)} | E_k^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle \\ &= E_k^{(0)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle + E_k^{(1)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (\text{I} - 43)$$

$$E_k^{(1)} = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_k^{(1)} \rangle + \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (\text{I} - 44)$$

Par la suite de l'herméticité de \hat{H}_0 , on peut écrire :

$$\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_k^{(1)} \rangle = \langle \psi_k^{(1)} | \hat{H}_0 | \psi_k^{(0)} \rangle^* = E_k^{(0)*} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle^* = E_k^{(0)} \langle \psi_k^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle = 0 \quad (\text{I} - 45)$$

D'où :

$$E_k^{(1)} = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (\text{I} - 46)$$

Ou :

$$\lambda E_k^{(1)} = \langle \psi_k^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (\text{I} - 47)$$

Ainsi la correction de l'énergie au premier ordre en λ , appelée perturbation au premier ordre, s'obtient simplement en calculant la moyenne de l'opérateur de perturbation dans l'état non perturbé.

La fonction $| \psi_k^{(1)} \rangle$ peut se développer dans la base orthogonale des fonctions non perturbées $| \psi_k^{(0)} \rangle$.

$$| \psi_k^{(1)} \rangle = \sum_n C_{kn} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (\text{I} - 48)$$

En portant cette valeur dans (I -39b) , il vient :

$$\hat{H}_0 \sum_n C_{kn} | \psi_n^{(0)} \rangle + \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle = E_k^{(0)} \sum_n C_{kn} | \psi_n^{(0)} \rangle + E_k^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (I - 49)$$

$$\sum_n C_{kn} \hat{H}_0 | \psi_n^{(0)} \rangle - \sum_n C_{kn} E_k^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = - \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle + E_k^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (I - 50)$$

$$\sum_n C_{kn} [\hat{H}_0 - E_k^{(0)}] | \psi_n^{(0)} \rangle = - [\hat{H}_1 - E_k^{(1)}] | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (I - 51)$$

En multipliant (I -51) à gauche par $\langle \psi_n^{(0)} |$ et en intégrant, il vient :

$$\sum_n C_{kn} \langle \psi_n^{(0)} | [\hat{H}_0 - E_k^{(0)}] | \psi_n^{(0)} \rangle = - \langle \psi_n^{(0)} | [\hat{H}_1 - E_k^{(1)}] | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (I - 52)$$

$$\sum_n C_{kn} (\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(0)} \rangle - \langle \psi_n^{(0)} | E_k^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle) = - \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | E_k^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (I - 53)$$

$$\sum_n C_{kn} (E_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle - E_k^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle) = - \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle + E_k^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (I - 54)$$

$$\sum_n C_{kn} (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = - \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle + E_k^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (I - 55)$$

Pour tout $n \neq k$ nous aurons :

$$C_{kn} [E_n^{(0)} - E_k^{(0)}] = - \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (I - 56)$$

D'où:

$$C_{kn} = - \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle / E_n^{(0)} - E_k^{(0)} \quad (I - 57)$$

Cette relation définit les facteurs C_{kn} pour tout $n \neq k$. le facteur C_{kk} peut se calculer en

imposant à la fonction d'onde perturbée au premier ordre d'être normée:

$$| \psi_k \rangle = | \psi_k^{(0)} \rangle + \lambda | \psi_k^{(1)} \rangle \quad (I - 58a)$$

Si l'on pose :

$$\langle \psi_k | \psi_k \rangle = (| \psi_k^{(0)} \rangle + \lambda | \psi_k^{(1)} \rangle) (\langle \psi_k^{(0)} | + \dots) \quad (I - 58b)$$

$$= \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle + \lambda \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle \quad (I - 58c)$$

$$\langle \psi_k | \psi_k \rangle = \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle + \sum_n \lambda C_{kn} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 1 \quad (I - 58d)$$

$$\text{On en déduit que : } C_{kk} = 0 \quad (I - 59)$$

D'où l'expression de la fonction perturbée au premier ordre :

$$|\psi_k\rangle = |\psi_k^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_k^{(1)}\rangle \quad (\text{I-60a})$$

$$= |\psi_k^{(0)}\rangle + \sum_n \lambda C_{kn} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (\text{I-60b})$$

$$= |\psi_k^{(0)}\rangle + \sum_n \lambda (-\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle / (E_n^{(0)} - E_k^{(0)})) |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (\text{I-60c})$$

$$|\psi_k\rangle = |\psi_k^{(0)}\rangle - \sum_{n \neq k} \langle \psi_n^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle / (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (\text{I-60d})$$

Du terme en λ^2 on peut tirer $E_k^{(2)}$ après avoir multiplié l'équation (I-40b) à gauche

par :

$\langle \psi_k^{(0)} |$ et intégré. L'hermécité de \hat{H}_0 et le fait que $|\psi_k^{(1)}\rangle$ est orthogonal à $|\psi_k^{(0)}\rangle$ nous permettent d'écrire :

$$\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_k^{(2)} \rangle + \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(1)} \rangle = E_k^{(0)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(2)} \rangle + E_k^{(1)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle + E_k^{(2)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (\text{I-61})$$

$$\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_k^{(2)} \rangle = \langle \psi_k^{(2)} | \hat{H}_0 | \psi_k^{(0)} \rangle^* = E_k^{(0)} \langle \psi_k^{(2)} | \psi_k^{(0)} \rangle^* = E_k^{(0)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(2)} \rangle = 0 \quad (\text{I-62})$$

D'où :

$$E_k^{(2)} = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(1)} \rangle \quad (\text{I-63})$$

$$E_k^{(2)} = \sum_n C_{kn} \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (\text{I-64a})$$

$$= - \sum_n (\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle) / (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) \quad (\text{I-64b})$$

Soit, pour la perturbation au deuxième ordre

$$\lambda^2 E_k^{(2)} = - \sum_{n \neq k} (\langle \psi_n^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle \langle \psi_k^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle) / (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) \quad (\text{I-65})$$

En poursuivant ce raisonnement, on peut obtenir successivement la fonction perturbée en deuxième ordre puis les termes du troisième ordre, etc...

$$E_k = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_k^{(0)} \rangle + \langle \psi_k^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle - \sum_{n \neq k} (\langle \psi_n^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle \langle \psi_k^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle) / (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) \quad (\text{I-66})$$

$$|\psi_k\rangle = |\psi_k^{(0)}\rangle - \sum_{n \neq k} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (\text{I} - 67)$$

La méthode variationnelle permet non seulement de calculer les énergies totales des états doublement excités mais également ses composantes comme l'énergie cinétique T, l'énergie d'interaction coulombienne entre le noyau et les deux électrons C et l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux électrons W.

I. 4. Méthode de la constante d'écran par unité de charge nucléaire

Cette méthode a l'avantage de conduire à des résultats assez précis sans avoir recours ni à un développement mathématique excessif ni à un programme informatique fastidieux comme c'est le cas dans plusieurs méthodes d'approximation appliquées au traitement des propriétés des systèmes atomiques à deux électrons [18].

I. 4. 1. Formalisme de la méthode

A l'approximation d'ordre 1, la théorie des perturbations fournit pour l'énergie de l'état fondamental des systèmes atomiques à deux électrons le résultat suivant:

$$E(1s^2; ^1S) = E_1^{(1)} + E_1^{(2)} + \varepsilon_1 Z^2 E_H \quad (\text{I} - 68)$$

Dans cette relation, le paramètre $\varepsilon_1 = \frac{5}{4Z}$ désigne le coefficient de perturbation tenant compte des effets de corrélation électron-électron à l'approximation d'ordre 1 et

$$E_1^{(1)} = E_1^{(2)} = \frac{Z^2 \alpha^2 m_0 c^2}{2} = -Z^2 E_H,$$

E_H est l'énergie de l'état fondamentale de l'atome d'hydrogène (H).

A un ordre d'approximation q, l'équation (I - 68) se généralise comme suit :

$$E(1s^2; ^1S) = E_1^{(1)} + E_1^{(2)} + \left(\sum_{p=1}^q \varepsilon_p \right) Z^2 E_H$$

C'est-à-dire :

$$E(1s^2; {}^1S) = -Z^2 E_H - Z^2 \left[1 - \left(\sum_{p=1}^q \varepsilon_p \right) \right] E_H \quad (\text{I} - 69)$$

Introduisons la charge effective notée Z^* et définie par :

$$Z^{*2} = Z^2 \left(1 - \sum_{p=1}^q \varepsilon_p(Z) \right) \quad (\text{I} - 70)$$

Par la suite posons :

$$\left[1 - \beta(1S_0; Z) \right]^2 = \left[1 - \left(\sum_{p=1}^q \varepsilon_p \right) \right]$$

L'équation (I - 68) s'écrit alors :

$$E(1s^2; {}^1S) = -Z^2 Ryd - Z^2 \left[1 - \beta(1S_0; Z) \right]^2 Ryd \quad (\text{I} - 71)$$

Dans cette équation, le second terme du membre de droite correspond à l'énergie de première ionisation. Ce qui permet de généraliser (I - 71) aux cas des états doublement excités de type $(Nl, n'l')^{2S+1}L^\pi$ avec $n = N, N+1, N+2, \dots$:

$$E(Nlnl'; {}^{2S+1}L^\pi) = -\frac{Z^2}{N^2} Ryd - \frac{Z^2}{n^2} \left[1 - \beta(Nlnl'; {}^{2S+1}L^\pi; Z) \right]^2 Ryd \quad (\text{I} - 72)$$

Sous forme condensée on obtient :

$$E(Nlnl'; {}^{2S+1}L^\pi) = -Z^2 \left(-\frac{1}{N^2} + \frac{1}{n^2} \left[1 - \beta(Nlnl'; {}^{2S+1}L^\pi; Z) \right]^2 \right) Ryd \quad (\text{I} - 73)$$

Dans cette équation, N et n désignent respectivement les nombres quantiques principaux de l'électron interne et de l'électron externe de l'hélium et des ions héliumoïdes.

Quand au paramètre β , il correspond au coefficient d'écran par unité de charge nucléaire.

Ce paramètre est défini par la relation :

$$\beta(Nlnl'; {}^{2S+1}L^\pi; Z) = \sum_{k=1}^q f_k \left(\frac{1}{Z} \right)^k \quad (\text{I} - 74)$$

où $f_k = f_k(Nlnl'; {}^{2S+1}L^\pi)$ sont des paramètres à déterminer.

La méthode présentée dans cette section est basée sur la détermination du paramètre β , ainsi l'appelle-t-on : méthode de la constante d'écran par unité de charge nucléaire.

I. 4. 2. Principe de la détermination de la constante d'écran

Dans la méthode de la constante d'écran par unité de charge nucléaire, le paramètre $\beta(Nlnl'; {}^{2S+1}L^{\pi}; Z)$ peut être déterminé en adoptant soit une procédure variationnelle soit une procédure semi-empirique.

La procédure variationnelle emprunte les procédés de calcul des méthodes ab initio existantes. Cette procédure n'apporte pas donc de simplification par rapport à la lourdeur du langage mathématique qui accompagne le calcul des énergies dans les états fondamentaux et excités des systèmes atomiques à deux électrons.

Cependant, cette procédure variationnelle à l'avantage de conduire à des expressions analytiques permettant le calcul direct des énergies des systèmes héliumoides dans les états fondamentaux et excités sans avoir besoin de recourir à un programme informatique comme c'est le cas dans toutes les méthodes de calcul ab initio existantes.

Quand à la procédure semi-empirique, elle apporte de très grandes simplifications dans le calcul des énergies dans les états fondamentaux et excités des systèmes atomiques à deux électrons. Le langage mathématique utilisé est très simple et les formules semi-empiriques déterminées sont très aisées à manipuler.

I. 4. 3. Procédure variationnelle

Comme la méthode des perturbations, la méthode variationnelle est une des techniques de calcul permettant de fournir des solutions approximatives à la résolution de l'équation de Schrödinger appliquée aux systèmes atomiques à deux électrons. Cette méthode est basée sur le principe variationnelle que nous rappelons.

Si E_0 est la plus petite des valeurs propres de l'Hamiltonien \hat{H} , la valeur moyenne $\langle \hat{H} \rangle$ dans un état quelconque $|\psi\rangle$ de l'espace des états des systèmes atomiques est telle que :

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0$$

L'égalité de l'expression (I – 75) se produit lorsque $|\psi\rangle$ est un état propre de \hat{H} avec la valeur propre E_0 .

Dans le cadre de la procédure variationnelle de la méthode de la constante d'écran par unité de charge nucléaire, le ket approché $|\psi\rangle$ correspondant aux fonctions d'onde d'essais de type $\psi(r_1, r_2, \alpha)$, où $\alpha = f(\beta)$ est le paramètre variationnel. On détermine le paramètre β en minimisant la valeur moyenne $\langle \hat{H} \rangle$ de l'énergie totale du système atomique ; soit :

$$\left. \frac{d\langle \hat{H} \rangle}{d\alpha} \right|_{\alpha=\alpha_0} = 0 \quad (\text{I} - 75)$$

La connaissance de $\alpha_0 = f(\beta_0)$ permet alors de déterminer $\beta = \beta_0$ puis d'exprimer l'énergie totale des systèmes héliumoides dans l'état considéré. Par exemple dans l'état fondamental, l'énergie s'exprime par la relation simple $\beta_0(Z) = \frac{0,625}{Z}$ [18].

$$E(1s^2; {}^1S^e) = -Z^2 \left[1 + \left(1 - \frac{0,625}{Z} \right)^2 \right] Ryd \quad (\text{I} - 76)$$

I. 4. 4. Procédure semi-empirique

Dans le cadre de la procédure semi-empirique, la constante d'écran par unité de charge nucléaire $\beta(Nlnl'; {}^{2S+1}L^\pi; Z)$ est exprimée en fonction de paramètres empiriques (I - 74)

$$\beta(Nlnl'; {}^{2S+1}L^\pi; Z) = \sum_{k=1}^q f_k(Nlnl'; {}^{2S+1}L^\pi) \left(\frac{1}{Z} \right)^k \quad (\text{I} - 77)$$

Dans cette expression, les $f_k(Nlnl'; {}^{2S+1}L^\pi)$ sont des paramètres empiriques caractéristiques des effets de corrélation électronique à déterminer à partir des données expérimentales sur l'énergie des systèmes héliumoides ; l'ordre q détermine le degré de précision des calculs. La valeur q=0 est exclue car $\beta(Nlnl'; {}^{2S+1}L^\pi; Z)$ est une fonction de Z.

En développant l'expression (I - 76) on obtient :

$$\beta(Nlnl'; {}^{2S+1}L^\pi; Z) = f_1 \left(\frac{1}{Z} \right)^1 + f_2 \left(\frac{1}{Z} \right)^2 + f_3 \left(\frac{1}{Z} \right)^3 + \dots + f_q \left(\frac{1}{Z} \right)^q \quad (\text{I} - 78)$$

Cette expression montre que la constante $\beta(Nlnl'; {}^{2S+1}L^\pi; Z)$ est une équation linéaire en $\frac{1}{Z}$ à q inconnues. La détermination de cette constante pour un état quantique donné, est analogue à celle des fonctions d'onde corrélées. Rappelons l'expression générale (I – 73) sur laquelle est basé le principe de détermination des paramètres $f_k(Nlnl'; {}^{2S+1}L^\pi)$:

$$E(Nlnl'; {}^{2S+1}L^\pi) = \left\{ -\frac{Z^2}{N^2} - \frac{Z^2}{n^2} \left[1 - \beta(Nlnl'; {}^{2S+1}L^\pi; Z) \right]^2 \right\} Ryd$$

Pour déterminer une expression correcte de $\beta(Nlnl'; {}^{2S+1}L^\pi; Z)$, on fixe l'ordre q à une valeur déterminée ; par exemple 3. Ce qui donne d'après (I – 78) :

$$\beta(Nlnl'; {}^{2S+1}L^\pi; Z) = f_1 \left(\frac{1}{Z} \right)^1 + f_2 \left(\frac{1}{Z} \right)^2 + f_3 \left(\frac{1}{Z} \right)^3 \quad (I - 79)$$

En portant cette expression de $\beta(Nlnl'; {}^{2S+1}L^\pi; Z)$ dans l'expression ci-dessus de l'énergie, on obtient :

$$E(Nlnl'; {}^{2S+1}L^\pi) = \left\{ -\frac{Z^2}{N^2} - \frac{Z^2}{n^2} \left[1 - \frac{f_1}{Z} - \frac{f_2}{Z^2} - \frac{f_3}{Z^3} \right]^2 \right\} Ryd \quad (I - 80)$$

Cette formule conduit alors à un système d'équations à trois inconnues. Pour résoudre ce système, la procédure semi-empirique fait recours aux valeurs expérimentales disponibles de l'énergie $E(Nlnl'; {}^{2S+1}L^\pi)$ pour trois valeurs de numéro atomique Z par exemples, pour $Z=2(\text{He})$, $Z=3(\text{Li}^+)$, et $Z=4(\text{Be}^{++})$. Les valeurs de f_1 , f_2 et f_3 trouvées permettent alors d'explicitier l'expression (I – 79). L'expression ainsi établie est considérée comme acceptable, si elle reproduit avec une très bonne précision les valeurs expérimentales de l'énergie $E(Nlnl'; {}^{2S+1}L^\pi)$ disponibles pour $Z>3$ (ou, si elle donne des résultats en bon accord avec les valeurs théoriques fournies par diverses autres méthodes de calcul si les valeurs expérimentales font défaut). Si la précision n'est pas bonne (une précision de moins de 5% est acceptable généralement), on passe à l'ordre supérieur $q=4$. Ce qui nécessiterait la connaissance de quatre valeurs expérimentales de l'énergie pour la résolution du système d'équations correspondant à quatre inconnues.

Dans la pratique, la variation du paramètre q est limitée par le nombre de résultats expérimentaux disponibles permettant le calcul des paramètres empiriques $f_k(Nnl^1; {}^{2S+1}L^\pi)$. Cependant, dans la méthode du coefficient d'écran par unité de charge nucléaire, la constante $\beta(Nnl^1; {}^{2S+1}L^\pi; Z)$ est généralement déterminée pour $q \leq 2$.

Cette méthode a permis de calculer les énergies de l'état fondamental et des états symétriques doublement excités $(np^2) {}^1P^0$ $n \leq 5$ de l'atome d'hélium et les ions héliumoïdes de charge nucléaire $Z \leq 12$ sans avoir recours à un programme de calcul informatique. Elle a permis également de calculer des énergies totales, des énergies d'interactions coulombienne électron-électron et des énergies d'excitation dans les états de double excitation $(ns^2) {}^1S^e$, $(ns^2) {}^1D^e$, $(Nsnp) {}^1P^0$ de l'hélium et des ions héliumoïdes [18].

I. 6. Méthode de la rotation complexe

La méthode de la rotation complexe ou méthode de dilatation est basée sur le théorème de Balslev et al [19] concernant l'étude du système régi par des interactions coulombiennes. Cette méthode est très utilisée en physique atomique pour la détermination des paramètres des résonances autoionisantes dans les systèmes atomiques à deux électrons [20,21]. L'application de ce théorème dans l'étude des résonances atomiques consiste en une transformation de l'Hamiltonien réel du système $\hat{H}(r)$ en un Hamiltonien complexe $\hat{H}(r, \theta)$.

D'après ce théorème [19], l'Hamiltonien complexe $\hat{H}(r, \theta)$ obtenu après transformation des coordonnées réelles en coordonnées complexes, comprend en plus des états résonants, un spectre continu formé d'une série de raies dans le plan complexe commençant au seuil d'ionisation de l'ion résiduel du système atomique étudié, aussi des états discrets liés qui restent invariant dans la rotation. Cette transformation se traduit par un changement de la variable radiale r en une variable complexe $r \exp(i\theta)$, où θ est un réel positif désignant l'angle de rotation.

Par cette transformation, l'Hamiltonien dans le cas du système à interaction coulombienne s'écrit :

$$\hat{H}(r, \theta) = \hat{T} \exp(-2i\theta) + \hat{V} \exp(-i\theta) \quad (\text{I} - 81)$$

où \hat{T} et \hat{V} désignent respectivement les operateurs de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle.

Dans cette méthode, les paramètres de la résonance, c'est-à-dire la position et la largeur, sont obtenus en résolvant l'équation aux valeurs propres complexes ci-dessous :

$$\langle \psi_{\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{H}(\vec{r}, \theta) - W | \psi_{\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle = 0 \quad (\text{I} - 82)$$

$$\text{où } W = E_r - \frac{1}{2}\Gamma, \quad (\text{I} - 83)$$

représente la valeur propre complexe dont la partie réelle E_r donne la position et la partie imaginaire Γ la largeur de la résonance.

$\psi_{\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est une fonction d'onde d'essais. Elle est souvent une fonction de carré intégrable de type Hylleraas [51,52]:

$$\psi_{\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{k,m,n} C_{kmn} \exp[-\alpha(r_1 + r_2)] r_{12}^n \left[r_1^k r_2^{m+L} Y_{00}^{(1)} Y_{L0}^{(2)} + (-1)^S r_2^k r_1^{m+L} Y_{L0}^{(1)} Y_{00}^{(2)} \right] \quad (\text{I} - 84)$$

$$\text{Où } k+m+n \leq \Omega, \quad (\text{I} - 85)$$

Ω étant un entier positif ;

L étant le moment angulaire total ; pour les termes $L=0, k \geq m$;

α est le paramètre non linéaire et S le spin total du système atomique.

Le choix d'une fonction d'essais de carré sommable pour la description de l'état quasi stationnaire ne se justifie pas à priori, car à l'énergie de résonance, la fonction d'onde contient une composante divergente de la forme :

$$u(r)_{r \rightarrow \infty} \approx e^{ikr} \quad (\text{I} - 86)$$

$$\text{avec } k = |k| e^{-i\beta} \text{ et } \beta = \frac{1}{2} \arg(W) \quad (\text{I} - 87)$$

Le changement de variable $r \rightarrow r e^{i\theta}$ permet de transformer la fonction divergente en une fonction d'onde d'un état lié de la forme :

$$f \approx e^{i|k|r e^{-i(\theta-\beta)}} = e^{i|k|r \cos(\theta-\beta) - |k|r \sin(\theta-\beta)} \quad (\text{I} - 88)$$

Dans cette nouvelle expression, on voit que pour $\theta > \beta$, $(\theta - \beta) < \frac{\pi}{2}$ les oscillations dans la région asymptotique sont amorties par le facteur exponentiel. Dans ces conditions l'état résonant se comporte ainsi comme un état lié.

Pour simuler le terme oscillant contenu dans les fonctions d'onde exactes, il est nécessaire d'utiliser une base suffisamment large de fonctions d'onde de carré sommable pour la fonction d'onde d'essais. Ainsi, les valeurs propres complexes qui doivent simuler la position et la largeur de la résonance, doivent dépendre non seulement de l'angle de rotation θ et du paramètre variationnel non linéaire α , mais aussi de la taille, de la base Ω . Ces valeurs propres complexes doivent donc satisfaire les trois conditions suivantes :

$$\frac{\partial |W|}{\partial \alpha} = 0 ; \quad \frac{\partial |W|}{\partial \theta} = 0 ; \quad \frac{\partial |W|}{\partial \Omega} = 0 \quad (\text{I} - 89)$$

Dans son utilisation pratique, la méthode de la rotation complexe consiste à déterminer les paramètres de la résonance à partir du comportement de la trajectoire de la rotation des valeurs propres. Pour cela trois étapes sont nécessaires :

- 1- On applique la méthode de stabilisation [38] à l'Hamiltonien réel pour la recherche de valeurs propres réelles qui sont stables par rapport à la variation du paramètre non linéaire α .
- 2- On applique la méthode de la rotation complexe ($\theta \neq 0$) aux fonctions d'onde qui sont restés stables par rapport à α . Dans cette zone de stabilisation les trajectoires de rotations, pour différentes valeurs de α se croisent en un point du plan complexe déterminant ainsi la position et la largeur de la résonance.
- 3- Les deux premières étapes sont répétées avec des bases de différentes dimensions pour l'étude de la convergence des résultats.

