



UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Thèse présentée par :

M. Almamy KONTE

pour obtenir le titre de :

Docteur de 3^{ème} cycle

**Caractéristiques des états doublement excités
de l'ion négatif d'hydrogène et des ions héliumoides
multichargés ($Z \leq 12$) sous les seuils d'excitation $n \leq 5$**

Soutenue le 25 novembre 2000 devant la commission d'examen

Composition du jury :

Président :	M. M. Mansour KANE	Professeur	UCAD
Examineurs :	M. A. Iamine NDIAYE	Maître de Conférences	UCAD
	M. Marie-Teuw NIANE	Professeur	UGB
	M. M. Mansour FAYE	Maître de Conférences	UCAD
	M. Ahmadou WAGUE	Professeur	UCAD

À mes chers parents:

mon père Fodé

mon grand frère Mamadou dit Vieux

ma petite sœur Daloba dite Aïja

disparus si tôt.

À ma mère

À mes beaux parents

À ma femme Aïèle

À mes enfants Aïja et Ismaël.

Remerciements

Ce travail a été conçu et réalisé sous la direction du professeur Ahmadou Wagué, au "Laboratoire Atomes Lasers" du Département de Physique de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar. Je profite de l'occasion pour lui adresser mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance pour toute l'assistance qu'il m'a apportée tout au long de ce travail. J'ai non seulement bénéficié d'un apport scientifique de qualité mais surtout d'un soutien moral qu'il est difficile d'exprimer à travers ces quelques lignes. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour toute la confiance qu'il m'a accordée au sein du laboratoire.

J'adresse aussi mes sincères remerciements :

Au professeur Mansour Kane du Département de Physique de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'évaluer ce travail et de présider le jury.

A Monsieur Amadou Lamine Ndiaye, Chef du Département de Physique de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar pour le temps précieux qu'il m'accorde en acceptant de juger ce travail.

Au professeur Marie-Teuw Niane, Directeur de l'UFR Mathématiques Appliquées et Informatique de l'Université Gaston Berger de Saint-Louis pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail. Je profite de cette occasion pour remercier l'UFR Mathématiques Appliquées et Informatique de l'Université Gaston Berger de Saint-Louis, à travers sa personne et à tous ses membres, pour la confiance dont ils ont fait preuve à mon égard en me faisant recruter dans l'UFR et pour tout le soutien matériel qu'ils m'ont accordé.

A Monsieur Mouhamadou Mansour 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'il me fait en acceptant d'évaluer ce travail mais aussi pour son soutien amical.

Ce travail a été réalisé en partie grâce au support matériel et financier de l'Office des Activités Extérieures (OEA) du Centre International de Physique Théorique (The abdu salam ICTP) de Trieste en Italie et de l'Agence Internationale à l'Energie Atomique (AIEA). Je tiens ici à remercier très sincèrement le professeur Gallieno Denardo de l'Office des Activités Extérieures (OEA) du Centre International de Physique Théorique (The abdu salam ICTP), pour m'avoir permis, en collaboration avec le professeur Ahmadou Wagué de bénéficier de plusieurs séjours à Trieste au "Laboratoire Lasers et Fibres Optiques" à Elettra (Trieste) dans le cadre d'un programme "Sandwich" avec l'Agence Internationale à l'Energie Atomique (AIEA). C'est l'occasion pour moi de remercier le Dr. Danailov Miltcho du "Laboratoire Lasers et Fibres Optiques" à Elettra (Trieste - Italie), ainsi que Mesdames Dorotea De Calligaro et Eleonora Crotta à l'Office des Activités Extérieures (OEA) du Centre International de Physique Théorique (The abdu salam ICTP), pour toute l'assistance qu'ils m'ont apportée au cours de ces séjours

Je remercie très sincèrement ICTP, l'AIEA et le Centre Affilié à ICTP de Dakar, ainsi que le SIDA (Swedish International Development Agency) pour l'aide financière qu'ils m'ont apportée durant la préparation de cette thèse.

Je voudrais adresser mes sincères remerciements au Département de Physique de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar, et à travers lui, à Monsieur Amadou Lamine Ndiaye Chef de ce département et à tous ses membres, pour tout le soutien matériel et moral dont j'ai bénéficié au sein du département.