L'introduction de la méthode de la rotation complexe en physique à permis d'obtenir des résultats complets sur les énergies et les largeurs totales des résonances autoionisantes dans les systèmes atomiques à deux électrons.

I. 7. Autres méthodes théoriques

Au delà de ces dernières méthodes énumérées plus haut, il est important de noter que plusieurs autres méthodes ont été utilisées dans le cadre de l'étude des systèmes à deux électrons. Certains résultats issus de ces méthodes ont été utilisés pour la comparaison avec les résultats que nous avons obtenus.

La méthode des coordonnées hypersphériques décrit les corrélations électroniques en termes de structures nodales des fonctions d'onde des deux électrons [80,81]. Ce caractère nodal des fonctions d'onde permet de mettre en évidence les mouvements radial et angulaire des deux électrons dans les états doublement excités. Pour décrire ces mouvements, la fonction d'onde $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ a été construite en utilisant les coordonnées hypersphériques [82].

L'introduction par Macek [80,81] de l'approximation adiabatique en coordonnées hypersphériques a permis de calculer de façon précise les énergies des états doublement excités dans le cas de l'hélium et les ions héliumoïdes multichargés.

Ces calculs concernent les énergies des états doublement excités $nsn's$ des systèmes héliumoïdes [34] et des calculs sur la dépendance des énergies et des fonctions d'onde de charge nucléaire Z dans les ions héliumoïdes doublement excités [36]. D'autres calculs sur la base de la méthode des coordonnées hypersphériques [82,83] ont permis d'étudier les corrélations électroniques, de classer les supermultiplets, et d'obtenir les énergies des états doublement excités dans les systèmes héliumoïdes.

Dans la théorie variationnelle des perturbations dépendantes du temps, on considère l'évolution en fonction du temps de la fonction d'onde ψ du système atomique initialement à l'état fondamental correspondant à l'Hamiltonien H^+ [14,15].

Sur la base de cette méthode Ray D. et Mukherjee P. K. ont calculé les énergies des états doublement excités $^1S^e$, $^1D^e$ et $^1G^e$ de l'hélium et des ions Li^+ , Be^{2+} et B^{3+} [14].

Un ensemble de base numérique discret, combiné avec la méthode de la rotation complexe, est utilisé par Lindroth [60] pour décrire les états fortement corrélées.

Cette méthode a permis de calculer les énergies et les largeurs des états doublement excités comme : $2s2p\ ^1P^o$, $3s3p\ ^1P^o$ et $4s4p\ ^1P^o$.

Les positions ainsi que les largeurs totales de résonance pour l'auto-détachement sont calculés en utilisant la méthode de la rotation complexe avec des bases de type Sturmian. Les résonances sont classées suivant des nombres quantiques approximatifs avec l'aide de leur structure de Lewis [61].

Des profils de résonances au-dessus des seuils $n = 2$ et $n = 3$ sont calculés avec la méthode de la rotation complexe de Saddle-point [62].

Le formalisme des opérateurs de projection a été développé par Feshbach dans ses travaux sur la théorie unifiée des résonances nucléaires [28].

Selon la théorie de Feshbach, l'équation de Schrödinger $(H - E) | \psi \rangle = 0$ du système atomique " projectile + cible" représentée par la fonction d'onde ψ , est transformée en deux équations couplées à l'aide d'opérateurs de projection P et Q. P est l'opérateur de projection sur les canaux ouverts et Q l'opérateur de projection sur les canaux fermés.

La méthode de Feshbach a été appliquée par Bachau [84] pour la description des résonances dans des systèmes à deux électrons dans une variante connue sous le nom de diagonalisation tronquée. Dans le cadre du formalisme des opérateurs de projection de Feshbach plusieurs résultats ont été obtenus dans l'étude des résonances autoionisantes de l'hélium et des ions héliumoïdes [29, 31, 75, 84]

CHAPITRE II

CALCUL DES ENERGIES DE QUELQUES ETATS SINGULETS ET TRIPLETS
D'ELECTRONS DE MEME VALENCE DOUBLEMENT EXCITE $(nl)^2$ ET $nl n l'$ DE L'ION
NEGATIF D'HYDROGENE ET DE QUELQUES ETATS TRIPLETS D'ELECTRONS DE
MEME VALENCE DOUBLEMENT EXCITES $nl n l'$ DE L'HELIUM ET DES IONS
HELIUMOIDES DE CHARGE NUCLEAIRE $Z \leq 10$

II. 1. Etude théorique

Le calcul de l'énergie de l'état fondamental a été un apport remarquable pour la mécanique quantique dans les années 1925/26. Une méthode de calcul des énergies de l'état fondamental de l'hélium et la partie spatiale associée à la fonction d'onde a été proposée par Hylleraas en 1928 [51].

Un système intéressant de trois particules est l'atome d'hélium qui a un numéro $Z=2$ de charge nucléaire et forme le noyau de l'atome, autour duquel deux électrons se déplacent. Le noyau est environ 7000 fois plus lourd qu'un électron et peut être considéré comme étant au repos. Nous négligeons tous les effets magnétiques et relativistes, de même que le mouvement du noyau atomique.

Comme hamiltonien de la série isoélectronique pour l'atome d'hélium à l'approximation LS, nous utilisons l'expression suivante :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) + \frac{Ze^2}{|\vec{r}_1|} + \frac{Ze^2}{|\vec{r}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (\text{II} - 1)$$

Les vecteurs \vec{r}_1 et \vec{r}_2 dénotent les positions des deux électrons,

m la masse d'un électron,

e la charge élémentaire,

et Z le nombre de charge nucléaire.

Si nous ne considérons aucune interaction entre les électrons, la fonction d'onde de l'état fondamental pour l'atome d'hélium et de sa série isoélectrique peut être déterminée de manière analytique. Il suffit de considérer seulement que chaque électron est situé dans l'état fondamental. Cette fonction d'onde a la forme suivante :

$$\phi_G(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \exp\left(-\frac{Z}{r_0}(r_1 + r_2)\right) \quad (\text{II} - 2)$$

Où $r_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,52917\text{\AA}$ est le rayon Bohr.

Cette estimation peut être améliorée en tenant compte du fait que chaque électron protège l'autre électron de l'interaction noyau-électron. Dans ce cas la charge nucléaire Z dans (II – 2) est remplacée par une charge nucléaire effectif $Z'=Z/\alpha$ qui tiendra compte des interactions :

$$\phi'_G(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \exp\left(-\frac{Z}{\alpha r_0}(r_1 + r_2)\right) \quad (\text{II} - 3)$$

L'expression (II – 3), tient compte de l'effet d'écran, α est un paramètre variationnel. A cause de leur répulsion mutuelle, les électrons ont une probabilité réduite d'être proche ensemble. L'expression de la fonction d'onde est un produit de fonctions d'onde de chaque particule. Cependant, on peut prendre (II – 3) comme le point de départ pour la construction d'une base de fonction, en multipliant par des facteurs appropriés. Les fonctions de base suivantes, obtenues de cette façon, ont été présentées par Hylleraas [51]:

$$\phi_{jkm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (r_1 + r_2)^j (r_1 - r_2)^k |r_1 - r_2|^m \phi'_G(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{II} - 4a)$$

$$\phi_{jkm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (r_1 + r_2)^j (r_1 - r_2)^k |r_1 - r_2|^m \exp\left(-\frac{Z}{\alpha r_0}(r_1 + r_2)\right) \quad (\text{II} - 4b)$$

$$\phi_{jkm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (r_1 + r_2)^j (r_1 - r_2)^k |r_1 - r_2|^m \exp(-\lambda(r_1 + r_2)) \quad (\text{II} - 4c)$$

avec

(j, k, m) sont les paramètres d'Hylleraas, $(j, k, m \geq 0)$, j et k sont des paramètres qui tiennent compte respectivement de la proximité et de l'éloignement des deux électrons du noyau, m est le paramètre qui tient compte de la distance entre les deux électrons ; cet ensemble constitué par les trois paramètres (j, k, m) représente une base d'états

(i.e. configuration) du système à deux électrons,

\vec{r}_1 et \vec{r}_2 correspondent aux positions des deux électrons ;

$$\lambda = \frac{Z}{\alpha r_0} \quad (\text{II} - 5)$$

où Z , α , et r_0 sont respectivement la charge nucléaire, le paramètre variationnel et le rayon de Bohr.

Les fonctions d'onde totales du système à deux électrons dans une base de dimension D dans les états doublement excités sont les combinaisons linéaires des fonctions de base ϕ_{jkm} et s'écrivent de la manière suivante :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{j,k,m} a_{jkm} \phi_{jkm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{II} - 6)$$

Dans les fonctions d'onde de Hylleraas (II - 4a,b,c), la partie angulaire représentant les harmoniques sphériques $Y(\theta, \varphi)$ est déterminée par le cosinus de l'angle θ_{12} entre les directions des rayons vecteurs \vec{r}_1 et \vec{r}_2 repérant respectivement les positions des deux électrons notés dans l'espace (voir figure 1). Cette partie angulaire est contenue dans le terme de corrélation comme le montre l'expression suivante :

$$|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_{12}} \quad (\text{II} - 7)$$

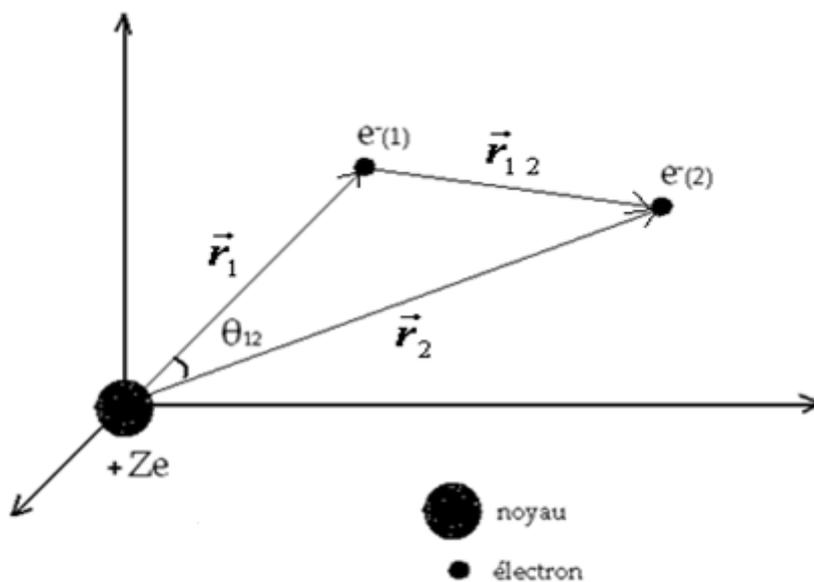


Figure 1 : Angle θ_{12} intervenant dans la partie angulaire de la fonction d'onde de Hylleraas

En pratique, la méthode de calcul de Hylleraas est basée sur le théorème de Hylleraas et Undheim [52] qui est utilisée, non seulement pour trouver une meilleure approximation des énergies, mais aussi évaluer la qualité de l'approximation :

- 1- On effectue le calcul des énergies pour diverses valeurs du paramètre non linéaire α et on cherche l'énergie minimale de ces énergies calculées, qui correspondra à la bonne approximation.
- 2- On trace la courbe $E = f(\alpha)$ pour diverses valeurs de la dimension D et on évalue la qualité de l'approximation de la courbe (voir figure 2). Tant que les fonctions n'exposent aucun plateau et tant que les minimums des fonctions ne convergent pas avec l'augmentation des valeurs de D , on n'a pas encore trouvé de bonne approximation. L'inverse de la déclaration n'est pas malheureusement vrai; cela peut arriver, par exemple, si tous les états de base sont orthogonaux.

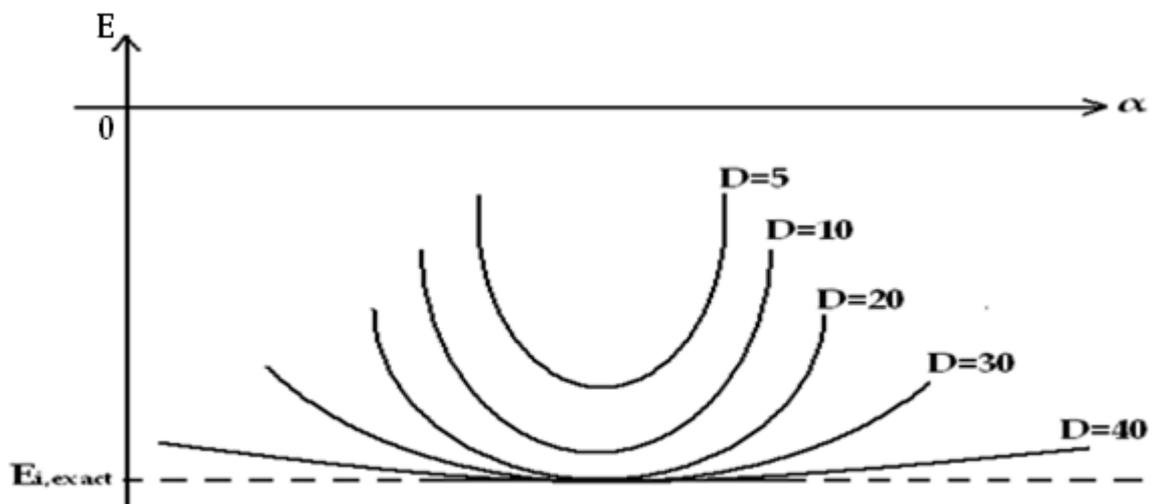


Figure 2: Courbe de variation de l'énergie totale E d'un système atomique à deux électrons en fonction du paramètre variationnel non linéaire α et de la dimension D de l'espace des états.

[52]

La méthode de Hylleraas a été appliquée avec succès par lui-même dans le calcul de l'énergie de l'état fondamental de l'hélium et de sa série isoélectronique. Pour élargir cette application pour le calcul des énergies totales des systèmes atomiques dans les états doublement excités il faut faire appel à de nouvelles fonctions d'onde corrélées $\psi_{jkmnl}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ adaptées à la description de ces états. C'est dans cet optique que, sous la direction du Professeur Ahmadou Wagué, cette méthode de Hylleraas a été appliquée également avec un grand succès au laboratoire Atome Lasers par le Professeur Mamadi Biaye et al. [49,53,54,55]:

Ces fonctions d'onde de formes spéciales sont obtenues par une combinaison des fonctions d'onde radiales hydrogénoïdes $R_{nl}(r_1, r_2)$ incomplètes avec les fonctions d'onde de type Hylleraas (II – 3a,b,c).

$$\psi_{jkmnl}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = R_{nl}(r_1, r_2) \phi_{jkmnl}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{II} - 8)$$

Généralement les fonctions d'onde s'écrivent sous cette forme :

$$\psi_{jkmnl}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = R_{nl}(r_1, r_2) (r_1 + r_2)^j (r_1 - r_2)^k |r_1 - r_2|^m \exp(-\lambda(r_1 + r_2)) \quad (\text{II} - 9)$$

Avec

$$\lambda = \frac{Z}{\alpha n r_0} \quad n \text{ étant le nombre quantique principale} \quad (\text{II} - 10)$$

De nouvelles fonctions d'onde de formes spéciales de type Hylleraas ont été mis au point pour une description générale de la fonction d'onde de Hylleraas de l'état fondamental des systèmes atomiques à deux électrons. Ces nouvelles fonctions d'onde de formes spéciales et de type Hylleraas sont à la base de l'étude des états doublement excités $(nl)^2$ et $nlnl'$ de l'hélium et des ions héliumoïdes de charge nucléaire $Z \leq 12$ [49,53,54,55]:

II. 1. 1. Expressions des fonctions d'onde des états $(nl)^2$ et $nl n l'$.

Les fonctions d'onde ϕ_{jkmnl} des états doublement excités $(nl)^2$ de l'hélium et des ions héliumoïdes se mettent sous cette forme [49,53,54,55]:

$$\phi_{jkmnl}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (2r_1 2r_2)^l \left\langle \sum_{v=0}^{v=n-l-1} \left(n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2 \right)^v \right\rangle (r_1 + r_2)^j (r_1 - r_2)^k \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^m \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle \quad (\text{II} - 11)$$

Et celles des $\phi_{jkmn l l'}$ des états doublement excités $nl n l'$ de l'hélium et des ions héliumoïdes se mettent également sous la forme suivante [49,53,54,55]:

$$\phi_{jkmn l l'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left\langle \left(2r_1 2r_2 \right)^l \sum_{v=0}^{v=n-l-1} \left(n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2 \right)^v + \left(2r_1 2r_2 \right)^{l'} \sum_{v'=0}^{v'=n-l'-1} \left(n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2 \right)^{v'} \right\rangle (r_1 + r_2)^j (r_1 - r_2)^k \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^m \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle \quad (\text{II} - 12)$$

avec

(j, k, m) sont les paramètres d'Hylleraas, $(j, k, m \geq 0)$, j et k sont des paramètres qui tiennent compte respectivement de la proximité et de l'éloignement des deux électrons du noyau, m est le paramètre qui tient compte de la distance entre les deux électrons ; cet ensemble constitué par les trois paramètres (j, k, m) représente une base d'états (i.e. configuration) du système à deux électrons,

\vec{r}_1 et \vec{r}_2 correspondent aux positions des deux électrons ;

n est le nombre quantique principal ;

l et l' sont les moments angulaires orbitaux des deux électrons ;

$$\lambda = \frac{Z}{\alpha n r_0} \quad (\text{II} - 13)$$

où Z , α , et r_0 sont respectivement la charge nucléaire, le paramètre variationnel et le rayon de Bohr.

Les fonctions d'ondes totales du système à deux électrons dans une base de dimension D dans les états doublement excités $(nl)^2$ sont les combinaisons linéaires des fonctions de base ϕ_{jkmnl} et s'écrivent de la manière suivante :

$$\psi_{nl} = \sum_{j,k,m} a_{jkm,nl} \phi_{jkmnl}(\vec{r}_1, \vec{r}_2); \quad (\text{II} - 14)$$

Celles des états doublement excités $nl nl'$ seront sous cette forme :

$$\psi_{nl nl'} = \sum_{j,k,m} a_{jkm,nl nl'} \phi_{jkmnl nl'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2); \quad (\text{II} - 15)$$

$a_{jkm,nl}$ et $a_{jkm,nl nl'}$ sont des coefficients à déterminer

II. 1. 2. Expressions littérales des éléments matriciels et de l'énergie totale des états $(nl)^2$ et $nl nl'$

L'Hamiltonien H peut se décomposer en trois termes permettant de séparer l'énergie cinétique T , l'énergie d'interaction Coulombienne entre le noyau et les deux électrons C et l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux électrons W :

$$H = T + C + W \quad (\text{II} - 16)$$

Avec :

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) \quad (\text{II} - 17)$$

$$C = -\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} \quad (\text{II} - 18)$$

$$W = \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (\text{II} - 19)$$

Pour obtenir les coefficients $a_{jkm,nl}$ et $a_{jkm,nl'}$, il faut résoudre l'équation de Schrödinger dans une base non orthogonale. Cette résolution conduit à l'équation générale aux valeurs propres suivante :

$$\sum_{q,q'} (H_{JKMnl} - EN_{JKMnl}) = 0, \quad (\text{II} - 20)$$

$$\sum_{q,q'} (H_{JKMnl'} - EN_{JKMnl'}) = 0 \quad (\text{II} - 21)$$

où q et q' constituent l'ensemble des paramètres (j, k, m) et (j', k', m') respectivement ;

$$J = j + j' ; \quad K = k + k' ; \quad M = m + m' \quad (\text{II} - 22)$$

E est la valeur propre de l'énergie du système atomique à deux électrons

$N_{JKMnl}, N_{JKMnl'}$ sont les éléments matriciels de la constante de normalisation N

$H_{JKMnl}, H_{JKMnl'}$ sont des éléments matriciels de l'Hamiltonien total H

avec :

$$H_{JKMnl} = T_{jkm,j'k'm',nl} + C_{JKMnl} + W_{JKMnl}, \quad (\text{II} - 23)$$

$$H_{JKMnl'} = T_{jkm,j'k'm',nl'} + C_{JKMnl'} + W_{JKMnl'} \quad (\text{II} - 24)$$

où

$T_{jkm,j'k'm',nl}, T_{jkm,j'k'm',nl'}$ sont les éléments matriciels de l'opérateur d'énergie cinétique des deux électrons.

$C_{JKMnl}, C_{JKMnl'}$ sont les éléments matriciels de l'opérateur de l'énergie d'interaction Coulombienne entre le noyau et les deux électrons.

$W_{JKMnl}, W_{JKMnl'}$ sont les éléments matriciels de l'opérateur d'énergie d'interaction Coulombienne entre les deux électrons.

A titre d'exemple, nous effectuons les calculs des expressions des éléments matriciels de $N_{JKMnl}, N_{JKMnl'}, T_{jkm,j'k'm',nl}, T_{jkm,j'k'm',nl'}, C_{JKMnl}, C_{JKMnl'}, W_{JKMnl}, W_{JKMnl'}$ pour les états doublement excités $2p^2$ et $2s2p$.

Les calculs des autres éléments matriciels pour les autres états se font de la même manière

II. 1. 3. Les éléments matriciels de la constante de normalisation des états $(nl)^2$ et $nl n l'$

Les éléments matriciels N_{JKMnl} de la constante de normalisation des états $(nl)^2$ sont ainsi définis ci-dessous :

$$N_{JKMnl} = \langle \phi_{jkmnl} | \phi_{j'k'm'nl} \rangle \quad (\text{II} - 25a)$$

$$N_{JKMnl} = \iiint dr_1^3 dr_2^3 \phi_{jkmnl}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \times \phi_{jkmnl}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{II} - 25b)$$

$$N_{JKMnl} = \iiint dr_1^3 dr_2^3 (2r_1 2r_2)^{2l} \left\langle \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu \right\rangle^2 \times \\ (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^M \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle \quad (\text{II} - 25c)$$

Les éléments matriciels $N_{JKMnl'}$ de la constante de normalisation des états $nl n l'$ sont ainsi définis :

$$N_{JKMnl'} = \langle \phi_{jkmnl'} | \phi_{j'k'm'nll'} \rangle \quad (\text{II} - 26a)$$

$$N_{JKMnl'} = \iiint dr_1^3 dr_2^3 \phi_{jkmnl'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \times \phi_{jkmnl'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{II} - 26b)$$

$$N_{JKMnl'} = \iiint dr_1^3 dr_2^3 \left\langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n-l'-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \right\rangle^2 \times \\ (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^M \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle \quad (\text{II} - 26c)$$

Cas de l'état $2p^2$

$$N_{JKM21} = \iiint dr_1^3 dr_2^3 (2r_1 2r_2)^{2l} \left\langle \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu \right\rangle^2 \times \\ (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^M \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle \quad (\text{II} - 27)$$

$$n=2 ; l=1 ; \nu=0$$

$$N_{JKM21} = \iiint dr_1^3 dr_2^3 (2r_1 2r_2)^2 (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^M \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle \quad (\text{II} - 28)$$

L'intégrale dépend uniquement de r_1 et r_2 , ainsi que l'angle γ entre r_1 et r_2 .