Mes remerciements s'adressent également aux membres du "Laboratoire Atomes Lasers" au Département de Physique de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar, Ndéye Arame Boye-Faye, Mamadi Biaye, Saliou Diop sans oublier mon ami Ababbacar Sadikhe Ndao, pour leur soutien et surtout pour les travaux que nous avons eu à réaliser ensemble dans une très bonne collaboration.

Merci à Monsieur Bocar Galléou du Département de Chimie de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar, Monsieur Seydou Touré Chercheur à l'IFAN, Monsieur Babacar Diop du Département d'histoire de la Faculté des Lettres et Sciences Humaines pour leur soutien moral et les encouragements qu'ils n'ont cessé de m'apporter tout au long de ce travail.

J'adresse aussi mes remerciements à mon ami Amsata Ndiaye sans oublier Mamadou Diop, Assane Faye, Mme Gueye, Assa,.....disons à tous ceux qui de loin ou de près m'ont aidé et soutenu à réaliser ce travail et que j'ai omis de citer.

Caractéristiques des états doublement excités de l'ion négatif d'hydrogène et des ions héliumoides multichargés ($Z \leq 12$) sous les seuils d'excitation $n \leq 5$.

Thèse de Doctorat de 3^{ème} cycle : Physique Atomique
Université Cheikh Anta Diop de Dakar, 2000

RESUME

Le présent travail porte sur l'étude des caractéristiques des états doublement excités de l'ion négatif d'hydrogène et des ions héliumoides multichargés de charge nucléaire $Z \leq 12$ sous les seuils d'excitation $n \leq 5$.

Après une revue des principales méthodes expérimentales et théoriques dans l'étude de la dynamique des états doublement excités ou résonances autoionisantes dans les systèmes atomiques à deux électrons, nous avons décrit de façon qualitative et quantitative les caractéristiques des résonances autoionisantes dans les systèmes considérés en nous appuyant sur deux méthodes de calcul. Nous avons d'abord appliqué la méthode de la diagonalisation pour le calcul des énergies d'excitation, des largeurs totales et partielles des états de résonance (états d'autodétachement) singulets $^1P^\circ$ et triplets $^3P^\circ$ de l'ion négatif d'hydrogène sous les seuils d'excitation $n = 4$ et $n = 5$ de l'atome résiduel. Ensuite à l'aide des fonctions de type Hylleraas, nous avons appliqué la méthode variationnelle de stabilisation pour l'étude des états doublement excités $2p^2 \ ^1D$, $3d^2 \ ^1G$ et $4f^2 \ ^1I$ de la série isoélectronique de l'hélium ($Z \leq 12$), mais aussi pour le calcul des énergies d'excitation et la classification des résonances autoionisantes 1S des ions héliumoides convergeant vers les seuils d'excitation $n = 2$, $n = 3$ et $n = 4$.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles.

Date de soutenance : le 25 novembre 2000

Composition du jury :

Président :	M. M. Mansour KANE	Professeur	UCAD
Examineurs :	M. A. Lamine NDIAYE	Maître de Conférences	UCAD
	M. Marie-Teuw NIANE	Professeur	UGB
	M. M. Mansour FAYE	Maître de Conférences	UCAD
	M. Ahmadou WAGUE	Professeur	UCAD

Mots clés : Etats doublement excités, résonances autoionisantes, héliumoides, seuil d'excitation, énergies d'excitation.

<i>Introduction</i>	1
---------------------------	---

<i>Chapitre I</i>	4
-------------------------	---

I.1..... Méthodes expérimentales	5
I.1.1 L'excitation par impact photonique.....	5
I.1.2 L'excitation par impact électronique.....	7
I.1.3 L'excitation par impact ionique.....	8
I.2..... Méthodes théoriques	9
I.2.1 Méthode de Feschbach.....	10
I.2.2 Méthode de la rotation complexe.....	13
I.2.3 Méthode des coordonnées hypersphériques.....	16

<i>Chapitre II</i>	21
--------------------------	----

II.1..... Méthode de diagonalisation	22
II.2..... Application de la méthode de diagonalisation à l'étude des paramètres des résonances autoionisantes $1P^o$ et $3P^o$ de l'ion hydrogène H^- sous les seuils d'excitation $n = 4$ et $n = 5$ de l'atome d'hydrogène.	27
II.2.1 Procédure de calcul.....	27
II.2.2 Détermination des énergies d'excitation des états autoionisants $1P^o$ et $3P^o$ de l'ion hydrogène H^- sous les seuils d'excitation $n = 4$ et $n = 5$ de l'atome résiduel.....	28
II.2.3 Détermination des largeurs totales et partielles des états autoionisants $1P^o$ et $3P^o$ de H^-	31

<i>Chapitre III</i>	37
---------------------------	----

III.1..... Méthode variationnelle de stabilisation	38
III.1.1 Construction de la fonction d'onde.....	39
III.1.2 Transformation de l'hamiltonien.....	41
III.1.3 Calcul de la matrice de normalisation.....	43
III.1.4 Calcul des éléments matriciels de l'hamiltonien.....	46
III.2..... Procédure de calcul	48
III.3..... Résultats et Discussions	50
III.3.1 Dynamique des corrélations électroniques dans les états doublement excités $(2p^2) 1D$, $(3d^2) 1G$ et $(4f^2) 1I$ de l'hélium et des ions héliumoides de charge nucléaire $Z \leq 12$	50
III.3.2 Energies des états singulets doublement excités $1S^e$ des systèmes héliumoides de charge nucléaire $Z \leq 10$ convergeant vers les seuils d'excitation $n = 2$, $n = 3$ et $n = 4$ de l'ion résiduel.....	51
III.3.3 Configurations des états autoionisants $1S^e$ des systèmes héliumoides de charge nucléaire $Z \leq 10$ convergeant vers les seuils d'excitation $n = 2$, $n = 3$ et $n = 4$ de l'ion résiduel.....	72

<i>Conclusion</i>	74
<i>Bibliographie</i>	76
<i>Annexes</i>	81
A1 - Transformation de l'hamiltonien.....	82
A2 - Calcul des intégrales $G(\alpha / n)$ et $V(\alpha, \beta, m, n)$	86
A3 - Organigramme du programme.....	87
A4 - Programme.....	88

Introduction

Au cours de ces dernières années, les études portant sur les états de double excitation électronique dans les systèmes atomiques à deux électrons ont fait l'objet d'intenses investigations tant sur le plan expérimental que théorique [1-11]. Ces investigations ont contribué non seulement à une meilleure compréhension sur la structure et la dynamique des corrélations électroniques, mais aussi à mieux comprendre la nature des mécanismes d'ionisation dans les systèmes atomiques à deux électrons. Les études sur les états doublement excités ont aussi permis l'élaboration de nouvelles méthodes théoriques de calculs sur les résonances atomiques, et d'investir des zones de plus en plus étendues du spectre électromagnétique grâce à l'utilisation dans les expériences de sources lumineuses très intenses comme les sources de rayonnement Synchrotron et les lasers. Les états doublement excités peuvent être observés dans les expériences de photoabsorption ou de collisions atomiques, et sont désignés sous le nom d'états d'autoionisation ou résonances autoionisantes.

Dans les systèmes atomiques à deux électrons, les niveaux d'énergie des états doublement excités sont tous situés au-dessus du premier potentiel d'ionisation de l'ion résiduel. Ces états ont donc la particularité d'appartenir à la fois aux états du spectre discret et du continuum. En conséquence, ils peuvent facilement s'ioniser à travers le potentiel d'interaction coulombienne électron-électron. Dans ces états de double excitation électronique, le mécanisme d'autoionisation est le résultat d'une forte influence des phénomènes de corrélations électroniques [12 – 16], et ce mécanisme est prédominant sur les processus de transitions optiques (le processus d'émission de l'électron (10^{-14} s) est plus rapide que celui de l'émission du photon (10^{-9} s)).

Sur le plan expérimental, l'étude des propriétés des résonances autoionisantes concerne actuellement des domaines d'application très diversifiées de la physique moderne. Parmi ces domaines, nous pouvons citer, entre autres, la physique des collisions atomiques et électroniques, le diagnostic des plasmas astrophysiques ou de laboratoire [17 - 19], ainsi que la mise au point de nouveaux types de lasers [20]. Une autre application importante concerne la séparation des isotopes par photoionisation sélective à partir des états d'autoionisation avec l'aide des lasers accordables [21].