L'intégrale sur les autres coordonnées angulaires donne $8\pi^2$.

$$\left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^M = (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \gamma)^{\frac{M}{2}} \quad (\text{II} - 29)$$

$$N_{JKM21} = 128\pi^2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{-1}^1 d(\cos \gamma) r_1^4 r_2^4 (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \gamma)^{\frac{M}{2}} \times \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle \quad (\text{II} - 30)$$

Posons $u = \cos \gamma$; $v = r_1 + r_2$; $\omega = r_1 - r_2$

L'intégrale devient :

$$N_{JKM21} = 128\pi^2 \int_0^\infty dv \int_{-v}^v d\omega \int_{-1}^1 du \left(\frac{v+\omega}{2}\right)^4 \left(\frac{v-\omega}{2}\right)^4 v^J \omega^K \left(\frac{v^2 + \omega^2 - u(v^2 - \omega^2)}{2}\right)^{\frac{M}{2}} \times \exp(-2\lambda v) \quad (\text{II} - 31)$$

L'intégrale suivant u concerne uniquement le terme : $\left(\frac{v^2 + \omega^2 - u(v^2 - \omega^2)}{2}\right)^{\frac{M}{2}}$

Posons :

$$I = \int_{-1}^1 \left(\frac{v^2 + \omega^2}{2} + u \frac{v^2 - \omega^2}{2}\right)^{\frac{M}{2}} du \quad (\text{II} - 32)$$

$$\text{Posons } X = \frac{v^2 + \omega^2}{2} \quad Y = \frac{v^2 - \omega^2}{2} \quad (\text{II} - 33)$$

$$I = \int_{-1}^1 (X - Yu)^{\frac{M}{2}} du = -\frac{1}{Y} \int_{-1}^1 -Y(X - Yu)^{\frac{M}{2}} du \quad (\text{II} - 34)$$

$$I = -\frac{1}{Y} \left[\frac{(X - Yu)^{\frac{M}{2} + 1}}{\frac{M}{2} + 1} \right]_{-1}^1 = \frac{2}{M+2} \frac{1}{Y} \left[(X - Yu)^{\frac{M+2}{2}} \right]_{-1}^1 = \frac{2}{M+2} \frac{1}{Y} \left[(X+Y)^{\frac{M+2}{2}} - (X-Y)^{\frac{M+2}{2}} \right] \quad (\text{II} - 35)$$

En remplaçant X et Y par leurs expressions, nous obtenons :

$$I = \frac{2}{M+2} \frac{1}{\frac{v^2 - \omega^2}{2}} \left[\left(\frac{v^2 + \omega^2}{2} + \frac{v^2 - \omega^2}{2}\right)^{\frac{M+2}{2}} - \left(\frac{v^2 + \omega^2}{2} - \frac{v^2 - \omega^2}{2}\right)^{\frac{M+2}{2}} \right] \quad (\text{II} - 36a)$$

$$I = \frac{2}{M+2} \frac{2}{v^2 - \omega^2} \left[(v^2)^{\frac{M+2}{2}} - (\omega^2)^{\frac{M+2}{2}} \right] \quad (\text{II} - 36b)$$

$$I = \frac{4}{(M+2)(v^2 - \omega^2)} (v^{M+2} - \omega^{M+2}) \quad (\text{II} - 36c)$$

$$N_{JKM21} = 2\pi^2 \int_0^\infty dv \int_{-v}^v d\omega \int_{-1}^1 du (v+\omega)^4 (v-\omega)^4 v^J \omega^K \frac{4}{(M+2)(v^2-\omega^2)} (v^{M+2} - \omega^{M+2}) \times$$

$$\exp(-2\lambda v) \quad (\text{II} - 37\text{a})$$

$$N_{JKM21} = \frac{2\pi^2}{M+2} \int_0^\infty dv \int_{-v}^v d\omega (v^2 - \omega^2)^3 v^J \omega^K (v^{M+2} - \omega^{M+2}) \exp(-2\lambda v) \quad (\text{II} - 37\text{b})$$

L'intégrale suivant ω nous donne :

$$N_{JKM21} = \frac{2\pi^2}{M+2} \int_0^\infty dv \int_{-v}^v (v^{J+M+8} \omega^K - v^{J+6} \omega^{K+M+2} + v^{J+M+4} \omega^{K+4} - v^{J+2} \omega^{K+M+6}$$

$$- 2v^{J+M+6} \omega^{K+2} + 2v^{J+4} \omega^{K+M+4} - v^{J+M+6} \omega^{K+2} + v^{J+4} \omega^{K+M+4} + v^J \omega^{K+M+8}$$

$$- v^{J+M+2} \omega^{K+6} + 2v^{J+M+4} \omega^{K+4} - 2v^{J+2} \omega^{K+M+6}) d\omega \exp(-2\lambda v) \quad (\text{II} - 38\text{a})$$

$$N_{JKM21} = \frac{2\pi^2}{M+2} \int_0^\infty dv \left(\frac{1}{K+1} - \frac{3}{K+3} + \frac{3}{K+5} - \frac{1}{K+7} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{3}{K+M+5}$$

$$- \frac{3}{K+M+7} + \frac{1}{K+M+9} \right) v^{J+K+M+9} \exp(-2\lambda v) \quad (\text{II} - 38\text{b})$$

L'intégrale suivant v nous donne : Avec : $\int_0^{+\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$ (II - 39)

$$N_{JKM21} = \frac{2\pi^2}{M+2} \left(\frac{1}{K+1} - \frac{3}{K+3} + \frac{3}{K+5} - \frac{1}{K+7} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{3}{K+M+5}$$

$$- \frac{3}{K+M+7} + \frac{1}{K+M+9} \right) (J+K+M+9)! \left(\frac{1}{2\lambda} \right)^{J+K+M+10} \quad (\text{II} - 40\text{a})$$

Pour $K = 0, 2, 4, 6, \dots$

$$N_{JKM21} = 0 \text{ pour } K = 1, 3, 5, 7, \dots \quad (\text{II} - 40\text{b})$$

Cas de l'état 2s2p

$$N_{JKM201} = \iiint dr_1^3 dr_2^3 \left\langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n-l'-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \right\rangle^2 \times$$

$$(r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^M \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle \quad (\text{II} - 41)$$

$$n = 2 ; l = 0 ; l' = 1 ; \nu = 0$$

$$N_{JKM201} = \iiint dr_1^3 dr_2^3 \left[1 + n^2 r_0^2 \lambda^2 (2r_1 2r_2) + (2r_1 2r_2) \right]^2 (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^M \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle$$

$$\quad (\text{II} - 42)$$

L'intégrale dépend uniquement de r_1 et r_2 , ainsi que l'angle γ entre r_1 et r_2 .

L'intégrale sur les autres coordonnées angulaires donne $8\pi^2$.

$$|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^M = (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \gamma)^{\frac{M}{2}}$$

$$N_{JKM201} = 8\pi^2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{-1}^1 d(\cos \gamma) r_1^2 r_2^2 [1 + n^2 r_0^2 \lambda^2 (2r_1 2r_2) + (2r_1 2r_2)]^2 (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K$$

$$(r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \gamma)^{\frac{M}{2}} \times \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle \quad (\text{II} - 43)$$

Posons $u = \cos \gamma$; $v = r_1 + r_2$; $\omega = r_1 - r_2$

L'intégrale devient :

$$N_{JKM201} = \frac{1}{2} \pi^2 \int_0^\infty dv \int_{-v}^v d\omega \int_{-1}^1 du (v^2 - \omega^2)^2 [1 + (v^2 - \omega^2)(1 + n^2 r_0^2 \lambda^2)]^2 v^J \omega^K$$

$$\left(\frac{v^2 + \omega^2 - u(v^2 - \omega^2)}{2} \right)^{\frac{M}{2}} \times \exp(-2\lambda v) \quad (\text{II} - 44)$$

L'intégrale suivant u concerne uniquement le terme : $\left(\frac{v^2 + \omega^2 - u(v^2 - \omega^2)}{2} \right)^{\frac{M}{2}}$

$$N_{JKM201} = \frac{2\pi^2}{M+2} \int_0^\infty dv \int_{-v}^v d\omega (v^2 - \omega^2) v^J \omega^K (v^{M+2} - \omega^{M+2}) \exp(-2\lambda v) \quad (\text{II} - 45)$$

L'intégrale suivant ω puis suivant v nous donne :

$$\begin{aligned} N_{JKM201} = & \frac{2\pi^2}{M+2} \left(\frac{1}{K+1} - \frac{1}{K+3} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{1}{K+M+5} \right) (J+K+M+5)! \left(\frac{1}{2\lambda} \right)^{J+K+M+6} \\ & + \frac{4\pi^2}{M+2} (1+n^2 r_0^2 \lambda^2) \left(\frac{1}{K+1} - \frac{2}{K+3} + \frac{1}{K+5} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{2}{K+M+5} \right. \\ & \left. - \frac{1}{K+M+7} \right) (J+K+M+7)! \left(\frac{1}{2\lambda} \right)^{J+K+M+8} \\ & + \frac{2\pi^2}{M+2} (1+n^2 r_0^2 \lambda^2)^2 \left(\frac{1}{K+1} - \frac{3}{K+3} + \frac{3}{K+5} - \frac{1}{K+7} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{3}{K+M+5} \right. \\ & \left. - \frac{3}{K+M+7} + \frac{1}{K+M+9} \right) (J+K+M+9)! \left(\frac{1}{2\lambda} \right)^{J+K+M+10} \end{aligned} \quad (\text{II} - 46a)$$

Pour $K = 0, 2, 4, 6, \dots$

$$N_{JKM201} = 0 \text{ pour } K = 1, 3, 5, 7, \dots \quad (\text{II} - 46b)$$

II. 1. 4. Les éléments matriciels de l'opérateur de l'énergie cinétique des deux électrons des états $(nl)^2$ et $nlnl'$.

Les éléments matriciels $T_{jkm,j'k'm',nl}$ de l'opérateur de l'énergie cinétique des deux électrons pour les états $(nl)^2$ sont donnés par les expressions ci-dessous :

$$T_{jkm,j'k'm',nl} = \langle \phi_{jkmnl} | -\frac{\hbar}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) | \phi_{jkmnl} \rangle \quad (\text{II} - 47a)$$

$$T_{jkm,j'k'm',nl} = -\frac{\hbar}{2m} \left[\iiint dr_1^3 dr_2^3 \langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu \rangle (r_1 + r_2)^j (r_1 - r_2)^k \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^m \right. \\ \left. \exp\langle -\lambda(r_1 + r_2) \rangle (\Delta_1 + \Delta_2) \langle (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu \rangle (r_1 + r_2)^{j'} (r_1 - r_2)^{k'} \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^{m'} \times \right. \\ \left. \exp\langle -\lambda(r_1 + r_2) \rangle \right] \quad (\text{II} - 47b)$$

On peut écrire $T_{jkm,j'k'm',nl}$ e sous la forme générale suivante :

$$T_{jkm,j'k'm',nl} = T'_{jkm,j'k'm',nl} + T''_{jkm,j'k'm',nl} \quad (\text{II} - 48)$$

$$T'_{jkm,j'k'm',nl} = -\frac{\hbar}{2m} \left[\iiint dr_1^3 dr_2^3 (2r_1 2r_2)^{2l} \langle \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu \rangle^2 \times \right. \\ \left. (r_1 + r_2)^j (r_1 - r_2)^k \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^m \exp\langle -\lambda(r_1 + r_2) \rangle (\Delta_1 + \Delta_2) (r_1 + r_2)^{j'} (r_1 - r_2)^{k'} \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^{m'} \times \right. \\ \left. \exp\langle -\lambda(r_1 + r_2) \rangle \right] \quad (\text{II} - 49)$$

$$T''_{jkm,j'k'm',nl} = -\frac{\hbar}{2m} \left[\iiint dr_1^3 dr_2^3 (r_1 + r_2)^{j+j'} (r_1 - r_2)^{k+k'} \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^{m+m'} \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle \times \right. \\ \left. (2r_1 2r_2)^l \langle \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu \rangle (\Delta_1 + \Delta_2) (2r_1 2r_2)^{l'} \langle \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu \rangle \right] \quad (\text{II} - 50)$$

Les éléments matriciels $T_{jkm,j'k'm',nll'}$ de l'opérateur de l'énergie cinétique des deux électrons pour les états $nlnl'$ sont donnés par les expressions ci-dessous :

$$T_{jkm,j'k'm',nll'} = \langle \phi_{jkmnll'} | -\frac{\hbar}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) | \phi_{jkmnll'} \rangle \quad (\text{II} - 51)$$

$$\begin{aligned}
T_{jkm,j'k'm'nl'} = & -\frac{\hbar}{2m} \left[\iiint dr_1^3 dr_2^3 \langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \times \right. \\
& \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n-l'-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \rangle (r_1 + r_2)^j (r_1 - r_2)^k \left| \bar{r}_1 - \bar{r}_2 \right|^m \exp\langle -\lambda(r_1 + r_2) \rangle (\Delta_1 + \Delta_2) \langle (2r_1 2r_2)^l \times \\
& \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n-l'-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \rangle (r_1 + r_2)^{j'} (r_1 - r_2)^{k'} \left| \bar{r}_1 - \bar{r}_2 \right|^{m'} \times \\
& \left. \exp\langle -\lambda(r_1 + r_2) \rangle \right] \quad (\text{II} - 52)
\end{aligned}$$

On peut écrire $T_{jkm,j'k'm'nl'}$ sous la forme générale suivante :

$$T_{jkm,j'k'm'nl'} = T'_{jkm,j'k'm'nl'} + T''_{jkm,j'k'm'nl'} \quad (\text{II} - 53)$$

$$\begin{aligned}
T'_{jkm,j'k'm'nl'} = & -\frac{\hbar}{2m} \left[\iiint dr_1^3 dr_2^3 \langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + \right. \\
& (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n-l'-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \rangle^2 (r_1 + r_2)^j (r_1 - r_2)^k \left| \bar{r}_1 - \bar{r}_2 \right|^m \exp\langle -\lambda(r_1 + r_2) \rangle (\Delta_1 + \Delta_2) \times \\
& \left. (r_1 + r_2)^{j'} (r_1 - r_2)^{k'} \left| \bar{r}_1 - \bar{r}_2 \right|^{m'} \exp\langle -\lambda(r_1 + r_2) \rangle \right] \quad (\text{II} - 54)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T''_{jkm,j'k'm'nl'} = & -\frac{\hbar}{2m} \left[\iiint dr_1^3 dr_2^3 (r_1 + r_2)^{j+j'} (r_1 - r_2)^{k+k'} \left| \bar{r}_1 - \bar{r}_2 \right|^{m+m'} \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle \times \right. \\
& \langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n-l'-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \rangle (\Delta_1 + \Delta_2) \times \\
& \left. \langle (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n-l'-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \rangle \right] \quad (\text{II} - 55)
\end{aligned}$$

II. 1. 5. Les éléments matriciels de l'opérateur de l'énergie d'interaction coulombienne entre le noyau et les deux électrons des états (nl)² et nlnl'.

Les éléments matriciels C_{JKMnl} de l'opérateur de l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux électrons des états (nl)² sont définis ci-dessous :

$$C_{JKMnl} = \langle \phi_{jkmnl} | C | \phi_{j'k'm'nl} \rangle \quad (\text{II} - 56a)$$

$$C_{JKMnl} = \langle \phi_{jkmnl} | -Ze^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) | \phi_{j'k'm'nl} \rangle \quad (\text{II} - 56b)$$

$$C_{JKMnl} = -Ze^2 \iiint dr_1^3 dr_2^3 (2r_1 2r_2)^{2l} \left\langle \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu \right\rangle^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) (r_1 + r_2)^{j+j'} (r_1 - r_2)^{k+k'} |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{m+m'} \times \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle \quad (\text{II} - 56c)$$

$$C_{JKMnl} = -Ze^2 \iiint dr_1^3 dr_2^3 (2r_1 2r_2)^{2l} \left\langle \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu \right\rangle^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^M \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle \quad (\text{II} - 56d)$$

Les éléments matriciels $C_{JKMnll'}$ de l'opérateur de l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux électrons des états nlnl' sont définis ci-dessous :

$$C_{JKMnll'} = \langle \phi_{jkmnll'} | C | \phi_{j'k'm'nll'} \rangle \quad (\text{II} - 57a)$$

$$C_{JKMnll'} = \langle \phi_{jkmnll'} | -Ze^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) | \phi_{j'k'm'nll'} \rangle \quad (\text{II} - 57b)$$

$$C_{JKMnll'} = -Ze^2 \iiint dr_1^3 dr_2^3 \left\langle (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l'-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n-l'-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \right\rangle^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) (r_1 + r_2)^{j+j'} (r_1 - r_2)^{k+k'} |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{m+m'} \times \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle \quad (\text{II} - 57c)$$

$$C_{JKMnll'} = -Ze^2 \iiint dr_1^3 dr_2^3 \left\langle (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l'-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n-l'-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \right\rangle^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^M \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle \quad (\text{II} - 57d)$$

Cas de l'état $2p^2$

$$n=2 ; l=1 ; \nu=0$$

$$C_{JKM21} = -Ze^2 \iiint dr_1^3 dr_2^3 (2r_1 r_2)^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^M \times \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle$$

(II - 58a)

$$C_{JKM21} = -128\pi^2 Ze^2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{-1}^1 d(\cos \gamma)_1 (r_1^2 r_2^2)^2 \left(\frac{r_1 + r_2}{r_1 r_2} \right) (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K \times$$

$$(r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \gamma)^{\frac{M}{2}} \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle$$

(II - 58b)

$$C_{JKM21} = -128\pi^2 Ze^2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{-1}^1 d(\cos \gamma)_1 (r_1 r_2)^3 (r_1 + r_2)^{J+1} (r_1 - r_2)^K (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \gamma)^{\frac{M}{2}} \times$$

$$\exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle$$

(II - 58c)

$$\text{Posons } u = \cos \gamma ; \nu = r_1 + r_2 ; \omega = r_1 - r_2$$

(II - 59)

L'intégrale devient :

$$C_{JKM21} = -128\pi^2 Ze^2 \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^{\nu} d\omega \int_{-1}^1 du \left(\frac{\nu^2 - \omega^2}{4} \right)^3 \nu^{J+1} \omega^K \left(\frac{\nu^2 + \omega^2 - u(\nu^2 - \omega^2)}{2} \right)^{\frac{M}{2}} \exp(-2\lambda\nu)$$

(II - 60)

L'intégrale suivant u nous donne :

$$C_{JKM21} = -8\pi^2 Ze^2 \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^{\nu} d\omega (\nu^2 - \omega^2)^3 \nu^{J+1} \omega^K \frac{1}{(M+2)(\nu^2 - \omega^2)} (\nu^{M+2} - \omega^{M+2}) \exp(-2\lambda\nu)$$

(II - 61a)

$$C_{JKM21} = -\frac{8\pi^2 Ze^2}{M+2} \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^{\nu} d\omega (\nu^2 - \omega^2)^2 \nu^{J+1} \omega^K (\nu^{M+2} - \omega^{M+2}) \exp(-2\lambda\nu)$$

(II - 61b)

$$C_{JKM21} = -\frac{8\pi^2 Ze^2}{M+2} \int_0^\infty d\nu$$

$$\int_{-\nu}^{\nu} (\nu^{J+M+7} \omega^K - \nu^{J+5} \omega^{K+M+2} + \nu^{J+M+3} \omega^{K+4} - \nu^{J+1} \omega^{K+M+6} - 2\nu^{J+M+5} \omega^{K+2} + 2\nu^{J+3} \omega^{K+M+4}) d\omega$$

(II - 61c)

L'intégrale suivant ω nous donne :

$$C_{JKM21} = -\frac{8\pi^2 Z e^2}{M+2} \int_0^\infty dv \left(\frac{1}{K+1} - \frac{2}{K+3} + \frac{1}{K+5} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{2}{K+M+5} - \frac{1}{K+M+7} \right) v^{J+K+M+7} \quad (\text{II} - 61d)$$

L'intégrale suivant ν nous donne :

$$C_{JKM21} = -\frac{8\pi^2 Z e^2}{M+2} \left(\frac{1}{K+1} - \frac{2}{K+3} + \frac{1}{K+5} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{2}{K+M+5} - \frac{1}{K+M+7} \right) \times \\ (J+K+M+8)! \left(\frac{1}{2\lambda} \right)^{J+K+M+9} \quad (\text{II} - 62a)$$

Pour $K = 0, 2, 4, 6, \dots$

$$C_{JKM21} = 0 \text{ pour } K = 1, 3, 5, 7, \dots \quad (\text{II} - 62b)$$

Cas de l'état 2s2p

$$n=2 ; l=0 ; l'=1 ; \nu=0$$

$$C_{JKM201} = -8\pi^2 Z e^2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{-1}^1 d(\cos \gamma)_1 (r_1^2 r_2^2)^2 \left[1 + (1 + n^2 r_0^2 \lambda^2) (2r_1 2r_2) \right]^2 \left(\frac{r_1 + r_2}{r_1 r_2} \right) (r_1 + r_2)^J \\ (r_1 - r_2)^K \times (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \gamma)^{\frac{M}{2}} \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle \quad (\text{II} - 63)$$

Posons $u = \cos \gamma$; $\nu = r_1 + r_2$; $\omega = r_1 - r_2$

L'intégrale devient :

$$C_{JKM201} = -8\pi^2 Z e^2 \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^\nu d\omega \int_{-1}^1 du (\nu^2 - \omega^2) \left[1 + (1 + n^2 r_0^2 \lambda^2) (\nu^2 - \omega^2) \right]^2 \nu^{J+1} \omega^K \\ \left(\frac{\nu^2 + \omega^2 - u(\nu^2 - \omega^2)}{2} \right)^{\frac{M}{2}} \exp(-2\lambda\nu) \quad (\text{II} - 64)$$

L'intégrale suivant u nous donne :

$$C_{JKM201} = -\frac{8\pi^2 Ze^2}{M+2} \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^\nu d\omega \left[1 + (1 + n^2 r_0^2 \lambda^2)(\nu^2 - \omega^2) \right]^2 \nu^{J+1} \omega^K (\nu^{M+2} - \omega^{M+2}) \exp(-2\lambda\nu) \quad (\text{II} - 65)$$

L'intégrale suivant ω puis sur ν nous donne :

$$\begin{aligned} C_{JKM201} = & -\frac{8\pi^2 Ze^2}{M+2} \left(\frac{1}{K+1} - \frac{1}{K+M+3} \right) \times (J+K+M+4)! \left(\frac{1}{2\lambda} \right)^{J+K+M+5} \\ & - \frac{16\pi^2 Ze^2}{M+2} (1+n^2 r_0^2 \lambda^2) \left(\frac{1}{K+1} - \frac{1}{K+3} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{1}{K+M+5} \right) \times (J+K+M+6)! \left(\frac{1}{2\lambda} \right)^{J+K+M+7} \\ & - \frac{8\pi^2 Ze^2}{M+2} (1+n^2 r_0^2 \lambda^2)^2 \left(\frac{1}{K+1} - \frac{2}{K+3} + \frac{1}{K+5} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{2}{K+M+5} - \frac{1}{K+M+7} \right) \times \\ & (J+K+M+8)! \left(\frac{1}{2\lambda} \right)^{J+K+M+9} \end{aligned} \quad (\text{II} - 66a)$$

Pour $K = 0, 2, 4, 6, \dots$

$$C_{JKM201} = 0 \text{ pour } K = 1, 3, 5, 7, \dots \quad (\text{II} - 66b)$$

II. 1. 6. Les éléments matriciels de l'opérateur de l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux électrons des états $(nl)^2$ et $nlnl'$.

Les éléments matriciels W_{JKMnl} de l'opérateur de l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux électrons des états $(nl)^2$ sont définis ci-dessous :

$$W_{JKMnl} = \langle \phi_{jkmnl} | W | \phi_{j'k'm'nl} \rangle \quad (\text{II} - 67a)$$

$$W_{JKMnl} = \langle \phi_{jkmnl} | \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \phi_{j'k'm'nl} \rangle \quad (\text{II} - 67b)$$

$$W_{JKMnl} = e^2 \iiint d\vec{r}_1^3 d\vec{r}_2^3 \phi_{jkmnl}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left(\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \phi_{j'k'm'nl}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{II} - 67c)$$

$$\begin{aligned} W_{JKMnl} = & e^2 \iiint d\vec{r}_1^3 d\vec{r}_2^3 (2r_1 2r_2)^{2l} \left\langle \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu \right\rangle^2 \\ & \times (r_1 + r_2)^{j+j'} (r_1 - r_2)^{k+k'} |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{m+m'} |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-1} \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle \end{aligned} \quad (\text{II} - 67d)$$

$$W_{JKMnl} = e^2 \iiint dr_1^3 dr_2^3 (2r_1 2r_2)^{2l} \left\langle \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu \right\rangle^2 \times (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^{M-1} \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle \quad (\text{II} - 67\text{e})$$

$$W_{JKMnl} = e^2 N_{JKM-1nl} \quad (\text{II} - 67\text{f})$$

Les éléments matriciels W_{JKMnl} de l'opérateur de l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux électrons des états nl et $n'l'$ sont définis ci-dessous :

$$W_{JKMnl} = \langle \phi_{jkmnl} | W | \phi_{j'k'm'nll'} \rangle \quad (\text{II} - 68\text{a})$$

$$W_{JKMnl} = \langle \phi_{jkmnl} | \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \phi_{j'k'm'nll'} \rangle \quad (\text{II} - 68\text{b})$$

$$W_{JKMnl} = e^2 \iiint dr_1^3 dr_2^3 \phi_{jkmnl}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left(\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \phi_{j'k'm'nll'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{II} - 68\text{c})$$

$$W_{JKMnl} = e^2 \iiint dr_1^3 dr_2^3 \left\langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n-l'-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \right\rangle^2 \times (r_1 + r_2)^{j+j'} (r_1 - r_2)^{k+k'} \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^{m+m'} \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^{-1} \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle \quad (\text{II} - 68\text{d})$$

$$W_{JKMnl} = e^2 \iiint dr_1^3 dr_2^3 \left\langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n-l'-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \right\rangle^2 \times (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^{M-1} \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle \quad (\text{II} - 68\text{e})$$

$$W_{JKMnl} = e^2 N_{JKM-1nl} \quad (\text{II} - 68\text{f})$$

II. 2. Résultats et discussions

Dans cette partie, nous présentons les résultats de notre étude sur les calculs des énergies des états singulets et triplets $(nl)^2$ et $nl n l'$ de l'ion négatif d'hydrogène ainsi que les résultats sur les calculs des énergies des états triplets $nl n l'$ de l'hélium et des ions hydrogénoïdes de charge nucléaire $Z \leq 10$.

II. 2. 1. Cas de quelque états singulets et triplets $(nl)^2$ et $nl n l'$ de l'ion négatif d'hydrogène

Nous présentons et comparons dans les tableaux I, II et III les résultats de nos calculs avec les résultats théoriques disponibles dans la littérature. Nos résultats ont été comparés pour les états $3s3p \ ^1P^0$ et $4s4p \ ^1P^0$ avec ceux de Ho [56], pour les états $4d^2 \ ^1G^e$ et $4d^2 \ ^3G^e$ avec ceux de Ho [57], pour les états $2p^2 \ ^1D^e$ et $3p^2 \ ^1D^o$ avec ceux de Ho et Bhatia [58], pour les états $^1S^e, \ ^1,3P^o, \ ^1,3D^e, \ ^1,3F^o$ et $^1,3G^e$ avec ceux Ho and Callaway [26,59] qui ont tous utilisé la méthode de la rotation complexe; nos résultats ont été comparés pour les états $2s2p \ ^1P^o, \ 3s3p \ ^1P^o$ et $4s4p \ ^1P^o$ avec ceux de Lindroth [60] qui a utilisé les bases numériques discrètes combinées à la méthode de la rotation complexe; nos résultats ont fait l'objet de comparaison, pour les états $^1S^e, \ ^1P^o, \ ^1D^e, \ ^1,3F^o$ et $^1G^e$ avec ceux de Burgers et Lindroth[61] qui ont utilisé la méthode de la rotation complexe avec des bases de type Sturmian; les comparaisons ont été faites, pour les états $2s2p \ ^1P^o$ et $3s3p \ ^1P^o$ avec ceux de Kuan et al. [62] qui ont utilisé la méthode de saddle-point; les comparaisons ont été également faites, pour les états $2s2p \ ^1P^o, \ 3s3p \ ^1P^o$ et $4s4p \ ^1P^o$ avec ceux de Sadeghpour et al. [63] qui ont utilisé la méthode des coordonnées hypersphériques; les comparaisons sont faites aussi, pour les états $2s2p \ ^1P^o, \ 3s3p \ ^1P^o$ et $4s4p \ ^1P^o$ avec ceux de Tang et al. [64] qui ont utilisé la méthode du close coupling en coordonnées hypersphériques.

Nous avons aussi comparé nos résultats dans le tableau IV avec les valeurs expérimentales de MacArtur et al. [65] pour l'état $2s2p \ ^1P^o$, Hamm et al. [66] pour $3s3p \ ^1P^o$, Cohen et al. [67] pour l'état $3s3p \ ^1P^o$, Halka et al.[68] pour les états $3s3p \ ^1P^o$ et $4s4p \ ^1P^o$, Rislove et al.[69] pour l'état $2p^2 \ ^1D^e$.

Tableau I : Comparaison des valeurs des énergies des états doublement excités 1^1S^e et $1,3P^0$ de l'ion négatif d'hydrogène avec d'autres résultats. Les valeurs des énergies E sont en eV.

Etats	Present résultats -E	Bürgers and Lindroth (2000) -E	Sadeghpour and al (1992) -E	Ho (1992) -E	Lindroth (1995) -E	Tang and al (1994) -E	Kuan and al (1999) -E	Ho and Callaway (1983) -E	Ho and Callaway (1986) -E
$2s^2 1S^e$	3.931916	4.048409							
$3s^2 1S^e$	1.568342	1.877744							
$4s^2 1S^e$	0.882230	1.078538							1.078591
$2s2p 1P^0$	3.523834	3.384922	3.427149		3.429996	3.428401	3.428099		
$3s3p 1P^0$	1.552218		1.600953	1.706610	1.706971	1.706699	1.706608		
$4s4p 1P^0$	0.881980		1.011719	1.011704	1.011719	1.011447			1.011311
$3s3p 3P^0$	1.426715							1.707787	
$4s4p 3P^0$	0.805238							1.012944	

Tableau II : Comparaison des valeurs des énergies des états doublement excités $1,3D^e$ de l'ion négatif d'hydrogène avec d'autres résultats. Les valeurs des énergies E sont en eV.

Etas	Nos résultats -E	Bürgers and Lindroth (2000) -E	Ho and Bhatia (1990) -E	Ho and Callaway (1983) -E
$2p^2 1D^e$	3.431428	3.480881	3.481426	
$3p^2 1D^e$	1.552082	1.794591	1.794591	1.794591
$3s3d 1D^e$	1.548032			1.617173
$4p^2 1D^e$	0.882229			1.054101
$4s4d 1D^e$	0.881976			0.993760
$4s4d 3D^e$	0.805236			0.939473

Pour comparer nos résultats avec d'autres valeurs théoriques, nous utilisons les conversions suivantes : $1 \text{ a.u.} = 27.221396 \text{ eV} = 2\text{Ry}$.

Pour comparer nos résultats avec les valeurs expérimentales, nous utilisons l'énergie de l'état fondamental de H : $E = -0.527731 \text{ a.u.}$ [70].

Le tableau I contient les résultats des calculs des énergies qui sont comparées avec celles calculées par Bürgers et Lindroth, Sadeghpour et al, Ho, Lindroth, Tang et al., Kuan et al., Ho et Callaway. De manière générale, nous avons noté une concordance satisfaisante de nos calculs avec ceux des autres auteurs que nous venons de citer. Cependant on note une légère différence entre nos calculs et ceux de Bürgers et Lindroth pour l'état $3s^2 \ ^1S^e$, et Ho et Callaway pour l'état $3s3p \ ^3P^o$.

Dans le tableau II, nous comparons nos résultats avec ceux de Bürgers et Lindroth, Ho et Bhatia, Ho et Callaway. Généralement nous notons un accord satisfaisant entre nos résultats avec ceux des autres auteurs. Pour les états $3p^2 \ ^1D^e$, $3p^2 \ ^3D^e$ et $4p^2 \ ^3D^e$, nous notons un léger désaccord entre nos résultats et ceux des autres auteurs.

Dans le tableau III nous comparons nos résultats avec ceux de Ho, Ivanov et Ho, Bürgers et Lindroth, Ho et Callaway. Généralement, nous notons un bon accord entre nos résultats et ceux des autres auteurs.

Nous pouvons aussi noter pour les états $3p3d \ ^3F^o$, $4p4d \ ^3F^o$ et $4s4f \ ^3F^o$ un léger désaccord entre nos résultats et ceux de Bürgers et Lindroth, Ho et Callaway.

Les désaccords notés entre nos résultats et ceux des autres calculs peuvent être expliqués par le fait que nous avons négligés dans nos calculs the Feschbach shifts. Ces désaccords peuvent être expliqués aussi par le choix de la partie angulaire de la fonction d'onde utilisée pour la description des états doublement excités de l'ion hydrogène négatif.

Tableau III : Comparaison des valeurs des énergies des états doublement excités $1,3F^0$ et $1,3G^e$ de l'ion négatif d'hydrogène avec d'autres résultats. Les valeurs des énergies E sont en eV.

Etats	Nos résultats -E	Ivanov and Ho (2001) -E	Ho (1989) -E	Bürgers and Lindroth (2000) -E	Ho and Callaway (1983) -E
3p3d $1F^0$	1.546506			1.500436	
3d ² $1G^e$	1.541502	1.530514			
4p4d $1F^0$	0.880601				0.887771
4s4f $1F^0$	0.881604				0.955800
4d ² $1G^e$	0.882219	0.990036	0.989814		0.989814
4p4f $1G^e$	0.881605	0.840777		0.841376	
3p3d $3F^0$	1.421852			1.508599	1.673773
4p4d $3F^0$	0.805096				0.959746
4s4f $3F^0$	0.805098				1.028590

Tableau IV : Comparaison des valeurs des énergies des états doublement excités $1P^0$ et $1D^e$ de l'ion négatif d'hydrogène avec d'autres résultats expérimentaux. Les valeurs des énergies E sont en eV, elles sont mesurées par rapport à l'état fondamental de H^-

Etats	Nos résultats E	Mac Arthur and al (1985) E	Hamm and al (1979) E	Cohen and al (1987) E	Halka and al (1991) E	Rislove and al (1998) E
2s2p $1P^0$	10.828	10.926				
3s3p $1P^0$	12.800		12.650	12.650	12.652	
4s4p $1P^0$	13.470				13.338	
2p ² $1D^e$	10.928					10.873

Dans le tableau IV, la comparaison est faite entre nos calculs et les valeurs expérimentales de MacArtur et al., Hamm et al., Cohen et al., Halka et al., Rislove et al pour les états $2s2p\ ^1P^o$, $3s3p\ ^1P^o$, $4s4p\ ^1P^o$ et $2p^2\ ^1D^e$. Nous trouvons un bon accord entre nos calculs et les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature. Pour les états $2s2p\ ^1P^o$ et $4s4p\ ^1P^o$, la concordance entre nos calculs et les deux résultats expérimentaux de MacArtur et al, Halka et al est le même. Nous notons aussi la même concordance pour l'état $3s3p\ ^1P^o$ entre nos calculs et les trois résultats expérimentaux de Hamm et al., Cohen et al., Halka et al.

En résumé, nous avons calculé les énergies des états singulets et triplets doublement excités de l'ion hydrogène négatif en utilisant les fonctions d'ondes de formes spéciales de type Hylleraas. Les calculs ont été faits à l'aide de la méthode variationnelle combinée à la théorie de l'interaction des configurations avec un Hamiltonien réel. Nous notons généralement, un accord satisfaisant entre nos résultats et les autres calculs disponibles. Pour les résultats expérimentaux, nous trouvons aussi un bon accord.

Nos résultats ont fait l'objet d'une publication dans la revue internationale Chinese Journal of Physics [71].

II. 2. 2. Cas de quelques états triplets $nlnl'$ de l'hélium et des ions héliumoïdes de charge nucléaire $Z \leq 10$

Dans les tableaux V, VI et VII nous comparons nos calculs avec les résultats disponibles dans la littérature. C'est le cas de Ho [23] pour l'état $2s2p\ ^3P^o$, Ho et Bhatia [21,72,73] pour les états $3s3p\ ^3P^o$ et $4s4p\ ^3P^o$, Bhatia et Ho [74] pour les états $3p3d\ ^3F^o$, $4p4d\ ^3F^o$ et $4s4f\ ^3F^o$ qui ont tous utilisé la méthode de la rotation complexe; les comparaisons ont été faites avec les résultats de Bachau et al. [75] qui ont utilisés le formalisme de la projection de Feshbach pour les calculs des états des ions héliumoïdes $3s3p\ ^3P^o$, $3s3d\ ^3D^e$, $3p3d\ ^3F^o$. Nous avons aussi comparé nos résultats avec les valeurs expérimentales de Hicks et Comer [76], Gelebart et al. [77] pour l'état $2s2p\ ^3P^o$.

Dans le tableau VIII, nous présentons nos résultats pour les états des ions héliumoïdes $4p^2\ ^3D^e$, $4s4d\ ^3D^e$.

Pour la comparaison avec les résultats théoriques, nous utilisons cette énergie de conversion: $1\ \text{a.u.} = 2\ \text{Ry} = 27.211396\ \text{eV}$. Pour la comparaison avec les résultats expérimentaux, nous utilisons l'énergie de l'état fondamental de l'hélium : $E = 2.9037\ \text{a.u.}$ et pour l'ion Li^+ : $E = 7,2799\ \text{a.u.}$ [78].

Dans le tableau V, nous comparons nos résultats avec les résultats théoriques de Ho pour l'état $2s2p\ ^3P^o$, Ho et Bhatia, Bachau et al. pour l'état $3s3p\ ^3P^o$, Ho et Bhatia pour l'état $4s4p\ ^3P^o$. Généralement, nous trouvons un accord satisfaisant entre nos calculs et ceux de Bachau et al., Ho, Ho et Bhatia.

Dans le tableau V, nous comparons également nos résultats avec les valeurs expérimentales de Hicks et Comer, Gelebart et al. pour l'état $2s2p\ ^3P^o$. L'accord avec les valeurs expérimentales est très satisfaisant.

Dans le tableau VI, nous comparons nos résultats avec ceux de Bachau et al. pour l'état $3s3d\ ^3D^e$. Pour cet état, généralement nous notons un assez bon accord entre nos résultats et ceux de Bachau et al.

Tableau V: Comparaison des énergies des états doublement excités $2s2p\ ^3P^o$, $3s3p\ ^3P^o$ et $4s4p\ ^3P^o$ de l'hélium et des ions héliumoïdes ($Z = 2 - 10$) avec d'autres résultats. Les énergies E sont en eV.

Z	$2s2p\ ^3P^o$				$3s3p\ ^3P^o$			$4s4p\ ^3P^o$	
	Nos résultats -E	Ho (1980) -E	Hicks and Comer (1975) -E	Gelebart and al (1976) -E	Nos résultats -E	Ho and Bhatia (1993) -E	Bachau and al (1991) -E	Nos résultats -E	Ho and Bhatia (1993) -E
2	15.364839	15.909142	15.943730	15.953730	7.325262	7.389449	7.589258	4.236105	4.222577
3	37.667418	38.266569			17.942033	17.987783	18.378576	10.438581	10.678690
4	69.770146	70.453433			33.306032	33.310275	33.878188	19.443721	19.759038
5	111.698566	112.476692			53.432484	53.356758	54.123466	31.273223	31.628594
6	163.453913	164.308939			78.325212	78.127249	79.076316	45.946842	46.287346
7	225.035420	225.976357			107.989559	107.621788	108.763949	63.486845	63.735293
8	296.443119	297.470355			142.421569	141.840407	143.159154	83.915314	83.972408
9	377.676951	378.791067			181.621354	180.783133	182.289142	107.247446	106.998719
10	468.736850	469.937815			225.588963	224.461921	226.126701	133.507431	132.814178

Tableau VI: Comparaison des énergies de l'état doublement excité $3s3d\ ^3D^e$ avec d'autres résultats et présentation des énergies de l'état doublement excité $4s4d\ ^3D^e$ de l'hélium et des ions héliumoïdes ($Z = 2 - 10$). Les énergies E sont en eV.

Z	$3s3d\ ^3D^e$		$4s4d\ ^3D^e$
	Nos résultats -E	Bachau and al (1991) -E	Nos résultats -E
2	7.312189	7.703546	4.236067
3	17.934370	18.558172	10.438456
4	33.301066	34.123091	19.443434
5	53.428939	54.422793	31.272682
6	78.325258	79.430066	45.945763
7	107.988773	109.172123	63.484788
8	142.421730	143.621751	83.911895
9	181.622195	182.778950	107.241770
10	225.590307	226.670933	133.497313

Tableau VII: Comparaison des énergies des états doublement excités $3p3d\ ^3F^0$, $4p4d\ ^3F^0$ et $4s4f\ ^3F^0$ de l'hélium et des ions héliumoides ($Z = 2 - 10$) avec d'autres résultats. Les énergies E sont en eV.

Z	$3p3d\ ^3F^0$			$4p4d\ ^3F^0$		$4s4f\ ^3F^0$	
	Nos résultats -E	Bhatia and Ho (1998) -E	Bachau and al (1991) -E	Nos résultats -E	Bhatia and al (1991) -E	Nos résultats -E	Bhatia and Ho (1998) -E
2	7.298688	7.373526	7.385173	4.233344	4.410359	4.230073	4.403378
3	17.873599	17.953768	17.964963	10.418026	10737252	10.409692	10.711713
4	33.172514	33.259089	33.252326	19.378223	19.852468	19.362980	19.809882
5	53.203291	53.288965	53.279913	31.122478	31.756461	31.097224	31.697616
6	77.968773	78.043209	78.042283	45.653970	46.449404	45.616221	46.374695
7	107.471249	107.521730	107.485014	62.974850	63.931379	62.923217	63.841050
8	141.712055	141.724501	141.689739	83.086408	84.0202440	83.018577	84.096628
9	180.690962	180.651505	180.602035	105.989455	107.262615	105.903081	107.141402
10	224.408343	224.302734	224.221903	131.684526	133.111917	131.577245	132.975384

Nous notons également que leurs résultats concordent mieux avec les nôtres lorsque Z est grand. Pour l'état des ions héliumoïdes $4s4d\ ^3D^e$, la comparaison n'est pas faite à cause d'un manque de disponibilité des résultats dans la littérature.

Des comparaisons sont faites dans le tableau VII avec les résultats théoriques de Bachau et al., Bhatia et Ho pour l'état $3p3d\ ^3F^o$, Bhatia et Ho pour les états $4p4d\ ^3F^o$ et $4s4f\ ^3F^o$. L'accord entre nos calculs et ceux de Bachau et al., Bhatia et Ho pour l'état $3p3d\ ^3F^o$ est bon. Pour les états $4p4d\ ^3F^o$ et $4s4f\ ^3F^o$ nous notons généralement un accord satisfaisant entre nos résultats et ceux de Bhatia et Ho. L'accord est meilleur pour Z grand que pour Z petit.

Les légers désaccords notés entre nos résultats et ceux obtenus par d'autres méthodes de calculs peuvent être expliqués par le fait que nous avons négligé dans nos calculs les effets provenant des interactions entre les canaux ouverts et fermés. Ces désaccords peuvent aussi être expliqués par le choix de la partie angulaire des fonctions d'onde qui ne tient pas compte assez des effets des corrélations électroniques dans les systèmes atomiques doublement excités avec de grandes valeurs de Z .

Nos résultats ont fait l'objet d'une publication dans la revue internationale Chinese Journal of Physics [79].

CHAPITRE III

CALCUL DES ENERGIES DE QUELQUES ETATS SINGULETS ET TRIPLETS
D'ELECTRONS DE VALENCES DIFFERENTES DOUBLEMENT EXCITES $nl_n'l'$ ET $nln'l'$
DE L'HELIUM ET DES IONS HELIUMOIDES DE CHARGES NUCLEAIRE $Z \leq 10$

III. 1. Expressions des fonctions d'onde des états nln'l et nln'l'

Les fonctions d'onde $\phi_{jkmnl'n'l}$ des états doublement excités nln'l de l'hélium et des ions héliumoides se mettent sous la forme suivante [49,53,54]:

$$\phi_{jkmnl'n'l}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left\langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n'-l'-1} (n'^2 r_0^2 \lambda'^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \right\rangle (r_1 + r_2)^j (r_1 - r_2)^k |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^m \exp(-\lambda r_1 - \lambda' r_2) \quad (\text{III} - 1)$$

Et celles des $\phi_{jkmnl'n'l'}$ des états doublement excités nln'l' de l'hélium et des ions héliumoides se mettent également sous la forme suivante [49,53,54]:

$$\phi_{jkmnl'n'l'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left\langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n'-l'-1} (n'^2 r_0^2 \lambda'^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \right\rangle (r_1 + r_2)^j (r_1 - r_2)^k |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^m \exp(-\lambda r_1 - \lambda' r_2) \quad (\text{III} - 2)$$

avec

(j, k, m) sont les paramètres d'Hylleraas, $(j, k, m \geq 0)$, j et k sont des paramètres qui tiennent compte respectivement de la proximité et de l'éloignement des deux électrons du noyau, m est le paramètre qui tient compte de la distance entre les deux électrons ; cet ensemble constitué par les trois paramètres (j, k, m) représente une base d'états

(i.e. configuration) du système à deux électrons,

\vec{r}_1 et \vec{r}_2 correspondent aux positions des deux électrons ;

n et n' sont des nombres quantique principaux ;

l et l' sont les moments angulaires orbitaux des deux électrons ;

$$\lambda = \frac{Z}{\alpha n r_0}, \quad (\text{III} - 3)$$

$$\lambda' = \frac{Z}{\alpha' n' r_0} \quad (\text{III} - 4)$$

où Z est la charge nucléaire

α, α' sont des paramètres variationnels

r_0 est le rayon de Bohr.