Sur le plan théorique, l'utilisation habituelle du modèle des particules indépendantes n'est pas appropriée pour la description des propriétés des états d'autoionisation, car elle ne prend pas en compte le mixage des configurations aussi bien au niveau des états discrets que des états du continuum. Ainsi, pour une description qualitative prenant en compte le mixage des configurations lié aux effets de corrélations électroniques, de nouvelles approches théoriques ont vu le jour et ont conduit à un nouvel ensemble de nombres quantiques permettant la classification des états doublement excités. Parmi les nouvelles méthodes théoriques utilisées pour l'étude des états d'autoionisation, nous pouvons citer la méthode de Fano sur la théorie de la photoionisation atomique [22], le formalisme des opérateurs de projection de Feshbach sur la théorie unifiée des réactions nucléaires [23], la méthode de la rotation complexe des coordonnées [24], l'approximation quasiséparable des coordonnées hypersphériques [25], la méthode de diagonalisation [26-37] et les différentes méthodes variationnelles [38, 40, 41].

Dans le présent travail, nous avons effectué des calculs sur les résonances autoionisantes en nous appuyant sur deux méthodes théoriques qui ont déjà été appliquées avec succès dans la description des états d'autoionisation des systèmes atomiques à deux électrons, il s'agit de la méthode de diagonalisation [26-37] et de la méthode variationnelle de stabilisation [38].

Nous avons utilisé la méthode de diagonalisation pour le calcul des énergies d'excitation, des largeurs totales et partielles des états singulets $^1P^o$ et triplets $^3P^o$ de l'ion H sous les seuils d'excitation $n = 4$ et $n = 5$ de l'ion résiduel.

A l'aide des fonctions d'onde de type Hylleraas [39-41] nous avons utilisé la méthode variationnelle de stabilisation pour l'étude des corrélations électroniques des états doublement excités $(2p^2)^1D$, $(3d^2)^1G$ et $(4f^2)^1I$ de la série isoélectronique de l'hélium ($Z \leq 12$), mais aussi pour le calcul des énergies d'excitation des résonances autoionisantes $^1S^e$ des ions héliumoides ($Z \leq 10$) convergeant vers les seuils d'excitation $n = 2$, $n = 3$ et $n = 4$ de l'ion résiduel.

L'étude théorique des états d'autoionisation de l'hélium et des ions héliumoides sur la base de ces deux méthodes est abordée dans le présent travail, qui comporte en plus de l'introduction, trois chapitres.

Dans le premier chapitre, nous passons en revue quelques méthodes expérimentales et théoriques utilisées dans la description des résonances autoionisantes dans les systèmes atomiques à deux électrons.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les bases théoriques de la méthode de diagonalisation ainsi que les résultats de nos calculs sur les caractéristiques des résonances autoionisantes (énergies d'excitation, largeurs totales et partielles) pour les états $^1P^o$ et $^3P^o$ de l'ion H^- convergeant vers les seuils d'excitation $n = 4$ et $n = 5$ de l'atome résiduel.

Dans le troisième chapitre, nous abordons le calcul des caractéristiques des états doublement excités de l'hélium et des ions héliumoides multichargés en utilisant la méthode variationnelle de stabilisation [38]. Nous terminons ce chapitre par une étude quantitative et qualitative des résultats des calculs que nous avons effectués, par application de la méthode de stabilisation [38], sur les énergies d'excitation des résonances autoionisantes $^1S^e$, $(2p^2)^1D$, $(3d^2)^1G$ et $(4f^2)^1I$ de l'hélium et des ions héliumoides.

En conclusion, nous formulons les principaux enseignements que nous l'on peut tirer des résultats que nous avons obtenus.

En annexe, nous présentons :

La transformation de l'hamiltonien d'un système atomique à deux électrons en coordonnées de Hylleraas, les organigrammes des programmes de calculs que nous avons effectués.

Chapitre I

Revue de quelques méthodes expérimentales et
théoriques dans l'étude des résonances autoionisantes
dans les systèmes héliumoïdes

I.1 Méthodes expérimentales

Les investigations expérimentales portant sur les états d'autoionisation dans les systèmes atomiques à deux électrons se sont considérablement développées au cours de ces dernières années. Ce développement rapide est devenu possible grâce à l'utilisation de sources excitatrices diversifiées et de plus en plus intenses dans les processus de collisions entre ions multichargés et divers projectiles (atomes, ions, électrons, protons et molécules), mais aussi grâce à des techniques très avancées sur la spectroscopie des photoélectrons et des mesures de fluorescence relative à la désexcitation des états de résonance.