Les fonctions d'ondes totales du système à deux électrons dans une base de dimension D dans les états singulets doublement excités $nl_n'l'$ sont les combinaisons linéaires des fonctions de base $\phi_{jkmnl_n'l'}$ et s'écrivent de la manière suivante :

$$\psi_{nl_n'l'} = \sum_{j,k,m} a_{jkm, nl_n'l'} \phi_{jkmnl_n'l'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2); \quad (\text{III} - 5)$$

Celles des états doublement excités $nl_n'l'$ seront sous cette forme :

$$\psi_{nl_n'l'} = \sum_{j,k,m} a_{jkm, nl_n'l'} \phi_{jkmnl_n'l'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2); \quad (\text{III} - 6)$$

$a_{jkm, nl_n'l'}$ et $a_{jkm, nl_n'l'}$ sont des coefficients à déterminer

III. 2. Expressions littérales des éléments matriciels et de l'énergie totale des états $nl_n'l'$ et $nl_n'l'$

L'hamiltonien H peut se décomposer en trois termes permettant de séparer l'énergie cinétique T , l'énergie d'interaction coulombienne entre le noyau et les deux électrons C et l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux électrons W :

$$H = T + C + W \quad (\text{III} - 7)$$

Avec :

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) \quad (\text{III} - 8)$$

$$C = -\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} \quad (\text{III} - 9)$$

$$W = \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (\text{III} - 10)$$

Pour obtenir les coefficients $a_{jkm, nl_n'l'}$ et $a_{jkm, nl_n'l'}$ il faut résoudre l'équation de Schrödinger dans une base non orthogonale. Ces résolutions conduisent respectivement aux équations générales aux valeurs propres suivantes :

$$\sum_{q,q'} (H_{JKMnl_n'l'} - EN_{JKMnl_n'l'}) = 0 \quad (\text{III} - 11a)$$

$$\sum_{q,q'} (H_{JKMnl_n'l'} - EN_{JKMnl_n'l'}) = 0 \quad (\text{III} - 11b)$$

où q et q' constituent l'ensemble des paramètres (j, k, m) et (j', k', m') respectivement ;

$$J = j + j' \quad ; \quad K = k + k' \quad ; \quad M = m + m' \quad (III - 12)$$

E est la valeur propre de l'énergie du système atomique à deux électrons

$N_{JKMnl'n'l}$, $N_{JKMnl'n'l}$ sont les éléments matriciels de la constante de normalisation N

$H_{JKMnl'n'l}$, $H_{JKMnl'n'l}$ sont des éléments matriciels de l'Hamiltonien total H

avec :

$$H_{JKMnl'n'l} = T_{jkm, j'k'm', nln'l} + C_{JKMnl'n'l} + W_{JKMnl'n'l} \quad (III - 13a)$$

$$H_{JKMnl'n'l} = T_{jkm, j'k'm', nln'l} + C_{JKMnl'n'l} + W_{JKMnl'n'l} \quad (III - 13b)$$

où

$T_{jkm, j'k'm', nln'l}$ et $T_{jkm, j'k'm', nln'l}$ sont les éléments matriciels de l'opérateur d'énergie cinétique des deux électrons.

$C_{JKMnl'n'l}$, $C_{JKMnl'n'l}$ sont les éléments matriciels de l'opérateur de l'énergie d'interaction coulombienne entre le noyau et les deux électrons.

$W_{JKMnl'n'l}$, $W_{JKMnl'n'l}$ sont les éléments matriciels de l'opérateur d'énergie d'interaction coulombienne entre les deux électrons.

A titre d'exemple, nous effectuons les calculs des expressions des éléments matriciels de $N_{JKMnl'n'l}$, $N_{JKMnl'n'l}$, $T_{jkm, j'k'm', nln'l}$, $T_{jkm, j'k'm', nln'l}$, $C_{JKMnl'n'l}$, $C_{JKMnl'n'l}$, $W_{JKMnl'n'l}$, $W_{JKMnl'n'l}$ pour les états doublement excités 2p3p et 2p3d.

Les calculs des autres éléments matriciels pour les autres états se font de la même manière

III. 2. 1. Les éléments matriciels de la constante de normalisation des états $nl'n'l$ et $nl'n'l'$

Les éléments matriciels $N_{JKMnl'n'l}$ de la constante de normalisation des états $nl'n'l$ sont ainsi définis :

$$N_{JKMnl'n'l} = \langle \phi_{jkmnl'n'l} | \phi_{j'k'm'nln'l} \rangle \quad (III - 14a)$$

$$N_{JKMnl'n'l} = \iiint dr_1^3 dr_2^3 \phi_{jkmnl'n'l}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \times \phi_{j'k'm'nln'l}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (III - 14b)$$

$$N_{JKMnl n'l'} = \iiint dr_1^3 dr_2^3 \left\langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n'-l'-1} (n'^2 r_0'^2 \lambda'^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \right\rangle^2 \times$$

$$(r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^M \exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle \quad (\text{III} - 14\text{c})$$

Les éléments matriciels $N_{JKMnl n'l'}$ de la constante de normalisation des états $nl n'l'$ sont les suivants :

$$N_{JKMnl n'l'} = \langle \phi_{jkmnl n'l'} | \phi_{j'k'm'nl n'l'} \rangle \quad (\text{III} - 15\text{a})$$

$$N_{JKMnl n'l'} = \iiint dr_1^3 dr_2^3 \phi_{jkmnl n'l'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \times \phi_{j'k'm'nl n'l'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{III} - 15\text{b})$$

$$N_{JKMnl n'l'} = \iiint dr_1^3 dr_2^3 \left\langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n'-l'-1} (n'^2 r_0'^2 \lambda'^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \right\rangle^2 \times$$

$$(r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^M \exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle \quad (\text{III} - 15\text{c})$$

Cas de l'état 2p3p

$$n = 2 ; l = 1 ; \nu = 0$$

$$n' = 3 ; l' = 1 ; \nu' = 1$$

$$N_{JKM2131} = \iiint dr_1^3 dr_2^3 \left[2(2r_1 2r_2) + n^2 r_0^2 \lambda^2 (2r_1 2r_2)^2 \right]^2 (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^M$$

$$\exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle \quad (\text{III} - 16)$$

L'intégrale dépend uniquement de r_1 et r_2 , ainsi que l'angle γ entre r_1 et r_2 .

L'intégrale sur les autres coordonnées angulaires donne $8\pi^2$.

$$\left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^M = (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \gamma)^{\frac{M}{2}} \quad (\text{III} - 17)$$

$$N_{JKM2131} = 8\pi^2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{-1}^1 d(\cos \gamma) r_1^2 r_2^2 \left[2(2r_1 2r_2) + n^2 r_0^2 \lambda^2 (2r_1 2r_2)^2 \right]^2 (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K$$

$$(r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \gamma)^{\frac{M}{2}} \times \exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle \quad (\text{III} - 18)$$

Posons $u = \cos \gamma$; $\nu = r_1 + r_2$; $\omega = r_1 - r_2$;

L'intégrale devient :

$$N_{JKM2131} = \frac{2\pi^2}{M+2} \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^\nu d\omega \left[4(\nu^2 - \omega^2)^3 + 4n'^2 r_0^2 \lambda^2 (\nu^2 - \omega^2)^4 + n'^4 r_0^4 \lambda^4 (\nu^2 - \omega^2)^5 \right] \times \\ \nu^J \omega^K (\nu^{M+2} - \omega^{M+2}) \exp[-(\lambda + \lambda')\nu] \exp[-(\lambda - \lambda')\omega] \quad (\text{III} - 19)$$

Si nous développons d'une part, nous obtenons :

$$N_{JKM2131} = \frac{8\pi^2}{M+2} \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^\nu d\omega (\nu^6 - 3\nu^4 \omega^2 + 3\nu^2 \omega^4 - \omega^6) \times \\ \nu^J \omega^K (\nu^{M+2} - \omega^{M+2}) \exp[-(\lambda + \lambda')\nu] \exp[-(\lambda - \lambda')\omega] \\ + \frac{8\pi^2}{M+2} n'^2 r_0^2 \lambda^2 \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^\nu d\omega (\nu^8 - 4\nu^6 \omega^2 + 6\nu^4 \omega^4 - 4\nu^2 \omega^6 + \omega^8) \times \\ \nu^J \omega^K (\nu^{M+2} - \omega^{M+2}) \exp[-(\lambda + \lambda')\nu] \exp[-(\lambda - \lambda')\omega] \\ + \frac{2\pi^2}{M+2} n'^4 r_0^4 \lambda^4 \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^\nu d\omega (\nu^{10} - 5\nu^8 \omega^2 + 10\nu^6 \omega^4 - 10\nu^4 \omega^6 + 5\nu^2 \omega^8 - \omega^{10}) \times \\ \nu^J \omega^K (\nu^{M+2} - \omega^{M+2}) \exp[-(\lambda + \lambda')\nu] \exp[-(\lambda - \lambda')\omega] \quad (\text{III} - 20)$$

D'autres parts nous aurons :

$$N_{JKM2131} = \frac{8\pi^2}{M+2} \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^\nu d\omega (\nu^6 - 3\nu^4 \omega^2 + 3\nu^2 \omega^4 - \omega^6) \times \\ (\nu^{J+M+2} \omega^K - \nu^J \omega^{K+M+2}) \exp[-(\lambda + \lambda')\nu] \exp[-(\lambda - \lambda')\omega] \\ + \frac{8\pi^2}{M+2} n'^2 r_0^2 \lambda^2 \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^\nu d\omega (\nu^8 - 4\nu^6 \omega^2 + 6\nu^4 \omega^4 - 4\nu^2 \omega^6 + \omega^8) \times \\ (\nu^{J+M+2} \omega^K - \nu^J \omega^{K+M+2}) \exp[-(\lambda + \lambda')\nu] \exp[-(\lambda - \lambda')\omega] \\ + \frac{2\pi^2}{M+2} n'^4 r_0^4 \lambda^4 \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^\nu d\omega (\nu^{10} - 5\nu^8 \omega^2 + 10\nu^6 \omega^4 - 10\nu^4 \omega^6 + 5\nu^2 \omega^8 - \omega^{10}) \times \\ (\nu^{J+M+2} \omega^K - \nu^J \omega^{K+M+2}) \exp[-(\lambda + \lambda')\nu] \exp[-(\lambda - \lambda')\omega] \quad (\text{III} - 21)$$

Ensuite nous aboutissons :

$$\begin{aligned}
N_{JKM2131} &= \frac{8\pi^2}{M+2} \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^\nu d\omega \left(\nu^{J+M+8} \omega^K - 3\nu^{J+M+6} \omega^{K+2} + 3\nu^{J+M+4} \omega^{K+4} - \nu^{J+M+2} \omega^{K+6} \right. \\
&\quad \left. - \nu^{J+6} \omega^{K+M+2} + 3\nu^{J+4} \omega^{K+M+4} - 3\nu^{J+2} \omega^{K+M+6} + \nu^J \omega^{K+M+8} \right) \times \\
&\quad \exp[-(\lambda + \lambda')\nu] \exp[-(\lambda - \lambda')\omega] \\
&+ \frac{8\pi^2}{M+2} n'^2 r_0^2 \lambda^2 \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^\nu d\omega \left(\nu^{J+M+10} \omega^K - 4\nu^{J+M+8} \omega^{K+2} + 6\nu^{J+M+6} \omega^{K+4} \right. \\
&\quad \left. - 4\nu^{J+M+4} \omega^{K+6} + \nu^{J+M+2} \omega^{K+8} - \nu^{J+8} \omega^{K+M+2} + 4\nu^{J+6} \omega^{K+M+4} - 6\nu^{J+4} \omega^{K+M+6} \right. \\
&\quad \left. + 4\nu^{J+2} \omega^{K+M+6} - \nu^J \omega^{K+M+10} \right) \exp[-(\lambda + \lambda')\nu] \exp[-(\lambda - \lambda')\omega] \\
&+ \frac{2\pi^2}{M+2} n'^4 r_0^4 \lambda^4 \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^\nu d\omega \left(\nu^{J+M+12} \omega^K - 5\nu^{J+M+10} \omega^{K+2} + 10\nu^{J+M+8} \omega^{K+4} \right. \\
&\quad \left. - 10\nu^{J+M+6} \omega^{K+6} + 5\nu^{J+M+4} \omega^{K+8} - \nu^{J+M+2} \omega^{K+10} - \nu^{J+10} \omega^{K+M+2} + 5\nu^{J+8} \omega^{K+M+4} \right. \\
&\quad \left. - 10\nu^{J+6} \omega^{K+M+6} + 10\nu^{J+4} \omega^{K+M+8} - 5\nu^{J+2} \omega^{K+M+10} + \nu^J \omega^{K+M+12} \right) \times \\
&\quad \exp[-(\lambda + \lambda')\nu] \exp[-(\lambda - \lambda')\omega] \tag{III - 22}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
N_{JKM2131} &= \frac{8\pi^2}{M+2} \int_0^\infty d\nu \left(\nu^{J+M+8} \int_{-\nu}^\nu \omega^K d\omega - 3\nu^{J+M+6} \int_{-\nu}^\nu \omega^{K+2} d\omega + 3\nu^{J+M+4} \int_{-\nu}^\nu \omega^{K+4} d\omega - \nu^{J+M+2} \int_{-\nu}^\nu \omega^{K+6} d\omega \right. \\
&\quad \left. - \nu^{J+6} \int_{-\nu}^\nu \omega^{K+M+2} d\omega + 3\nu^{J+4} \int_{-\nu}^\nu \omega^{K+M+4} d\omega - 3\nu^{J+2} \int_{-\nu}^\nu \omega^{K+M+6} d\omega + \nu^J \int_{-\nu}^\nu \omega^{K+M+8} d\omega \right) \times \\
&\quad \exp[-(\lambda + \lambda')\nu] \exp[-(\lambda - \lambda')\omega] \\
&+ \frac{8\pi^2}{M+2} n'^2 r_0^2 \lambda^2 \int_0^\infty d\nu \left(\nu^{J+M+10} \int_{-\nu}^\nu \omega^K d\omega - 4\nu^{J+M+8} \int_{-\nu}^\nu \omega^{K+2} d\omega + 6\nu^{J+M+6} \int_{-\nu}^\nu \omega^{K+4} d\omega \right. \\
&\quad \left. - 4\nu^{J+M+4} \int_{-\nu}^\nu \omega^{K+6} d\omega + \nu^{J+M+2} \int_{-\nu}^\nu \omega^{K+8} d\omega - \nu^{J+8} \int_{-\nu}^\nu \omega^{K+M+2} d\omega + 4\nu^{J+6} \int_{-\nu}^\nu \omega^{K+M+4} d\omega \right. \\
&\quad \left. - 6\nu^{J+4} \int_{-\nu}^\nu \omega^{K+M+6} d\omega + 4\nu^{J+2} \int_{-\nu}^\nu \omega^{K+M+8} d\omega - \nu^J \int_{-\nu}^\nu \omega^{K+M+10} d\omega \right) \times \\
&\quad \exp[-(\lambda + \lambda')\nu] \exp[-(\lambda - \lambda')\omega] \\
&+ \frac{2\pi^2}{M+2} n'^4 r_0^4 \lambda^4 \int_0^\infty d\nu \left(\nu^{J+M+12} \int_{-\nu}^\nu \omega^K d\omega - 5\nu^{J+M+10} \int_{-\nu}^\nu \omega^{K+2} d\omega + 10\nu^{J+M+8} \int_{-\nu}^\nu \omega^{K+4} d\omega \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -10\nu^{J+M+6} \int_{-\nu}^{\nu} \omega^{K+6} d\omega + 5\nu^{J+M+4} \int_{-\nu}^{\nu} \omega^{K+8} d\omega - \nu^{J+M+2} \int_{-\nu}^{\nu} \omega^{K+10} d\omega - \nu^{J+10} \int_{-\nu}^{\nu} \omega^{K+M+2} d\omega \\
& + 5\nu^{J+8} \int_{-\nu}^{\nu} \omega^{K+M+4} d\omega - 10\nu^{J+6} \int_{-\nu}^{\nu} \omega^{K+M+6} d\omega + 10\nu^{J+4} \int_{-\nu}^{\nu} \omega^{K+M+8} d\omega - 5\nu^{J+2} \int_{-\nu}^{\nu} \omega^{K+M+10} d\omega \\
& + \nu^J \int_{-\nu}^{\nu} \omega^{K+M+12} d\omega \quad) \exp[-(\lambda + \lambda')\nu] \exp[-(\lambda - \lambda')\omega] \quad \text{(III - 23)}
\end{aligned}$$

Pour intégrer suivant w nous pouvons utiliser l'intégrale usuelle suivante :

$$\int \omega^n e^{a\omega} d\omega = \frac{e^{a\omega}}{a} \left[\omega^n - \frac{n\omega^{n-1}}{a} + \frac{n(n-1)\omega^{n-2}}{a^2} - \dots \dots \dots \frac{(-1)^n n!}{a^n} \right] \quad \text{(III - 24)}$$

Avec n entier

Dans ce cas, nous avons 30 expressions qui dépendent de w et chaque w doit être intégrée suivant (III - 24) qui est une sommation de $n!$ expressions.

Par exemple :

$$\begin{aligned}
\int \omega^{K+M+12} e^{-(\lambda-\lambda')\omega} d\omega = & -\frac{e^{-(\lambda-\lambda')\omega}}{\lambda-\lambda'} \left[\omega^{K+M+12} + \frac{(K+M+12)\omega^{K+M+11}}{\lambda-\lambda'} \right. \\
& \left. + \frac{(K+M+12)(K+M+11)\omega^{K+M+10}}{(\lambda-\lambda')^2} + \dots \dots \dots \frac{(-1)^{K+M+12} (K+M+12)!}{[-(\lambda-\lambda')]^{K+M+12}} \right] \quad \text{(III - 25)}
\end{aligned}$$

A la limite nous aboutissons à une expression complexe, d'une grandeur importante difficile à travailler voir même impossible.

C'est dans ce sens que nous avons pensé à développer une approximation pour contourner cette difficulté.

Donc, puisque r_1 et r_2 étant des distances nous pouvons écrire :

$$r_2 = mr_1 ;$$

$$\text{En posant } \nu = r_1 + r_2 \text{ et } \omega = r_1 - r_2 ;$$

En utilisant ces relations :

$$r_1 = \frac{\nu}{1+m} \quad \text{(III - 26)}$$

m : est un réel positif

L'expression (III – 18) devient :

$$N_{JKM2131} = 8\pi^2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{-1}^1 d(\cos \gamma) r_1^2 r_2^2 \left[2(2r_1 2r_2) + n'^2 r_0^2 \lambda'^2 (2r_1 2r_2)^2 \right]^2 (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K$$

$$\left(r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \gamma \right)^{\frac{M}{2}} \times \exp \left[-2(\lambda + \lambda' m) r_1 \right] \quad (\text{III} - 27)$$

Avec $u = \cos \gamma$; $v = r_1 + r_2$; $\omega = r_1 - r_2$;

L'intégrale devient :

$$N_{JKM2131} = \frac{1}{2} \pi^2 \int_0^\infty dv \int_{-v}^v d\omega \int_{-1}^1 du (v^2 - \omega^2)^2 \left[2(v^2 - \omega^2) + n'^2 r_0^2 \lambda'^2 (v^2 - \omega^2)^2 \right]^2 v^J \omega^K$$

$$\left(\frac{v^2 + \omega^2 - u(v^2 - \omega^2)}{2} \right)^{\frac{M}{2}} \times \exp \left\langle \frac{-2(\lambda + m\lambda')}{1+m} v \right\rangle \quad (\text{III} - 28)$$

Dans les systèmes hydrogénoïdes le rayon d'une orbite de niveau n s'écrit sous cette

forme : $r_n = \frac{r_0}{Z} n^2$ où r_0 est la rayon de Bohr

$$r_{n_2} = m r_{n_1} ; \quad m = \frac{r_{n_2}}{r_{n_1}} = \frac{n_2^2}{n_1^2} \quad (\text{III} - 29)$$

L'équation (III – 28) devient :

$$N_{JKM2131} = \frac{1}{2} \pi^2 \int_0^\infty dv \int_{-v}^v d\omega \int_{-1}^1 du (v^2 - \omega^2)^2 \left[2(v^2 - \omega^2) + n'^2 r_0^2 \lambda'^2 (v^2 - \omega^2)^2 \right]^2 v^J \omega^K$$

$$\left(\frac{v^2 + \omega^2 - u(v^2 - \omega^2)}{2} \right)^{\frac{M}{2}} \times \exp \left\langle -2 \frac{n_1^2 \lambda + n_2^2 \lambda'}{n_1^2 + n_2^2} v \right\rangle \quad (\text{III} - 30)$$

Dans l'équation (III – 30) nous retrouvons la forme de l'expression de la constante de normalisation étudiée dans le chapitre précédent.

Nous pouvons dans ce cas continuer de manière aisée les calculs des expressions littérales des éléments matriciels en adoptant la même démarche que dans le chapitre précédent.

L'intégrale suivant u concerne uniquement le terme : $\left(\frac{\nu^2 + \omega^2 - u(\nu^2 - \omega^2)}{2} \right)^{\frac{M}{2}}$

$$N_{JKM2131} = \frac{2\pi^2}{M+2} \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^\nu d\omega (\nu^2 - \omega^2) \left[2(\nu^2 - \omega^2) + n'^2 r_0^2 \lambda'^2 (\nu^2 - \omega^2)^2 \right]^2 \nu^J \omega^K (\nu^{M+2} - \omega^{M+2}) \exp \left\langle -2 \frac{n_1^2 \lambda + n_2^2 \lambda'}{n_1^2 + n_2^2} \nu \right\rangle \quad (\text{III – 31})$$

L'intégrale suivant ω puis suivant ν nous donne :

$$\begin{aligned} N_{JKM2131} = & \frac{8\pi^2}{M+2} \left(\frac{1}{K+1} - \frac{3}{K+3} + \frac{3}{K+5} - \frac{1}{K+7} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{3}{K+M+5} - \frac{3}{K+M+7} \right. \\ & \left. + \frac{1}{K+M+9} \right) (J+K+M+9)! \left(\frac{n_1^2 + n_2^2}{2(n_1^2 \lambda + n_2^2 \lambda')} \right)^{J+K+M+10} \\ & + \frac{8\pi^2}{M+2} n'^2 r_0^2 \lambda'^2 \left(\frac{1}{K+1} - \frac{4}{K+3} + \frac{6}{K+5} - \frac{4}{K+7} + \frac{1}{K+9} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{4}{K+M+5} \right. \\ & \left. - \frac{6}{K+M+7} + \frac{4}{K+M+9} - \frac{1}{K+M+11} \right) (J+K+M+11)! \left(\frac{n_1^2 + n_2^2}{2(n_1^2 \lambda + n_2^2 \lambda')} \right)^{J+K+M+12} \\ & + \frac{2\pi^2}{M+2} n^4 r_0^4 \lambda^4 \left(\frac{1}{K+1} - \frac{5}{K+3} + \frac{10}{K+5} - \frac{10}{K+7} + \frac{5}{K+9} - \frac{1}{K+11} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{5}{K+M+5} \right. \\ & \left. - \frac{10}{K+M+7} + \frac{10}{K+M+9} - \frac{5}{K+M+11} + \frac{1}{K+M+13} \right) \\ & (J+K+M+13)! \left(\frac{n_1^2 + n_2^2}{2(n_1^2 \lambda + n_2^2 \lambda')} \right)^{J+K+M+14} \end{aligned} \quad (\text{III – 32a})$$

Pour $K = 0, 2, 4, 6, \dots$

$$N_{JKM2131} = 0 \text{ pour } K = 1, 3, 5, 7, \dots \quad (\text{III – 32b})$$

Tout le long des calculs des expressions littérales des éléments matriciels, nous utilisons la même approximation précédente.

Cas de l'état 2p3d

$$n=2 ; l=1 ; \nu=0$$

$$n'=3 ; l'=2 ; \nu'=0$$

$$N_{JKM2132} = \iiint dr_1^3 dr_2^3 \left[(2r_1 2r_2) + (2r_1 2r_2)^2 \right]^2 (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^M \exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle \quad (\text{III} - 33)$$

L'intégrale dépend uniquement de r_1 et r_2 , ainsi que l'angle γ entre r_1 et r_2 .

L'intégrale sur les autres coordonnées angulaires donne $8\pi^2$.

$$\left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^M = \left(r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \gamma \right)^{\frac{M}{2}}$$

$$N_{JKM2132} = 8\pi^2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{-1}^1 d(\cos \gamma) r_1^2 r_2^2 \left[(2r_1 2r_2) + (2r_1 2r_2)^2 \right]^2 (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K \left(r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \gamma \right)^{\frac{M}{2}} \times \exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle \quad (\text{III} - 34)$$

Posons $u = \cos \gamma$; $\nu = r_1 + r_2$; $\omega = r_1 - r_2$; $r_2 = m r_1$; $r_1 = \frac{\nu}{1+m}$

m : est un réel positif

L'intégrale devient :

$$N_{JKM2132} = \frac{1}{2} \pi^2 \int_0^\nu d\nu \int_{-\nu}^\nu d\omega \int_{-1}^1 du \left(\nu^2 - \omega^2 \right)^2 \left[\left(\nu^2 - \omega^2 \right) + \left(\nu^2 - \omega^2 \right)^2 \right]^2 \nu^J \omega^K \left(\frac{\nu^2 + \omega^2 - u(\nu^2 - \omega^2)}{2} \right)^{\frac{M}{2}} \times \exp\left\langle \frac{-2(\lambda + m\lambda')}{1+m} \nu \right\rangle \quad (\text{III} - 35)$$

Dans les systèmes hydrogénoïdes le rayon d'une orbite de niveau n s'écrit sous cette

$$\text{forme : } r_n = \frac{r_0}{Z} n^2$$

$$r_{n_2} = m r_{n_1} ; \quad m = \frac{r_{n_2}}{r_{n_1}} = \frac{n_2^2}{n_1^2}$$

$$N_{JKM2132} = \frac{1}{2} \pi^2 \int_0^\infty dv \int_{-v}^v d\omega \int_{-1}^1 du (v^2 - \omega^2)^2 \left[(v^2 - \omega^2) + (v^2 - \omega^2)^2 \right]^2 v^J \omega^K$$

$$\left(\frac{v^2 + \omega^2 - u(v^2 - \omega^2)}{2} \right)^{\frac{M}{2}} \times \exp \left\langle -2 \frac{n_1^2 \lambda + n_2^2 \lambda'}{n_1^2 + n_2^2} v \right\rangle \quad (\text{III} - 36)$$

L'intégrale suivant u concerne uniquement le terme : $\left(\frac{v^2 + \omega^2 - u(v^2 - \omega^2)}{2} \right)^{\frac{M}{2}}$

$$N_{JKM2132} = \frac{2\pi^2}{M+2} \int_0^\infty dv \int_{-v}^v d\omega (v^2 - \omega^2) \left[(v^2 - \omega^2) + (v^2 - \omega^2)^2 \right]^2 v^J \omega^K (v^{M+2} - \omega^{M+2})$$

$$\exp \left\langle -2 \frac{n_1^2 \lambda + n_2^2 \lambda'}{n_1^2 + n_2^2} v \right\rangle \quad (\text{III} - 37)$$

L'intégrale suivant ω puis suivant v nous donne :

$$N_{JKM2132} = \frac{2\pi^2}{M+2} \left(\frac{1}{K+1} - \frac{3}{K+3} + \frac{3}{K+5} - \frac{1}{K+7} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{3}{K+M+5} - \frac{3}{K+M+7} \right.$$

$$\left. + \frac{1}{K+M+9} \right) (J+K+M+9)! \left(\frac{n_1^2 + n_2^2}{2(n_1^2 \lambda + n_2^2 \lambda')} \right)^{J+K+M+10}$$

$$+ \frac{4\pi^2}{M+2} \left(\frac{1}{K+1} - \frac{4}{K+3} + \frac{6}{K+5} - \frac{4}{K+7} + \frac{1}{K+9} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{4}{K+M+5} - \frac{6}{K+M+7} \right.$$

$$\left. + \frac{4}{K+M+9} - \frac{1}{K+M+11} \right) (J+K+M+11)! \left(\frac{n_1^2 + n_2^2}{2(n_1^2 \lambda + n_2^2 \lambda')} \right)^{J+K+M+12}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{2\pi^2}{M+2} \left(\frac{1}{K+1} - \frac{5}{K+3} + \frac{10}{K+5} - \frac{10}{K+7} + \frac{5}{K+9} - \frac{1}{K+11} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{5}{K+M+5} \right. \\
& \left. - \frac{10}{K+M+7} + \frac{10}{K+M+9} - \frac{5}{K+M+11} + \frac{1}{K+M+13} \right) \\
& (J+K+M+13)! \left(\frac{n_1^2 + n_2^2}{2(n_1^2 \lambda + n_2^2 \lambda')} \right)^{J+K+M+14} \tag{III - 38a}
\end{aligned}$$

Pour $K = 0, 2, 4, 6, \dots$

$$N_{JKM2132} = 0 \text{ pour } K = 1, 3, 5, 7, \dots \tag{III - 38b}$$

III. 2. 2. Les éléments matriciels de l'opérateur de l'énergie cinétique des deux électrons des états $nl n'l$ et $nl n'l'$

Les éléments matriciels $T_{jkm, j'k'm', nl n'l}$ de l'opérateur de l'énergie cinétique des deux électrons des états $nl n'l$ sont donnés par les expressions ci-dessous :

$$T_{jkm, j'k'm', nl n'l} = \langle \phi_{jkmnl n'l} | -\frac{\hbar}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) | \phi_{jkmnl n'l} \rangle \tag{III - 39}$$

$$\begin{aligned}
T_{jkm, j'k'm', nl n'l} = & -\frac{\hbar}{2m} \left[\iiint dr_1^3 dr_2^3 \langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^l \times \right. \\
& \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n'-l-1} (n'^2 r_0'^2 \lambda'^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \rangle (r_1 + r_2)^j (r_1 - r_2)^k \left| \bar{r}_1 - \bar{r}_2 \right|^m \exp \langle -\lambda(r_1 + r_2) \rangle (\Delta_1 + \Delta_2) \langle (2r_1 2r_2)^l \times \\
& \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n'-l-1} (n'^2 r_0'^2 \lambda'^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \rangle (r_1 + r_2)^{j'} (r_1 - r_2)^{k'} \left| \bar{r}_1 - \bar{r}_2 \right|^{m'} \times \\
& \left. \exp \langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle \right] \tag{III - 40}
\end{aligned}$$

On peut écrire $T_{jkm, j'k'm', nl n'l}$ sous la forme générale suivante :

$$T_{jkm, j'k'm', nl n'l} = T'_{jkm, j'k'm', nl n'l} + T''_{jkm, j'k'm', nl n'l}$$

$$\begin{aligned}
T'_{jkm,j'k'm'nln'l} &= -\frac{\hbar}{2m} \left[\iiint dr_1^3 dr_2^3 \langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu \right. \\
& (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n'-l'-1} (n'^2 r_0'^2 \lambda'^2 2r_1' 2r_2')^{\nu'} \rangle^2 (r_1 + r_2)^j (r_1 - r_2)^k \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^m \exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle (\Delta_1 + \Delta_2) \times \\
& \left. (r_1 + r_2)^{j'} (r_1 - r_2)^{k'} \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^{m'} \exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle \right] \quad (\text{III} - 41)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T''_{jkm,j'k'm'nln'l} &= -\frac{\hbar}{2m} \left[\iiint dr_1^3 dr_2^3 (r_1 + r_2)^{j+j'} (r_1 - r_2)^{k+k'} \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^{m+m'} \exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle \times \right. \\
& \langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n'-l'-1} (n'^2 r_0'^2 \lambda'^2 2r_1' 2r_2')^{\nu'} \rangle (\Delta_1 + \Delta_2) \times \\
& \left. \langle (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n'-l'-1} (n'^2 r_0'^2 \lambda'^2 2r_1' 2r_2')^{\nu'} \rangle \right] \quad (\text{III} - 42)
\end{aligned}$$

Les éléments matriciels $T_{jkm,j'k'm'nln'l}$ de l'opérateur de l'énergie cinétique des deux électrons des états $nln'l$ sont donnés par les expressions ci-dessous :

$$T_{jkm,j'k'm'nln'l} = \langle \phi_{jkmnln'l} | -\frac{\hbar}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) | \phi_{jkmnln'l} \rangle \quad (\text{III} - 43)$$

$$\begin{aligned}
T_{jkm,j'k'm'nln'l} &= -\frac{\hbar}{2m} \left[\iiint dr_1^3 dr_2^3 \langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \times \right. \\
& \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n'-l'-1} (n'^2 r_0'^2 \lambda'^2 2r_1' 2r_2')^{\nu'} \rangle (r_1 + r_2)^j (r_1 - r_2)^k \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^m \exp\langle -\lambda(r_1 + r_2) \rangle (\Delta_1 + \Delta_2) \langle (2r_1 2r_2)^{l'} \times \\
& \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n'-l'-1} (n'^2 r_0'^2 \lambda'^2 2r_1' 2r_2')^{\nu'} \rangle (r_1 + r_2)^{j'} (r_1 - r_2)^{k'} \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^{m'} \times \\
& \left. \exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle \right] \quad (\text{III} - 44)
\end{aligned}$$

On peut écrire $T_{jkm,j'k'm'nln'l}$ sous la forme générale suivante :

$$T_{jkm,j'k'm'nln'l} = T'_{jkm,j'k'm'nln'l} + T''_{jkm,j'k'm'nln'l}$$

$$\begin{aligned}
T'_{jkm, j'k'm'nln'l'} &= -\frac{\hbar}{2m} \left[\iiint dr_1^3 dr_2^3 \langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + \right. \\
&(2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n'-l'-1} (n'^2 r_0'^2 \lambda'^2 2r_1' 2r_2')^{\nu'} \rangle^2 (r_1 + r_2)^j (r_1 - r_2)^k \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^m \exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle (\Delta_1 + \Delta_2) \times \\
&(r_1 + r_2)^{j'} (r_1 - r_2)^{k'} \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^{m'} \exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle \left. \right] \\
T''_{jkm, j'k'm'nln'l'} &= -\frac{\hbar}{2m} \left[\iiint dr_1^3 dr_2^3 (r_1 + r_2)^{j+j'} (r_1 - r_2)^{k+k'} \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^{m+m'} \exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle \times \right. \\
&\langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n'-l'-1} (n'^2 r_0'^2 \lambda'^2 2r_1' 2r_2')^{\nu'} \rangle (\Delta_1 + \Delta_2) \times \\
&\left. \langle (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n'-l'-1} (n'^2 r_0'^2 \lambda'^2 2r_1' 2r_2')^{\nu'} + (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu \rangle \right] \quad (\text{III} - 45)
\end{aligned}$$

III. 2. 3. Les éléments matriciels de l'opérateur de l'énergie d'interaction coulombienne entre le noyau et les deux électrons des états $nln'l$ et $nln'l'$

Les éléments matriciels $C_{JKMnl n'l}$ de l'opérateur de l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux électrons des états $nln'l$ sont définis ci-dessous :

$$C_{JKMnl n'l} = \langle \phi_{jkmnl n'l} | C | \phi_{j'k'm'nln'l'} \rangle \quad (\text{III} - 46a)$$

$$C_{JKMnl n'l} = \langle \phi_{jkmnl n'l} | -Ze^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) | \phi_{j'k'm'nln'l'} \rangle \quad (\text{III} - 46b)$$

$$\begin{aligned}
C_{JKMnl n'l} &= -Ze^2 \iiint dr_1^3 dr_2^3 \langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \times \\
&\sum_{\nu'=0}^{\nu'=n'-l'-1} (n'^2 r_0'^2 \lambda'^2 2r_1' 2r_2')^{\nu'} \rangle^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) (r_1 + r_2)^{j+j'} (r_1 - r_2)^{k+k'} \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^{m+m'} \times \exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle \\
&\quad (\text{III} - 46c)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_{JKMnl n'l} &= -Ze^2 \iiint dr_1^3 dr_2^3 \langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \times \\
&\sum_{\nu'=0}^{\nu'=n'-l'-1} (n'^2 r_0'^2 \lambda'^2 2r_1' 2r_2')^{\nu'} \rangle^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) (r_1 + r_2)^j (r_1 - r_2)^k \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^m \exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle \\
&\quad (\text{III} - 46d)
\end{aligned}$$

Les éléments matriciels $C_{JKMnl'n'l'}$ de l'opérateur de l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux électrons des états $nl'n'l'$ sont définis ci-dessous :

$$C_{JKMnl'n'l'} = \langle \phi_{jkmnl'n'l'} | C | \phi_{j'k'm'nln'l'} \rangle \quad (\text{III} - 47a)$$

$$C_{JKMnl'n'l'} = \langle \phi_{jkmnl'n'l'} | -Ze^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) | \phi_{j'k'm'nln'l'} \rangle \quad (\text{III} - 47b)$$

$$C_{JKMnl'n'l'} = -Ze^2 \iiint dr_1^3 dr_2^3 \langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^l \times \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n'-l'-1} (n'^2 r_0'^2 \lambda'^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \rangle^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) (r_1 + r_2)^{j+j'} (r_1 - r_2)^{k+k'} |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{m+m'} \times \exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle \quad (\text{III} - 47c)$$

$$C_{JKMnl'l'} = -Ze^2 \iiint dr_1^3 dr_2^3 \langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^l \times \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n'-l'-1} (n'^2 r_0'^2 \lambda'^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \rangle^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^M \exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle \quad (\text{III} - 47d)$$

Cas de l'état 2p3p

$$n = 2 ; l = 1 ; \nu = 0$$

$$n' = 3 ; l' = 1 ; \nu' = 1$$

$$C_{JKM2131} = -8\pi^2 Ze^2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{-1}^1 d(\cos \gamma) (r_1^2 r_2^2)^2 \left[2(2r_1 2r_2) + n^2 r_0^2 \lambda^2 (2r_1 2r_2)^2 \right]^2 \left(\frac{r_1 + r_2}{r_1 r_2} \right) \times$$

$$(r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K \times (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \gamma)^{\frac{M}{2}} \exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle \quad (\text{III} - 48a)$$

Posons $u = \cos \gamma$; $\nu = r_1 + r_2$; $\omega = r_1 - r_2$

L'intégrale devient :

$$C_{JKM2131} = -8\pi^2 Z e^2 \int_0^\infty dv \int_{-v}^v d\omega \int_{-1}^1 du (v^2 - \omega^2) \left[2(2r_1 2r_2) + n'^2 r_0^2 \lambda'^2 (2r_1 2r_2)^2 \right]^2 v^{J+1} \omega^K$$

$$\left(\frac{v^2 + \omega^2 - u(v^2 - \omega^2)}{2} \right)^{\frac{M}{2}} \exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle \quad (\text{III} - 48b)$$

L'intégrale suivant u nous donne :

$$C_{JKM2131} = -\frac{8\pi^2 Z e^2}{M+2} \int_0^\infty dv \int_{-v}^v d\omega \left[2(2r_1 2r_2) + n'^2 r_0^2 \lambda'^2 (2r_1 2r_2)^2 \right]^2 v^{J+1} \omega^K (v^{M+2} - \omega^{M+2})$$

$$\exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle \quad (\text{III} - 48c)$$

L'intégrale suivant ω puis sur v nous donne :

$$C_{JKM2131} = -\frac{32\pi^2 Z e^2}{M+2} \left(\frac{1}{K+1} - \frac{2}{K+3} + \frac{1}{K+5} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{2}{K+M+5} - \frac{1}{K+M+7} \right)$$

$$(J+K+M+8)! \left(\frac{n_1^2 + n_2^2}{2(n_1^2 \lambda + n_2^2 \lambda')} \right)^{J+K+M+9}$$

$$- \frac{32\pi^2 Z e^2}{M+2} n'^2 r_0^2 \lambda'^2 \left(\frac{1}{K+1} - \frac{3}{K+3} + \frac{3}{K+5} - \frac{1}{K+7} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{3}{K+M+5} - \frac{3}{K+M+7} \right.$$

$$\left. + \frac{1}{K+M+9} \right) (J+K+M+10)! \left(\frac{n_1^2 + n_2^2}{2(n_1^2 \lambda + n_2^2 \lambda')} \right)^{J+K+M+11} +$$

$$- \frac{8\pi^2 Z e^2}{M+2} n^4 r_0^4 \lambda^4 \left(\frac{1}{K+1} - \frac{4}{K+3} + \frac{6}{K+5} - \frac{4}{K+7} + \frac{1}{K+9} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{4}{K+M+5} \right.$$

$$\left. - \frac{6}{K+M+7} + \frac{4}{K+M+9} - \frac{1}{K+M+11} \right) (J+K+M+12)! \left(\frac{n_1^2 + n_2^2}{2(n_1^2 \lambda + n_2^2 \lambda')} \right)^{J+K+M+13}$$

$$(\text{III} - 48d)$$

Pour $K = 0, 2, 4, 6, \dots$

$$C_{JKM2131} = 0 \text{ pour } K = 1, 3, 5, 7, \dots \quad (\text{III} - 48e)$$

Cas de l'état 2p3d

$$n=2 ; l=1 ; \nu=0$$

$$n'=3 ; l'=2 ; \nu'=0$$

$$C_{JKM2132} = -8\pi^2 Z e^2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{-1}^1 d(\cos \gamma)_1 (r_1^2 r_2^2)^2 \left[(2r_1 2r_2) + (2r_1 2r_2)^2 \right]^2 \left(\frac{r_1 + r_2}{r_1 r_2} \right) (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K \times (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \gamma)^{\frac{M}{2}} \exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle \quad (\text{III} - 49a)$$

Posons $u = \cos \gamma$; $\nu = r_1 + r_2$; $\omega = r_1 - r_2$

L'intégrale devient :

$$C_{JKM2132} = -8\pi^2 Z e^2 \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^{\nu} d\omega \int_{-1}^1 du (\nu^2 - \omega^2) \left[(2r_1 2r_2) + (2r_1 2r_2)^2 \right]^2 \nu^{J+1} \omega^K \left(\frac{\nu^2 + \omega^2 - u(\nu^2 - \omega^2)}{2} \right)^{\frac{M}{2}} \exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle \quad (\text{III} - 49b)$$

L'intégrale suivant u nous donne :

$$C_{JKM2132} = -\frac{8\pi^2 Z e^2}{M+2} \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^{\nu} d\omega \left[(2r_1 2r_2) + (2r_1 2r_2)^2 \right]^2 \nu^{J+1} \omega^K (\nu^{M+2} - \omega^{M+2}) \exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle \quad (\text{III} - 49c)$$

L'intégrale suivant ω puis sur ν nous donne :

$$C_{JKM2132} = -\frac{8\pi^2 Z e^2}{M+2} \left(\frac{1}{K+1} - \frac{2}{K+3} + \frac{1}{K+5} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{2}{K+M+5} - \frac{1}{K+M+7} \right) (J+K+M+8)! \left(\frac{n_1^2 + n_2^2}{2(n_1^2 \lambda + n_2^2 \lambda')} \right)^{J+K+M+9}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{16\pi^2 Ze^2}{M+2} \left(\frac{1}{K+1} - \frac{3}{K+3} + \frac{3}{K+5} - \frac{1}{K+7} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{3}{K+M+5} - \frac{3}{K+M+7} \right. \\
& \left. + \frac{1}{K+M+9} \right) (J+K+M+10)! \left(\frac{n_1^2 + n_2^2}{2(n_1^2 \lambda + n_2^2 \lambda')} \right)^{J+K+M+11} \\
& -\frac{8\pi^2 Ze^2}{M+2} \left(\frac{1}{K+1} - \frac{4}{K+3} + \frac{6}{K+5} - \frac{4}{K+7} + \frac{1}{K+9} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{4}{K+M+5} - \frac{6}{K+M+7} \right. \\
& \left. + \frac{4}{K+M+9} - \frac{1}{K+M+11} \right) (J+K+M+12)! \left(\frac{n_1^2 + n_2^2}{2(n_1^2 \lambda + n_2^2 \lambda')} \right)^{J+K+M+13}
\end{aligned} \tag{III-49d}$$

Pour $K = 0, 2, 4, 6, \dots$

$$C_{JKM2132} = 0 \text{ pour } K = 1, 3, 5, 7, \dots \tag{III-49e}$$

III. 2. 4. Les éléments matriciels de l'opérateur de l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux électrons des états $nln'l$ et $nln'l'$

Les éléments matriciels $W_{JKMnl n'l}$ de l'opérateur de l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux électrons des états $nln'l$ sont définis ci-dessous :

$$W_{JKMnl n'l} = \langle \phi_{jkmnl n'l} | W | \phi_{j'k'm' n'l n'l'} \rangle \tag{III-50a}$$

$$W_{JKMnl n'l} = \langle \phi_{jkmnl n'l} | \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \phi_{j'k'm' n'l n'l'} \rangle \tag{III-50b}$$

$$W_{JKMnl n'l} = e^2 \iiint d\vec{r}_1^3 d\vec{r}_2^3 \phi_{jkmnl n'l}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left(\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \phi_{j'k'm' n'l n'l'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \tag{III-50c}$$

$$\begin{aligned}
W_{JKMnl n'l} &= e^2 \iiint d\vec{r}_1^3 d\vec{r}_2^3 \langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n'-l'-1} (n'^2 r_0^2 \lambda'^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \rangle^2 \\
&\times (r_1 + r_2)^{j+j'} (r_1 - r_2)^{k+k'} |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{m+m'} |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-1} \exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle
\end{aligned} \tag{III-50d}$$

$$W_{JKMnl'n'l'} = e^2 \iiint dr_1^3 dr_2^3 \left\langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n'-l'-1} (n'^2 r_0'^2 \lambda'^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \right\rangle^2 \times$$

$$(r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^{M-1} \exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle \quad (\text{III} - 50e)$$

$$W_{JKMnl'n'l'} = e^2 N_{JKM-1nl'n'l'} \quad (\text{III} - 50f)$$

Les éléments matriciels $W_{JKMnl'n'l'}$ de l'opérateur de l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux électrons des états $nl'n'l'$ sont définis ci-dessous :

$$W_{JKMnl'n'l'} = \langle \phi_{jkmnl'n'l'} | W | \phi_{j'k'm'nl'n'l'} \rangle \quad (\text{III} - 51a)$$

$$W_{JKMnl'n'l'} = \langle \phi_{jkmnl'n'l'} | \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \phi_{j'k'm'nl'n'l'} \rangle \quad (\text{III} - 51b)$$

$$W_{JKMnl'n'l'} = e^2 \iiint dr_1^3 dr_2^3 \phi_{jkmnl'n'l'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left(\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) \phi_{j'k'm'nl'n'l'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{III} - 51c)$$

$$W_{JKMnl'n'l'} = e^2 \iiint dr_1^3 dr_2^3 \left\langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n'-l'-1} (n'^2 r_0'^2 \lambda'^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \right\rangle^2 \times$$

$$\times (r_1 + r_2)^{j+j'} (r_1 - r_2)^{k+k'} \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^{m+m'} \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^{-1} \exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle \quad (\text{III} - 51d)$$

$$W_{JKMnl'n'l'} = e^2 \iiint dr_1^3 dr_2^3 \left\langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n'-l'-1} (n'^2 r_0'^2 \lambda'^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \right\rangle^2 \times$$

$$(r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^{M-1} \exp\langle -2\lambda r_1 - 2\lambda' r_2 \rangle \quad (\text{III} - 51e)$$

$$W_{JKMnl'n'l'} = e^2 N_{JKM-1nl'n'l'} \quad (\text{III} - 51f)$$

III. 2. 5. Résultats et discussions

Dans cette partie, nous présentons les résultats de notre étude sur les calculs des énergies de quelques états singulets et triplets $nln'l$ et $nln'l'$ de l'hélium et des ions héliumoides de charges nucléaires $Z \leq 10$.