Les premiers états doublement excités de l'hélium ont été observés en 1928 par Compton et al. [42], et plus tard par Kruger [43]. Ils trouvèrent deux raies non identifiées correspondant aux longueurs d'onde $309,04 \text{ \AA}$ et $320,38 \text{ \AA}$. La raie $320,38 \text{ \AA}$ fut classée par Kruger comme étant la transition $(1s2p)^3P - (2p^2)^3P$, et ce résultat fut confirmé par les travaux théoriques de Wu [44]. Par la suite d'autres mesures portant sur les collisions électron-hélium ont pu mettre en évidence des états d'autoionisation sous le seuil d'excitation $n = 2$ de l'ion résiduel He^+ [45]. Mais c'est à partir de 1960, avec le développement du rayonnement synchrotron que les investigations expérimentales sur les résonances autoionisantes sont devenues plus systématiques.

Les techniques expérimentales utilisées dans l'étude des résonances atomiques peuvent être classées en fonction de leur mode d'excitation. Nous aborderons ici quelques aspects concernant les investigations par impact photonique (sources synchrotron, lasers...), par impact électronique et par impact ionique.

I.1.1 L'excitation par impact photonique

Les premières expériences utilisant des sources de rayonnement photonique très intenses ont été effectuées sur les états doublement excités $^1P^o$ de l'hélium par Madden et Codling [46-47], à l'aide d'un rayonnement synchrotron dans le domaine spectral de l'ultra violet lointain $165 - 200 \text{ \AA}$. Ces expériences de photoabsorption ont permis l'observation de plusieurs résonances autoionisantes convergeant vers les seuils d'excitation $n = 2$, $n = 3$ et

$n = 4$, et la détermination des caractéristiques (énergie d'excitation, largeur et indice de profil) de la résonance $(2s2p)^1P$ de l'hélium.

Par la suite Dhez et Ederer [48] par des mesures de photoabsorption effectuées avec toujours le rayonnement synchrotron, mais avec une meilleure résolution que dans les expériences de Madden et Codling [46-47], ont obtenu les principaux paramètres de la résonance $(3s3p)^1P^o$ de l'hélium. Cependant ces premières expériences étaient limitées à la détection des résonances dans la section efficace totale de photoionisation.

Woodruff et Samson [49-50] surmontèrent ce problème en effectuant des mesures de fluorescence émise lors de la désintégration des niveaux excités $n = 2$ de l'ion résiduel He^+ . Ils fournirent des informations complémentaires sur les sections efficaces de photoionisation des états $2s$ et $2p$ de l'ion résiduel He^+ , ainsi que des caractéristiques des résonances autoionisantes allant jusqu'au seuil $n = 5$ de l'ion résiduel.

Par la suite, Morin et al [51] vont mesurer les sections efficaces de photoionisation des états de l'ion résiduel $He^+(n = 2)$ jusqu'au seuil $He^+(n = 3)$, en utilisant un dispositif (analyseur cylindrique d'énergie électrostatique) qui permet de sélectionner les photoélectrons. Lindle et al [52-53] utiliseront ensuite une variante de cette technique pour l'étude de la photoionisation de l'hélium convergeant vers les seuils $n = 2$ et $n = 3$ de l'ion résiduel. La méthode spectroscopique des photoélectrons a été ensuite améliorée par Zubek et al [10,54], qui avec le rayonnement synchrotron ont pu observer les états autoionisants sous forme de résonances dans les sections efficaces partielles de photoabsorption de l'hélium sous les seuils d'excitation $n = 2$, $n = 3$ et $n = 4$ de l'ion résiduel, tout en fournissant les énergies ainsi que les largeurs des structures prédominantes.

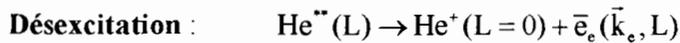
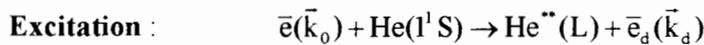
Très récemment, les investigations expérimentales, avec les sources de rayonnement synchrotron de la nouvelle génération, ont porté sur la spectroscopie du photoion résiduel en traitant principalement les phénomènes d'interférences existant entre les différentes séries se trouvant au-dessus des seuils d'excitation $n = 4$ à 9 . C'est ainsi que Domke et al [8-9, 55] ont fourni d'importantes informations sur le profil d'absorption des résonances situées au-dessus de ces seuils, tandis que Menzel et al [56-57] ont pu obtenir les sections efficaces partielles et les distributions angulaires du photoélectron correspondant aux états de l'ion résiduel He^+ ($n = 1-4$) dans les zones d'interférences des séries situées sous le seuil d'excitation $n = 5$.

A l'aide de la spectroscopie du photoélectron à deux dimensions, Sokell et al [58] ont étendu les travaux de Menzel et al [56] aux seuils d'excitation $n = 4, 5, \text{ et } 6$ de l'ion résiduel.

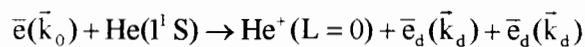
Les mesures effectuées avec des sources à rayonnement photonique ont fourni les résultats les plus précis et servent de tests pour les autres méthodes expérimentales, mais il faut toutefois signaler que ces mesures ne concernent que les états singulets car le mode d'excitation photonique n'autorise que les transitions optiques.

I.1.2 L'excitation par impact électronique

Le mode d'excitation par impact électronique présente l'avantage de permettre l'observation des transitions aussi bien optiques que non optiques. Le mécanisme d'excitation par impact électronique et de désexcitation des états autoionisants se résume par les équations suivantes :



où \vec{k}_0, \vec{k}_d et \vec{k}_e sont respectivement les vecteurs d'onde des électrons incident, diffusé et éjecté. Ces états doublement excités sont dégénérés avec les états du continuum obtenus à partir d'un processus d'ionisation directe :



L'étude des états autoionisants obtenus par impact électronique consiste en la détermination des caractéristiques de l'électron éjecté, de l'électron diffusé ainsi que ceux de l'ion résiduel. Ainsi Silverman et Lassetre [59], dans leurs travaux, se sont intéressés à la distribution spectrale de l'électron diffusé et ont pu observer les deux premières résonances de la série $^1\text{P}^0$ de l'hélium convergeant vers le seuil $n = 2$ de l'ion He^+ . Tandis que Daly et Powell [60], en mesurant le courant résiduel d'ions He^{++} dans la collision $(\bar{e} + \text{He}^+)$, ont pu mettre en évidence les trois résonances ^1S , ^1P , et ^1D attribuées aux états doublement excités de l'hélium sous le seuil $n = 3$. D'autres expériences par collision électronique s'intéressant

au spectre de l'électron éjecté ont permis aussi l'observation de plusieurs résonances appartenant aux états doublement excités de l'hélium [60-63].

Les expériences par impact électronique sont également orientées vers d'autres types d'analyse : il s'agit notamment des mesures de fluorescence induite par laser effectuées sur des états autoionisants générés par impact électronique [64] et de l'étude de la dynamique de formation des états métastables de l'hélium [65].

I.1.3 L'excitation par impact ionique

Depuis les premières expériences par impact ionique sur l'hélium effectuées par Rudd [66], les investigations portant sur les collisions ions-atomes ont connu un essor important. L'intérêt porté sur les collisions entre un faisceau d'ions et des cibles atomiques s'explique par le fait que le spectre d'émission de l'électron éjecté lors de la collision présente diverses caractéristiques qui peuvent être associées à des mécanismes particuliers d'ionisation. C'est ainsi que Oza et al [67], en analysant le processus de transfert de charge électronique lors de la collision entre l'ion N^{7+} et diverses cibles (He, H_2 , Ar), ont pu déterminer les énergies d'excitation des états autoionisants $3nl'$ de l'ion N^{5+} .

La formation d'états autoionisants par la capture de deux électrons par un ion multichargé dans la collision est venue élargir le champ d'investigations dans les expériences par impact ionique et elle a permis de mener des mesures quantitatives et qualitatives sur plusieurs ions multichargés des systèmes héliumoïdes [68-70].

Un autre procédé d'analyse spectroscopique dans les expériences par impact ionique, se fait à partir du spectre des photons émis après désexcitation radiative des états d'autoionisation. Ainsi Bruch et al [71], en étudiant la collision entre l'ion C^{4+} (5MeV) avec l'hélium, ont pu détecter les états doublement excités de l'ion héliumoïde C^{4+} convergeant vers le seuil d'excitation $n = 3$.