Nous comparons dans les tableaux VIII et IX les états 1^3S^e ; les tableaux X et XI les états 1^3P^o ; les tableaux XII et XIII les états 1^3D^e ; le tableau XIV les états 1^3F^e ; le tableau XV les états 1^3G^e . Dans le tableau XVI nous comparons nos résultats avec ceux obtenus expérimentalement.

Dans les VIII-XV, nous comparons nos résultats avec les valeurs théoriques de Ivanov et Ho [80], Ho [20,24], Ho et Bathia [21] qui ont utilisés la méthode de la rotation complexe. Des comparaisons ont été faites avec les valeurs théoriques de D. Ray et al. [14] utilisant la théorie des perturbations indépendantes du temps; Sakho [81-83] utilisant la méthode de la constante d'écran par unité de charge nucléaire; Lipsky et al. [36] utilisant la méthode de la diagonalisation tronquée; Ivanov and Safronova [84] utilisant la méthode de la double sommation; Bachau et al. [75] utilisant le formalisme de la projection de Feshbach.

Nous avons également comparé nos résultats à ceux obtenus expérimentalement par : l'analyse des électrons éjectés lors des collisions électroniques par Hicks et Comer [76]; photoabsorption par Madden et Codling [85] et Dehz et Ederer [86]; photionisation par Diels et al. [34]; source de lumière avancée par Scully et al. [88].

Pour comparer nos résultats théoriques nous utilisons pour l'énergie de conversion: $1 \text{ a.u.} = 2 \text{ Ry} = 27.211396 \text{ eV}$. Pour comparer avec les valeurs expérimentales, nous utilisons pour l'état fondamental de He, l'énergie $E = -5.807744 \text{ Ry}$ et pour Li^+ , l'énergie $E = -14.55982 \text{ Ry}$ [78].

Dans le tableau VIII, nous comparons nos résultats avec ceux théoriques de Sakho [81], Ho [20], D. Ray et al. et Lipsky et al. Pour l'état $2s3s \ 1^3S^e$; Sakho [81], Ivanov et Safronova, D. Ray et al. et Lipsky et al. Pour l'état $2s4s \ 1^3S^e$; D. Ray et al. et Lipsky et al. Nous notons un léger désaccord entre nos résultats et les autres calculs. Pour l'état $3s4s \ 1^3S^e$, la comparaison avec les valeurs théoriques de D. Ray et al. est en bon accord.

Tableau VIII: Comparaison des énergies des états doublement excités $2s3s\ ^1S^e$, $2s4s\ ^1S^e$ et $3s4s\ ^1S^e$ de l'hélium et des ions héliumoides ($Z = 2 - 10$) avec d'autres résultats. Les valeurs des énergies E sont en eV.

Z	$2s3s\ ^1S^e$					$2s4s\ ^1S^e$					$3s4s\ ^1S^e$		
	Present results	Sakho	Ho	D. Ray and al.	Lipsky and al.	Present results	Sakho	Ivanov and Safronova	D. Ray and al.	Lipsky and al.	Present results	D. Ray and al.	Lipsky and al.
	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E
2	15.165734	16.063159	16.052682	16.196223	16.643595	13.471787	14.816605	14.566260	15.287362	14.803516	7.393014	7.850487	7.644089
3	37.115482	38.498411	38.519771	38.368068	38.414137	32.829593	34.722286	34.362550	35.159844	33.661612	18.012297	18.495586	18.435884
4	68.976266	70.769494	70.805412	70.350710	70.658117	60.852820	63.135065	62.662402	63.542419	61.425971	33.385160	33.960911	33.953237
5	110.800839	112.870970	112.913687	112.187143	112.737602	97.598041	100.052490	99.465815	100.445426	100.102861	53.558694	53.698969	54.196121
6	162.605813	164.800650	164.846637			143.088282	145.474570	144.772790			78.557306		
7	224.396878	226.557730	226.602900			197.333452	199.400210	198.583325			108.393189		
8	296.176160	298.141930	298.187919			260.338149	261.829960	260.897422			143.072485		
9	377.944499	379.552710	379.596253			332.104666	332.763260	331.706917			182.598416		
10	469.702254	470.790350	470.830621			412.634221	412.200130	411.028136			228.972731		

Tableau IX : Comparaison des énergies des états doublement excités $2s3s\ ^3S^e$, $2s4s\ ^3S^e$ et $3s4s\ ^3S^e$ de l'hélium et des ions héliumoides ($Z = 2 - 10$) avec d'autres résultats. Les valeurs des énergies E sont en eV.

Z	$2s3s\ ^3S^e$				$2s4s\ ^3S^e$				$3s4s\ ^3S^e$	
	Present results	Sakho	Ivanov and Safronova	Lipsky and al.	Present results	Sakho	Ivanov and Safronova	Lipsky and al.	Present results	Lipsky and al.
	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E
2	16.095664	16.367654	15.934993	15.219578	13.895917	14.941777	14.726807	15.930095	7.687220	7.815085
3	38.862656	39.140872	38.414327	39.166559	33.726418	34.982970	34.653712	34.082273	18.577790	18.754584
4	71.581384	71.761893	70.722418	71.781485	62.270834	63.533167	63.084179	62.173822	34.259321	34.419341
5	114.261149	114.219834	112.856543	114.225276	99.540911	100.592367	100.018207	100.636776	54.745912	54.808894
6	166.904670	166.508709	164.813983		145.540779	146.157850	145.455796		80.042436	
7	229.512933	228.624706	226.600179		200.272170	200.224172	199.394225		110.150761	
8	302.086355	300.571637	298.209688		263.735914	262.796778	261.838936		145.071700	
9	384.625137	382.344604	379.653396		335.932452	333.883012	332.768161		184.805603	
10	477.129381	473.943605	470.920419		416.862037	413.455393	412.225438		229.352677	

Tableau X : Comparaison des énergies des états doublement excités $2s3p\ ^1P^0$, $2s4p\ ^1P^0$ et $3s4p\ ^1P^0$ de l'hélium et des ions héliumoides ($Z = 2 - 10$) avec d'autres résultats. Les valeurs des énergies E sont en eV

Z	$2s3p\ ^1P^0$				$2s4p\ ^1P^0$			$3s4p\ ^1P^0$			
	Present	Sakho	Ho	Lipsky and	Present	Sakho	Lipsky and	Present	Sakho	Bachau	Lipsky and
	results	al.	- E	al.	results	al.	al.	results	and al.	and al.	al.
	- E	- E	- E	- E	- E	- E	- E	- E	- E	- E	- E
2	14.738373	15.303416	15.347227	15.317839	13.278321	14.522858	14.527211	7.098636	7.239047	7.379730	7.366941
3	36.102260	37.026546	37.046410	36.913428	32.357187	34.146492	34.090328	17.346164	17.860063	17.954079	17.916636
4	67.186616	68.578160	68.525097	68.270671	59.977511	62.273823	62.146447	32.287681	33.205114	33.252325	33.180787
5	108.128907	109.951591	109.807506	109.449241	96.195915	98.904716	98.651052	52.087291	53.274607	53.252701	53.170768
6	159.070797	161.153778	160.905066		141.035539	144.039170		76.920518	78.068134	77.960649	
7	220.200161	222.182136	221.820497		194.506389	197.677186		106.977898	107.585968	107.430591	
8	291.789818	293.036938	292.557881		256.613163	259.818626		142.464024	141.827836	141.608104	
9	374.264996	373.717911	373.119940		327.358264	330.463764		183.592676	180.794011	180.493189	
10	468.363038	464.225327	463.503953		406.743040	409.612463		230.872857	224.484493	224.113057	

Tableau XI : Comparaison des énergies des états doublement excités $2s3p\ ^3P^0$, $2s4p\ ^3P^0$ et $3s4p\ ^3P^0$ de l'hélium et des ions héliumoides ($Z = 2 - 10$) avec d'autres résultats. Les valeurs des énergies E sont en eV

Z	$2s3p\ ^3P^0$				$2s4p\ ^3P^0$			$3s4p\ ^3P^0$			
	Present	Sakho	Ho	Lipsky and	Present	Sakho	Lipsky and	Present	Sakho	Bachau	Lipsky and
	results	al.	- E	al.	results	al.	al.	results	and al.	and al.	al.
	- E	- E	- E	- E	- E	- E	- E	- E	- E	- E	- E
2	15.639786	15.945587	15.756214	15.873876	13.708117	14.785584	14.754046	7.327774	7.331294	7.589258	7.607245
3	37.778908	38.226569	38.055518	38.176280	33.264523	34.646501	34.629494	17.761761	15.955167	18.378576	18.375915
4	69.638936	70.333567	70.185129	70.323335	61.414127	63.010980	63.019035	32.896730	33.301850	33.878188	33.862814
5	111.275300	112.266872	112.141428	112.310764	98.168803	99.879020	99.274383	52.861739	53.372023	54.123466	54.081099
6	162.754336	164.026621	163.923898		143.532748	145.250622		77.807259	78.166231	79.076316	
7	224.161617	225.612541	225.532539		197.507757	199.125784		107.907445	107.684473	108.763949	
8	295.608303	298.875007	296.967352		260.094734	261.504508		143.356511	141.926750	143.159154	
9	377.239537	378.263574	378.228377		331.294203	332.386793		184.362218	180.893197	182.289141	
10	469.247677	469.335368	469.315627		411.106516	411.772640		231.137793	224.583814	226.153912	

Dans le tableau IX, nous comparons nos résultats avec ceux de Sakho [81], Ivanov et Safronova et Lipsky et al. pour les états $2s3s\ ^3S^e$ et $2s4s\ ^3S^e$; Lipsky et al. pour l'état $3s4s\ ^3S^e$. Pour ces états, nous notons généralement un assez bon accord quand Z est faible entre nos résultats et ceux de Sakho, Ivanov et Safronova et Lipsky et al.

Des comparaisons ont été faites dans les tableaux X et XI avec les résultats de Sakho et al. [82,83], H. Bachau et al., Ho [21] et Lipsky et al. pour l'état $2s3p\ ^1,3P^o$; Lipsky et al. pour les états $2s4p\ ^1,3P^o$ et $3s4p\ ^1,3P^o$. Pour les états $2s3p\ ^1P^o$, $2s4p\ ^1P^o$ and $3s4p\ ^1P^o$. Nous notons généralement un assez bon accord pour Z faible. Un bon accord est noté pour les états $2s3p\ ^3P^o$ et $2s4p\ ^3P^o$, un léger désaccord est remarqué pour les états $3s4p\ ^1,3P^o$ quand Z est grand.

Le tableau XII compare nos résultats avec ceux théorique de Sakho [81], Ho et Bathia, D. Ray et al. et Lipsky et al. pour l'état $2p3p\ ^1D^e$; Sakho [81], D. Ray et al. et Lipsky et al. pour l'état $2p4p\ ^1D^e$, D. Ray et al. et Lipsky et al. pour l'état $3p4p\ ^1D^e$. Nous notons un accord satisfaisant quand Z est faible entre nos résultats et ceux de Sakho, Ho et Bhatia, D. Ray et al. et Lipsky et al..

Nous comparons nos résultats dans le tableau XIII avec ceux de Sakho, Ho et Bhatia et Lipsky et al. pour l'état $2p3p\ ^3D^e$; Sakho [81], Lipsky et al. pour l'état $2p4p\ ^3D^e$; Lipsky et al. pour l'état $3p4p\ ^3D^e$. Nous notons généralement un bon accord entre nos résultats et ceux de Sakho, Ho et Bhatia et Lipsky et al.

Dans le tableau XIV, nous comparons nos résultats avec ceux de Lipsky et al. pour les états $2p3d\ ^1,3F^e$ et $2p4d\ ^1,3F^e$. Nous notons généralement un accord satisfaisant pour $Z \leq 4$ entre nos résultats et ceux de Lipsky et al.

Tableau XII : Comparaison des énergies des états doublement excités $2p3p \ ^1D^e$, $2p4p \ ^1D^e$ et $3p4p \ ^1D^e$ de l'hélium et des ions héliumoides ($Z = 2 - 10$) avec d'autres résultats. Les valeurs des énergies E sont en eV.

Z	$2p3p \ ^1D^e$					$2p4p \ ^1D^e$				$3p4p \ ^1D^e$		
	Present results	Sakho	Ho and Bathia	D. Ray and al.	Lipsky and al.	Present results	Sakho	D. Ray and al.	Lipsky and al.	Present results	D. Ray and al.	Lipsky and al.
	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E
2	14.913710	15.485189		15.888735	15.132719	13.278352	14.597553	15.164911	14.402121	7.331922	7.747084	7.511324
3	36.509663	37.385737	36.631178	37.557169	36.575789	32.357248	34.295067	34.825144	33.890895	17.865424	18.207145	18.190900
4	67.865484	69.114769	67.882922	69.041842	67.756894	59.195913	62.496957	63.006354	61.866605	33.119907	33.144569	33.586183
5	109.033816	110.670920	108.926946	110.369422	108.731894	96.195913	99.202409	99.707997	98.436218	53.156033	53.078549	53.720629
6	160.030974	162.053930	159.777970			141.035323	144.411690			78.029139		
7	220.862438	223.263520	220.443464			194.505733	198.124810			107.811285		
8	291.530211	294.299968	290.927511			256.611737	260.341220			142.612407		
9	372.035049	375.162160	371.232694			327.355621	331.061460			182.600509		
10	462.377265	465.851210	461.360239			406.738598	410.285270			228.028595		

Tableau XIII : Comparaison des énergies des états doublement excités $2p3p \ ^3D^e$, $2p4p \ ^3D^e$ et $3p4p \ ^3D^e$ de l'hélium et des ions héliumoides ($Z = 2 - 10$) avec d'autres résultats. Les valeurs des énergies E sont en eV.

Z	$2p3p \ ^3D^e$				$2p4p \ ^3D^e$			$3p4p \ ^3D^e$	
	Present results	Sakho	Ho and Bathia	Lipsky and al.	Present results	Sakho	Lipsky and al.	Present results	Lipsky and al.
	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E
2	15.822041	15.874312	15.885585	15.869550	13.708141	14.714562	14.402692	7.556071	7.275647
3	38.203796	38.192011	38.247476	38.204963	33.264567	34.576705	33.897889	18.262149	17.753368
4	70.372148	70.352615	70.432278	70.368588	61.414168	62.954925	61.899667	33.683893	32.950606
5	112.336311	112.346060	112.441420	112.362194	98.168776	99.841605	99.802039	53.847245	52.873538
6	164.098917	164.169070	164.275014		143.532539	145.234300		78.776984	
7	225.660899	225.820300	225.934382		197.507189	199.132180		108.542297	
8	297.022644	297.298920	297.419540		260.093552	261.534170		143.210425	
9	378.184333	378.604670	378.730652		331.292066	332.444054		182.925460	
10	469.146057	469.737270	469.867833		411.102982	411.850740		227.904534	

Tableau XIV : Comparaison des énergies des états doublement excités $2p3d \ ^1F^0$, $2p4d \ ^1F^0$ de l'hélium et des ions héliumoïdes ($Z = 2 - 10$) avec d'autres résultats. Les valeurs des énergies E sont en eV.

Z	$2p3d \ ^1F^0$		$2p4d \ ^1F^0$		$2p3d \ ^3F^0$		$2p4d \ ^3F^0$	
	Present results	Lipsky and al.						
	- E	- E	- E	- E	- E	- E	- E	- E
2	14.716530	15.182571	13.278803	14.478830	15.514621	15.398221	13.708762	14.576437
3	36.610077	36.576225	32.360402	33.959958	38.131967	37.380621	33.268495	34.305978
4	69.673385	67.657380	59.989254	61.875666	71.989489	69.209736	61.427922	62.537094
5	115.301510		96.227243	98.274392	118.400835		98.204406	99.274492
6	175.013223		141.104465		178.759955		143.609336	
7	250.196512		194.639589		254.284838		197.653415	
8	341.878551		256.847693		345.834093		260.348191	
9	450.644178		327.743316		453.870792		331.706602	
10	576.701944		407.341718		578.541057		411.743203	

Tableau XV : Comparaison des énergies des états doublement excités $3d4d \ ^1G^e$, $3d4d \ ^3G^e$ de l'hélium et des ions héliumoïdes ($Z = 2 - 10$) avec d'autres résultats. Les valeurs des énergies E sont en eV.

Z	$3d4d \ ^1G^e$			$3d4d \ ^3G^e$	
	Present results	I. A. Ivanov and Y. K. Ho	D. Ray and al.	Present results	I. A. Ivanov and Y. K. Ho
	- E	- E	- E	- E	- E
2	7.269200	7.124825	7.613748	7.555877	7.335355
3	17.711995	17.447295	17.812580	18.260703	17.875652
4	32.830324	32.504489	32.752725	33.575956	33.128175
5	52.671096	52.292262	52.425476	53.815760	53.099050
6	77.258689	76.807689		78.684971	77.790923
7	106.605326	106.049310		108.285445	107.205060
8	140.717179	140.016360		142.617955	141.342140
9	179.597421	178.708440		181.682869	180.202570
10	223.247775	222.125260		225.480359	223.786600

Dans le tableau XV nous avons listé les énergies calculées et nous les avons comparées avec ceux de I. A. Ivanov et Y. K. Ho et D. Ray et al. pour l'état $3d4d\ ^1G^e$; I. A. Ivanov et Y. K. Ho pour l'état $3d4d\ ^3G^e$. Nous notons généralement un bon accord entre nos résultats et ceux I. A. Ivanov et Y. K. Ho et D. Ray et al.

Nous avons également comparé dans le tableau XVI nos résultats avec ceux obtenus expérimentalement. Nos résultats sont eV, l'énergie de l'état fondamental de He est $E=-5.80744\text{ Ry}$ et celle de Li^+ est $E=-14.55982\text{ Ry}$. Pour He, l'accord avec l'expérience de la photoabsorption de Madden et Codling, l'analyse des électrons éjectés lors des collisions électroniques de Hicks and Comer peut être considérée comme acceptable. L'accord entre les résultats expérimentaux de Dehz et Ederer peut être également considéré comme étant acceptable. Pour Li^+ , de même, l'accord entre nos résultats et ceux expérimentaux de la photoionisation de Diel et al., et de Scully et al. est satisfaisant.

Tableau XVI: Comparaison des valeurs des énergies de quelques états doublement excités avec d'autres résultats expérimentaux. Les valeurs des énergies E sont en eV, elles sont mesurées par rapport à l'état fondamental de He ($E=-79.014274\text{eV}$) et par rapport à l'état fondamental de Li^+ ($E=-198.096513\text{eV}$)

States	He				Li+		
	Present work	Hicks and Comer	Madden and Coldling	Dehz and Ederer	Present work	Diel and al.	Scully and al.
$2s3s\ ^1S^e$	63.85	62.94			160.98	159.65	
$2s4s\ ^1S^e$	65.54	64.18			165.62	163.34	
$2s3p\ ^1P^o$	64.27	63.65	63.65	63.65	161.99	161.07	161.07
$2s4p\ ^1P^o$	65.74		64.47	64.47	164.37	163.95	163.95
$3s4p\ ^1P^o$	71.91		69.90		180.75		
$2s3p\ ^3P^o$	63.37				160.32	159.87	
$2s4p\ ^3P^o$	65.30				164.83	163.45	
$2p3p\ ^1D^e$	64.10	63.50			161.59	160.76	
$2p4p\ ^1D^e$	65.73	64.39			165.74		

En résumé, nous avons calculé les énergies des états singulets et triplets doublement excités de l'hélium et des ions héliumoïdes en utilisant des fonctions d'onde de formes spéciales, de type Hylleraas et en développant une approximation qui nous a permis de faire les calculs de ces états. Ces derniers ont été faits à l'aide de la méthode variationnelle combinée à la théorie de l'interaction des configurations avec un Hamiltonien réel. Nous notons généralement, un accord assez satisfaisant entre nos résultats et les autres calculs disponibles. Les légers désaccords notés entre nos résultats et ceux obtenus par d'autres méthodes de calculs peuvent être expliqués par le fait que nous avons négligé dans nos calculs les effets provenant des interactions entre les canaux ouverts et fermés.

Ces légers désaccords peuvent aussi être expliqués par le choix de la partie angulaire des fonctions d'onde qui ne tient pas compte assez des effets des corrélations électroniques dans les systèmes atomiques doublement excités et par le fait que nous avons inclus une approximation dans l'expression des éléments matriciels.

Nos résultats sont actuellement soumis pour une publication dans une revue internationale.

CONCLUSION

Dans le présent travail, après une revue de quelques méthodes théoriques utilisées dans l'étude des systèmes à deux électrons, nous avons fait une étude détaillée de la méthode variationnelle combinée à la théorie de l'interaction des configurations concernant la description des états singulets et triplets doublement excités. C'est ainsi que nous avons d'abord calculé les énergies de quelques états singulets et triplets des électrons de même valence doublement excités $(nl)^2$ et $nl n l'$ de l'ion négatif d'hydrogène et de quelques états triplets doublement excités $nl n l'$ de l'hélium et des ions héliumoïdes de charge nucléaire $Z \leq 10$. Nous avons ensuite calculé des énergies de quelques états singulets et triplets des électrons de valences différentes doublement excités $nl n' l$ et $nl n' l'$ de l'hélium et des ions héliumoïdes de charge nucléaire $Z \leq 10$.

Pour les calculs de ces énergies, nous avons utilisé un Hamiltonien réel avec des bases de faibles dimensions contenant au maximum treize (13) fonctions pour obtenir des résultats comparables à ceux de la littérature utilisant des bases d'une grande dimension. Ces calculs ont été faits au moyen d'un ordinateur de bureau beaucoup moins puissant que ceux utilisés par d'autres méthodes théoriques, où la taille de la base est plus importante

Aux termes de cette étude nous pouvons tirer les principaux enseignements suivants :

- les résultats de nos calculs sur les énergies de quelques états singulets et triplets des électrons de même valence doublement excités $(nl)^2$ et $nl n l'$ de l'ion négatif et de quelques états triplets doublement excités $nl n l'$ de l'hélium et des ions héliumoïdes de charge nucléaire $Z \leq 10$ sont en général en accord avec les autres résultats théoriques et expérimentaux.

- les résultats de nos calculs sur les énergies de quelques états singulets et triplets des électrons de valences différentes doublement excités $nln'l$ et $nln'l'$ de l'hélium et des ions héliumoïdes de charge nucléaire $Z \leq 10$ sont aussi en bon accord avec les autres résultats théoriques disponibles

- les résultats assez satisfaisants que nous avons obtenus montrent bien que les fonctions d'onde de formes spéciales de type Hylleraas que nous avons utilisées sont adaptées à la description des systèmes atomiques aussi bien d'électrons même valence que de valences différentes contrairement au cas de certaines études utilisant la méthode de la rotation complexe et des fonctions d'onde de type Hylleraas où on a recours aux fonctions d'onde de Slater lorsqu'on passe à l'étude des états singulets et triplets doublement excités des systèmes atomiques d'électrons de valences différentes.