La technique dite du "beam foil" constitue aussi un autre type d'investigations expérimentales des résonances par impact ionique [72-73]. La technique du "beam foil" est une méthode expérimentale qui permet non seulement d'étudier les transitions non radiatives

des états autoionisants mais aussi les transitions optiques qui ont lieu lorsque le processus d'émission photonique l'emporte sur celui de l'émission électronique. Deux méthodes d'analyse sont ainsi devenues possibles avec la technique du "beam foil" : la spectroscopie du photon ou celle de l'électron.

Le mode d'excitation par impact ionique a apporté une contribution essentielle dans la compréhension de la dynamique collisionnelle et post-collisionnelle des ions multichargés avec les atomes.

Nous concluons cet exposé sur les méthodes expérimentales utilisées dans l'étude de la dynamique des résonances autoionisantes, en notant l'importance des progrès techniques accomplis depuis les expériences de Madden et Codling [46-47]. Nous assistons de plus en plus à une nette amélioration de la résolution expérimentale et à la naissance de nouvelles techniques expérimentales qui favorisent en conséquence une stimulation croissante des recherches théoriques.

I.2 Méthodes théoriques

La description d'un système atomique à deux électrons se ramène à la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{I.1})$$

où

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (\text{I.2})$$

représente l'hamiltonien non relativiste du système atomique à deux électrons (en unités atomiques), avec

$$r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_{12})^{1/2} \quad (\text{I.3})$$

représentant la distance inter électronique.

En l'absence du terme d'interaction coulombienne $1/r_{12}$, les solutions de l'équation de Schrödinger (I.1) seraient triviales et mises sous la forme d'un produit antisymétrique de fonctions d'ondes hydrogénoïdes. Mais l'introduction du terme de corrélation rend cette équation non séparable et conduit à un mixage des configurations qui devient très important dans le cas des états doublement excités.

Le rôle fondamental joué par la corrélation électronique dans ces états a conduit à l'approfondissement des méthodes théoriques disponibles et à l'élaboration de nouvelles approches théoriques adaptées aux calculs et à l'interprétation des spectres de ces états autoionisants. En plus de cet effet d'interaction électronique qui se traduit par un important mixage des configurations, il existe aussi une dégénérescence des énergies des niveaux d'autoionisation avec celles des états du continuum.

Tous ces facteurs ont mis en évidence la nécessité de mettre au point de nouvelles méthodes théoriques appliquées à l'étude des états doublement excités parmi lesquelles la théorie de la photoionisation atomique de Fano [22], la méthode du 'Close-coupling' [74], la méthode de la théorie des groupes [75-76], la méthode variationnelle du 'Saddle point' [77-78], la méthode de la rotation complexe [24], le formalisme des opérateurs de projection de Feshbach [23] et l'approximation quasi séparable des coordonnées hypersphériques [25].

Nous allons décrire ici quelques méthodes dont les résultats ont fait l'objet de comparaison avec les nôtres : la méthode de la rotation complexe [24], le formalisme des opérateurs de projection de Feshbach [23] et l'approximation quasi séparable des coordonnées hypersphériques [25]. Les méthodes théoriques que nous avons utilisées dans nos calculs à savoir la méthode de diagonalisation [26] et la méthode variationnelle de stabilisation [38] seront développées dans les prochains chapitres.

I.2.1 Méthode de Feshbach

La méthode de Feshbach ou méthode des opérateurs de projection a été développée par Feshbach dans ces travaux sur la théorie unifiée des résonances nucléaires [23]. Le formalisme a par la suite été utilisé par Hahn et al [79] dans la description des phénomènes de résonances dans les collisions atomiques. Dans le formalisme de Feshbach, les réactions

énergétiquement permises sont considérées dans le sous espace des canaux ouverts, tandis que les autres réactions sont représentées dans le sous espace des canaux fermés.

Les opérateurs de projection P et Q introduits par Feshbach obéissent aux relations suivantes :

$$P^2 = P ; \quad Q^2 = Q ; \quad PQ = 0 ; \quad P + Q = 1, \quad (I.4)$$

où P est l'opérateur de projection dans le sous espace des canaux ouverts et Q l'opérateur de projection dans celui des canaux fermés.