Une perspective intéressante à ce travail est de calculer les largeurs totales des résonances autoionisantes dans les systèmes atomiques à deux électrons et d'étendre le champ d'étude aux calculs des paramètres caractéristiques de l'état fondamental et des états triplement excités du lithium et des ions lithiuoïdes.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- Balashov V. V., Grishanova S. L., Kruglova I. M. and Senashenko V. S. " *Resonance Photoionisation of Helium and Helium-Like Ions* ", Opt. Spectrosc., 1970. **28**: p. 859
- 2- Senashenko V. S. and Wagué A., " *Resonance photoabsorption of the helium atom in the vicinity of the (3s3p) ¹P resonance* ". J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.1979. **12**: p. L269
- 3- Wagué A., Safronava U. I., and Senashenko V. S., " *Quelques particularités de la photoabsorption résonnante des ions héliumoides multichargés* " Opt. Spectrosc., 1981. **51**: p. 951
- 4- Wagué A., " *Application of the diagonalization approximation to the n=3 resonant photoionization of helium-like systems* ". Z. Phys. D: Atoms, Molecules and Cluster, 1987. **6**: p. 337
- 5- Wagué A., " *Calculation of the photo-electrons angular distribution asymmetry parameter β_{2p} near the (3s3p) ¹P resonance of He* ". Z. Phys. D: Atoms, Molecules and Cluster, 1988. **8**: p. 251
- 6- Wagué A., " *Intermediate-coupling effects on the n=2 resonant photo-ionization of multiply-charged helium-like ions* ". Z. Phys. D: Atoms, Molecules and Cluster, 1989. **13**: p. 123
- 7- Wagué A., " *Resonance photoionisation of the metastable 2^{1,3}S helium near the n=2 and n=3 excitation thresholds of He* ". Z. Phys. D: Atoms, Molecules and Cluster, 1990. **15** : p. 199
- 8- Wagué A., " *Etude théorique des processus de photoabsorption des systèmes atomiques à deux électrons* ". Thèse de Doctorat d'Etat, 1984. N 115, Université Paul Sébastier de Toulouse
- 9- Faye N. A. B. and Wagué A., " *Doubly-excited states resonance of the helium-like nitrogen ion N⁵⁺ near the n=3 threshold of N⁶⁺* ". Z. Phys. D, 1994. **31**: p. 37
- 10- Faye N. A. B. and Wagué A., " *Resonant photoionization of O⁶⁺ below the n=3 threshold of the reduced ion* ". Z. Phys. B, 1995. **28**: p. 1735

- 11-Ndao A. S., Wagué A., Faye N. A. B. and Konté A., " *High-lying $^{1,3}P^0$ resonance states of He ($n = 4$) and H^- ($n = 5$)* ". Eur. Phys. J. D, 1999. **5**: p. 327
- 12-Perkins J. F., " *Variational-Bound Method for Autoionization States* ". Phys. Rev., 1969. **178**: p. 89 – 92
- 13-Stewart A. L., " *The $1s2p\ ^3P$ triplet continuum and the photoionisation of the $1s2s\ ^3S$ state of helium* ". J. Phys. B, 1979. **12**: p. 401
- 14-Ray D. and Mukherjee P. K., " *Doubly excited $^1S^e$, $^1D^e$, and $^1G^e$ state of He, Li^+ , Be^{2+} and B^{3+}* ". J. Phys. B, 1991. **24**: p. 1241-1249
- 15-Ray D., Kundu B., Mukherjee P. K., Ohtsuki K. and Ohno K., " *Time-dependent perturbation calculation for the doubly excited states in two-electron systems* ". Phys. Lett. A, 1989. **136**: p. 423-427
- 16-Ngo C. N. H., " *Chimie quantique* ". Masson, Paris, 1995. p.294-295
- 17-Rivail J.L., " *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes* ". 1999
- 18-Sakho I., " *Nouvelle méthode de calcul des énergies de l'état fondamental et des états excités ($Nlnl'$; $^{2S+1}L^\pi$) des systèmes atomiques à deux électrons par la détermination de la constante d'écran par unité de charge nucléaire β ($Nlnl'$; $^{2S+1}L^\pi$; Z)* ", Thèse de doctorat 3ème cycle, 2007. Université Cheikh Anta Diop de Dakar
- 19-Balslev E., Combes J. M., " *Spectral properties of many-body Schrödinger operators with dilatation-analytic interactions* " Commun. Math. Phys., 1971. **22**: p. 280
- 20-Ho Y. K., " *Autoionisation states of helium isoelectric sequence below the $n=3$ hydrogenic thresholds* ". J. Phys. B, 1979. **12**: p. 387
- 21-Ho Y. K. and Bathia A. K., " *Complex-coordinate calculation of $^{1,3}D$ resonances in two-electrons systems* ". Phys. Rev. A, 1991. **44**: p. 2895
- 22-Ho Y. K., " *Doubly excited resonances of the helium sequence associated with $N=4$ hydrogenic thresholds* ". Phys. Lett. A, 1980. **79**: p. 44 -46
- 23-Ho Y. K., " *Complex-coordinate calculations for doubly excited states of two-electron atoms* ". Phys. Rev. A, 1980. **23**: p. 2137

- 24-Ho Y. K., " *Strong electric-field effects on the doubly-excited intrashell states of He below the He⁺ (N=2) thresholds* ". Z. Phys. D, 1996. **38**: p. 191 -196
- 25-Ho Y. K., " *Doubly-excited ^{1,3}P⁰ autoionization states of He between the N=4 and N=6 thresholds of He⁺ ions* ". Z. Phys. D, 1997. **42**: p. 77 -81
- 26-Ho Y. K. and Callaway J., " *Multichannel resonances in electron-hydrogen scattering* ". Phys. Rev. A, 1983. **27**: p. 1887
- 27-Ho Y. K. and Callaway J., " *Doubly excited of helium atoms between the N=2 and N=3 He⁺ thresholds* ". J. Phys. B, 1985. **18**: p. 3481
- 28-Feshbach H., " *A Unified Theory of nuclear reactions. II* ". Ann. Phys., 1962. **19**: p. 287 -313
- 29-Oberoi R. S., " *Auto-ionisation states of two electron atoms* ". J. Phys. B, 1972. **5**: p. 1120
- 30-Hololen E. and Midtdal J., " *Tests of multiconfiguration energy-bound method for Feshbach-type autoionisation states of two-electron atoms II. Application to He states between higher thresholds* ". J. Phys. B, 1971. **4**: p. 32
- 31-Bhatia A. K. and Temkin A., " *Calculation of autoionization of He and H⁻ using the projection-operator formalism* ". Phys. Rev. A, 1975. **11**: p. 2018 -2024
- 32-Bhatia A. K. and Temkin A., " *Line-shape parameters for ¹P Feshbach resonances in He and Li⁺* ". Phys. Rev. A, 1984. **29**: p. 1895-1900
- 33-Altick P. L. and Moore E. N., " *The ¹P continuum wave functions of beryllium with energies from 0 to -3,5eV* ". Phys. Rev. Lett., 1965. **15**: p. 100
- 34-Lipsky L. and Russek A., " *Auto-Ionizing States in Helium* ". Phys. Rev. A, 1966. **142**: p. 59 -71
- 35-Lipsky L. and Connely M. J., " *Calculation of autoionization widths for two-electron systems* ". Phys. Rev. A, 1976. **14**: p. 2193
- 36-Lipsky L., Anania R. and Conneely M. J. " *Energy levels and classifications of doubly-excited states in two-electron systems with nuclear charge, Z= 1, 2, 3, 5, below the n=2 and n=3 thresholds* ". Atomic data and nuclear data tables., 1977. **20**: p. 127-141

- 37-Conneely M. J. and Lipsky L., " *Widths and configuration mixings of two-electron systems below the $N=2$ threshold* ". J. Phys. B, 1978. **11**: p. 4135
- 38-Hazi A. U. and Taylor H. S., " *Stabilization Method of Calculating Resonance Energies: Model Problem* ". Phys. Rev. A, 1970. **1**: p. 1109
- 39-Sow M. " *Calcul par la méthode de Hartree-Fock des énergies de l'état fondamental dans les atomes et les ions de charge Z avec $2 \leq Z \leq 9$* ", Mémoire de DEA, 2008, Université Cheikh Anta Diop de Dakar.
- 40-Cohen-Tannoudji, Diu, Laloë. " *Mécanique Quantique II* ", Herman éditeur, p. 1404 à 1411.
- 41-Hirst D. M. " *A Computational Approach to Chemistry* ". Blackwell Scientific Publicateurs, John P. Simons Ed. 1990
- 42-Slater J. C. " *The Theory of Complex Spectra* ", Phys. Rev, 1929, **34**:p.1293
- 43-Slater, J. C. " *Note on Hartree's Method* ", Phys. Rev. 1930, **35**: p.210-211
- 44-Slater, J. C. " *Statistical Exchange-Correlation in the Self-Consistent Field* ", Adv. Quantum Chem. 1972, **6**:p.1-92
- 45-Fock V. " *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems* ", Z. Phys. 1930, **61**:p.126
- 46-Slater, J. C. " *Atomic Shielding Constants* ", Phys. Rev. 1930, **36**: p.57
- 47-Brink D. M and Satchler G. R., " *Angular Momentum* ", second Edition (Clarendon Press, Oxford, 1968)
- 48-Sobelman I. " *Introduction to the theory of atomic spectra* ". Vol. 40. (Academy of Sciences of the USSR, P. N. Lebedev Physical Institute Leninsky Prospect 53, Moscou, USSR
- 49-Biaye M., " *Nouvelle description des états singulets doublement excités $(nl)^2$ et $nl n l'$ de l'hélium et des ions héliumoides de charge nucléaire $Z \leq 12$* ". Thèse de Doctorat d'état, 2005. Université Cheikh Anta Diop de Dakar.
- 50-Fano U. " *Effects of Configuration Interaction and Phase Shifts* ". Phys. Rev., 1961. **124**: p. 1866-1878
- 51-Hylleraas E. A., " *Über den Grundzustand des Heliumatoms* " Phys., 1928. **48**: p. 469

- 52-Hylleraas E. A. and Undheim B., "Numerische Berechnung der 2S-Terme von orthound Par-Helium". Z. Phys., 1930. **65**: p. 759
- 53-Biaye M., Konté A., Ndao A.S., Faye N. A. B. and Wagué A. "The Singlet Doubly Excited $(nl)^2$ States of Helium-Like Systems" Physica Scripta., 2005. **71**: p. 39-42
- 54-Biaye M., Konté A., Ndao A. S. and Wagué A. "Calculations of Doubly Excited $^1P^o$, $^1D^e$, $^1F^o$, $^1G^e$, $^1H^o$ Intrashell States of Helium Sequence using Special Forms of Hylleraas-Type Wave Functions" Physica Scripta., 2005. **72**: p. 373-376
- 55-Biaye M. "Etude dynamique des corrélations électroniques dans les états $(nl)^2$ ($n \leq 4$ et $l \leq 3$) de l'hélium et des ions héliumoides Li^+ , Be^{2+} , B^{3+} , C^{4+} , N^{5+} , O^{6+} , F^{7+} , Ne^{8+} , Na^{9+} , Mg^{10+} ". Thèse de 3^e Cycle, 1997. Université Cheikh Anta Diop de Dakar.
- 56-Ho Y. K. , " High-lying doubly excited $^1P^o$ states of H ". Phys. Rev. A, 1992. **45**: p. 148
- 57-Ho Y. K. , " Resonances in helium atoms associated with the $N=4$ and $N=5$ He^+ thresholds ". Z. Phys. D, 1989. **11**: p. 277-281
- 58-Ho Y. K. and Bhatia A. K., " Complex-coordinate calculation of $^1,^3P$ resonances in Ps using Hylleraas functions ". Phys. Rev. A, 1990. **42**: p. 1119
- 59-Ho Y. K. and Callaway J., " Resonances in H associated with the $N=4$, 5, and 6 hydrogen thresholds ". Phys. Rev. A, 1986. **34**: p. 130
- 60-Lindroth E., " Photodetachment of H and Li ". Phys. Rev. A, 1995. **52**: p. 2737
- 61-Bürgers A. and Lindroth E., " Doubly excited states in the negative hydrogen ion ". Eur. Phys. J. D, 2000. **10**: p. 327
- 62-Kuan W., H., Jian T. F. and Chung K. T., " Photodetachment of H ". Phys. Rev. A, 1999. **60**: p. 364
- 63-Sadeghpour H. R., Green C. H. and Cavagnero M., " Extensive eigenchannel R-matrix study of the H photodetachment spectrum ". Phys Rev. A, 1992. **45**: p. 1587
- 64-Tang J.-Z., Wakabayashi Y., Matsuzawa M., Watanabe S. and Shimamura I. " Critical study of photodetachment of H at energies up to the $n=4$ threshold ". Phys. Rev. A, 1994. **49**: p. 1021

- 65-MacArthur D. W., Butterfield D. A., Clark D. A., Donahue J. B., Gram P. A. M., Bryant H. C., Harvey C. J., Smith W. W. and Comtet G. " *Energy measurement of the lowest $^1P^0$ Feshbach resonance in H⁻* ". Phys. Rev. A, 1985. **32**: p. 1921
- 66-Hamm M. E., Hamm R. W., Donahue J., Gram P. A. M., Pratt J. C., Yates M. A., Bolton R. D., Clark D. A., Bryant H. C., Frost C. A., and Smith W. W." *Observation of Narrow Resonances in the H Photodetachment Cross Section near the n=3 Threshold* ". Phys. Rev. Lett., 1979. **43**: p. 1715
- 67-Cohen S., Bryant H. C., Harvey C. J., Stewart J. E., Butterfield K. B., Clark D. A., Donahue J. B., MacArthur D. W., Comtet G., Smith W. W." *Response of the $^1P^0$ resonance near n=3 in the H⁻ continuum to external electric fields* ". Phys. Rev. A, 1987. **36**: p. 4728
- 68-Halka M., Bryant H. C., Mackerraw E. P., Miller W., Mohagheghi A. H., Tang C. Y., Cohen S., Donahue J. B., Hsu A., Quick C. R. Tsee J. and Rozsak K. " *Observation of the partial decay into H⁰ (n'=2) by excited H⁻ near the n=3 and 4 thresholds* ". Phys. Rev. A, 1991. **44**: p. 6127
- 69-Rislove D. C., Strauss C. E. M., Bryant H. C., Gullet M. S., David J. F., Zhao X. M., and Miller W. A. " *Characterization of the $^1D^e$ autodetaching resonance in H⁻ and D⁻* ". Phys. Rev. A, 1998. **58**: p. 1889
- 70-Drake G., W. F., " *Haute précision des calculs variationnels pour l'état $1s^2\ ^1S$ de H⁻ et le $1s^2\ ^1S$, $1s2s\ ^1S$ et $1s2s\ ^3S$ Etats de l'hélium* ". Nucl. Instrum. Method Phys. Res. Sect. B, 1988. **31**: p. 7
- 71-Biaye M., Dieng M., Sakho I. and Wagué A. " *The doubly excited states description of the negative hydrogen ion using special forms of the Hylleraas type wave fonctions*". Chin. J. Phys., 2009. **47**: p. 166
- 72-Ho Y. K. and Bhatia A. K., " *Doubly excited $^1,3P^e$ states in heliumlike systems* ". Phys. Rev. A, 1993. **47**: p. 2628
- 73-Ho Y. K. and Bhatia A. K., " *Doubly-excited states in helium-like systems* ". J. Phys. B, 1997. **30**: p. 3597

- 74-Bhatia A. K. and Ho Y. K., " *Calculations of doubly excited $1,3F^0$ states in helium-like systems using Hylleraas functions* ". J. Phys. B, 1998. **31** : p. 3307
- 75-Bachau H., Martin F., Riera A. and Yanez M., " *Resonance, paramètres et propriétés de l'hélium comme les Etats-doublement excités: $2 \leq Z \leq 10$* ". At. Data Nucl. Data Tables, 1991. **48**: p. 167
- 76-Hicks P. J. and Comer J., " *Ejected electron spectroscopy of autoionizing states excited by low energy electron impact* ". J. Phys B, 1975. **8**: p. 1866
- 77-Gelebart F., Tweed R. J. and Peresse J. " *Autoionization by electron impact: experiment with He* ". J. Phys B, 1976. **9**: p. 1739
- 78-Utpal R and Talukdar B., " *Electron Correlation for Helium-Like atoms* ". Phys. Scripta., 1999. **59**: p. 133
- 79-Dieng M., Sakho I., Biaye M. and Wagué A., " *The intra-shell singlet and triplet doubly excited states energy calculation of helium-like ions using special forms of the Hylleraas type wave fonctions* ". Chin. J. Phys., 2010. **48**: p.38
- 80-Ivanov I. A. and Ho Y. K., " *Hylleraas Basis Calculation of the Doubly Excited $1,3G^e$ States in Helium like Ions* ". Chin. J. Phys., 2001. **39**: p.415
- 81-Sakho I., " *Screening constant by unit nuclear charge calculations of $1,3S^e$, $1,3P^0$ and $1,3D^e$ intershell Rydberg states of the helium-like ions below the $N=2$ hydrogenic thresholds* ". Euro. Phys. J. D., 2011. **61**: p.267
- 82-Sakho I., Konté A., Ndao A. S., Biaye M. and Wagué A., " *Investigation of $2snp \pm P^0$ resonances of two-electron systems using the screening constant by unit nuclear charge method* ". Phys. Sr., 2008. **77**: p.055303
- 83-Sakho I., Konté A., Ndao A. S., Biaye M. and Wagué A., " *Calculations of $(nl)^2$ and $(3lnl')$ autoionizing states in two-electron systems* ". Phys. Sr., 2010. **82**: p.035301
- 84- Inanov A. I. and Safronova I. U., " *Calculation of the Correlation Part of the Energy of Two-Electron Systems* "Opt. Spectrosc., 1993. **75**: p.298
- 85-Madden R. P. and Codling K., Astrophys. J., 1965. **141**: p.364
- 86-Dehz P. and Ederer D. L., " *Photionzation resonance profile parameter of the $3s3p \ ^1P$, two-electron excitation in He I* ". J. Phys. B., 1973. **6**: p.L59

- 87-Diehl S., Cubaynes D., Bizau J. P., Wuilleumier F. J., Kenedy E. P., Mosnier J. P. and Morgan T. J., " *New high-resolution measurements of doubly excited states of Li⁺* " J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 1999. **32**: p.503
- 88-Scully S. W. J. and al., " *Doubly excited resonances in the photoionization spectrum of Li⁺ experiment and theory* " J. Phys. B: At. Mol. Phys., 2006. **39**: p.3957

Nom et prénom : DIENG Matabara

Titre de la thèse : Calculs des énergies des états singulets et triplets doublement excités ($nl^2, nlnl'$ avec $n \leq 4$) de l'ion négatif d'hydrogène, des états triplets ($nl^2, nlnl'$ avec $n \leq 4$) et des états singulets et triplets ($nln'l, nln'l'$ avec $n \leq 3, n' \leq 4$ et $l=l'$ ou $l \neq l'$) doublement excités de l'hélium et des ions héliumoïdes ($z \leq 10$) en utilisant de nouvelles fonctions d'onde de formes spéciales de type Hylleraas

Résumé : Le présent travail est consacré aux Calculs des énergies des états singulets et triplets doublement excités ($nl^2, nlnl'$ avec $n \leq 4$) de l'ion négatif d'hydrogène, des états triplets ($nl^2, nlnl'$ avec $n \leq 4$) et des états singulets et triplets ($nln'l, nln'l'$ avec $n \leq 3, n' \leq 4$ et $l=l'$ ou $l \neq l'$) doublement excités de l'hélium et des ions héliumoïdes ($z \leq 10$) en utilisant de nouvelles fonctions d'onde de formes spéciales de type Hylleraas

Dans la première partie de ce travail, nous avons passé en revue sur quelques méthodes théoriques utilisées dans l'étude des états doublement excités: la méthode de diagonalisation, la méthode variationnelle, la théorie des perturbations, la méthode de la constante d'écran par unité de charge nucléaire et la méthode de la rotation complexe.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons d'abord retrouvé les expressions littérales des éléments matriciels de quelques états singulets et triplets des électrons de même valence doublement excités $(nl)^2, nlnl'$ des systèmes à deux électrons. Ensuite à l'aide d'un programme informatique que nous avons réactualisé et en utilisant de nouvelles fonctions d'onde de formes spéciales de type Hylleraas, nous avons calculé les énergies totales de quelques états singulets et triplets des électrons de même valence doublement excités $(nl)^2$ et $nlnl'$ de l'ion négatif d'hydrogène et de quelques états triplets des électrons de même valence doublement excités $nlnl'$ de l'hélium et des ions héliumoïdes de charge nucléaire $Z \leq 10$.

Dans la troisième partie de ce travail, nous avons aussi en un premier temps déterminé les expressions littérales des éléments matriciels de quelques états singulets et triplets des électrons de valence différente doublement excités $nln'l$ et $nln'l'$ des systèmes à deux électrons. Ensuite sur la base du programme informatique précédent et en utilisant les nouvelles fonctions d'onde de formes spéciales de type Hylleraas, nous avons également calculé les énergies totales de quelques états singulets et triplets des électrons de valences différentes doublement excités $nln'l$ et $nln'l'$ de l'hélium et des ions héliumoïdes de charge nucléaire $Z \leq 10$.

Les résultats que nous avons obtenus sont en général en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles.

Mots clés : corrélations électroniques, ions, systèmes héliumoïdes, états singulets, états triplets, éléments matriciels, doublement excités, autoionisation

Name and first name: DIENG Matabara

Thesis title: Calculations of the energies of singlet and triplet doubly-excited states ($nl^2, nlnl'$ with $n \leq 4$) of the negative ion of hydrogen, triplet states ($nl^2, nlnl'$ with $n \leq 4$) and singlet and triplet states ($nln'l, nln'l'$ avec $n \leq 3, n' \leq 4$ et $l=l'$ ou $l \neq l'$) doubly excited of helium and helium-like ions ($z \leq 10$), by using new wave functions of specials forms of Hylleraas.

Summary: The present work is dedicated to the Calculations of the energies of singlet and triplet doubly-excited states ($nl^2, nlnl'$ with $n \leq 4$) of the negative ion of hydrogen, triplet states ($nl^2, nlnl'$ with $n \leq 4$) and singlet and triplet states ($nln'l, nln'l'$ avec $n \leq 3, n' \leq 4$ et $l=l'$ ou $l \neq l'$) doubly excited of helium and helium-like ions ($z \leq 10$), by using new wave functions of specials forms of Hylleraas.

In the first part of this work, we reviewed some theoretical methods used in the study of doubly-excited states: the diagonalisation method, the variational method, the theory of the disturbances, the method of the constant of screen by unity of nuclear charge and the complex-rotation method.

In the second part of this work, we found at first the literal expressions of the matrix elements of some singlet and triplet states of the electrons of same valency doubly-excited $(nl)^2, nlnl'$ in two-electron systems. Then by means of an computing programs which we updated and by using new wave functions of specials forms of Hylleraas-type wave functions, we calculated the total energies of some singlet and triplet states of the electrons of same valency doubly-excited $(nl)^2$ and $nlnl'$ of the negative ion of hydrogen and some triplet states of the electrons of same valency doubly-excited $nlnl'$ of the helium-like ions with a nuclear charge $Z \leq 10$.

In the third part of this work, we also at first time have determined the literal expressions of the matrix elements of some singlet and triplet states of the electrons of different valency doubly-excited $nln'l$ and $nln'l'$ of the two-electron systems. Then on the basis of the previous computing programs and by using the new wave functions of specials forms of Hylleraas-type wave functions, we also calculated the total energies of some singlet and triplet states of the electrons of different valency doubly-excited $nln'l$ and $nln'l'$ of the helium-like ions with a nuclear charge $Z \leq 10$.

The results which we obtained are generally in good agreement with the available theoretical and experimental values.

Key words: electronic correlations, ions, helium-like systems, singlet states, triplet states, matrix elements, doubly-excited, autoionization