A l'aide de ces opérateurs de projection, l'équation de Schrödinger (I.1) du système atomique "projectile + cible" est transformée en deux équations couplées :

$$(E - H_{PP})P\psi = H_{PQ}Q\psi \quad (I.5)$$

$$(E - H_{QQ})Q\psi = H_{QP}P\psi \quad (I.6)$$

avec

$$H_{PP} = PHP ; \quad H_{PQ} = PHQ ; \quad (I.7)$$

$$H_{QQ} = QHQ ; \quad H_{QP} = QHP. \quad (I.8)$$

Sachant que $Q\psi$ projeté dans le sous espace des canaux fermés, $Q\psi$ peut être déduit de (I.6) et exprimé en fonction de $P\psi$:

$$Q\psi = \frac{1}{E - H_{QQ}} H_{QP} P\psi \quad (I.9)$$

En remplaçant cette dernière expression dans l'équation (I.6), on obtient l'équation de Schrödinger en $P\psi$:

$$(H_{eff} - E) P\psi = 0 \quad (I.10)$$

où la quantité H_{eff} appelée *hamiltonien effectif* ou encore *potentiel optique généralisé* est définie par la relation suivante :

$$H_{eff} = H_{PP} + H_{QP} \frac{1}{E - H_{QQ}} H_{QP} \quad (I.11)$$

Les résonances apparaissent ainsi comme des singularités du *potentiel optique généralisé*. Par conséquent les états d'autoionisation peuvent être décrits par les solutions de l'équation aux valeurs propres suivante :

$$H_{QQ} \phi_s = \varepsilon_s \phi_s \quad (I.12)$$

Les paramètres de la résonance c'est à dire l'énergie E_S et la largeur Γ_S sont donnés par les équations :

$$E_S = \varepsilon_S + \Delta_S \quad (I.13)$$

$$\Gamma_S = 2\pi \langle \phi_s | QHP \delta(E - PHP) PHQ | \phi_s \rangle \quad (I.14)$$

où

$$\Delta_S = \langle \phi_s | QHP \mathcal{P}(E - PHP)^{-1} PHQ | \phi_s \rangle \quad (I.15)$$

est le décalage en énergie dû au couplage entre l'état discret et le continuum par la perturbation QHQ et \mathcal{P} la partie principale de l'intégrale.

Hahn et al [79], dans leurs travaux, ont utilisé des opérateurs de projection P et Q définis par :

$$Q^{(N)} = Q_1^{(N)} Q_2^{(N)} \quad P^{(N)} = 1 - Q^{(N)} \quad (I.16)$$

où

$$Q_i^{(N)} = 1 - P_i^{(N)} \quad (I.17)$$

avec

$$P_i^{(N)} = \sum_{n=1}^{N-1} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^{+l} |u_{nlm}(r_i)\rangle \langle u_{nlm}(r_i)| \quad (I.18)$$

Dans cette expression, N est le seuil de l'ion résiduel considéré, n le nombre quantique principal, l le moment angulaire, m le moment magnétique et $u_{nlm}(r_i)$ la fonction d'onde hydrogénoïde de l'électron i . L'opérateur $P_i^{(N)}$ projette ainsi sur le sous espace des niveaux hydrogénoïdes jusqu'au seuil $N-1$ tandis que $Q^{(N)}$ projette sur le reste de l'espace. En définissant $P^{(N)}$ et $Q^{(N)}$ de cette manière, le continuum de QHQ commence à partir du seuil d'ionisation N et toutes les valeurs propres sous ce continuum correspondent aux niveaux autoionisants décrits par l'équation (I.12). Pour trouver les énergies d'autoionisation, on résout cette dernière équation en appliquant la procédure variationnelle de Rayleigh-Ritz [39]. En diagonalisant ainsi l'opérateur dans un espace contenant des fonctions exponentielles décroissantes, on détermine les valeurs propres qui minimisent l'énergie conformément au théorème de Hylleraas-Undheim [80].

La méthode de Feshbach a été appliquée par Bachau [81] pour la description des résonances dans des systèmes à deux électrons dans une variante connue sous le nom de diagonalisation tronquée. Cette approximation consiste à diviser la fonction d'onde totale du système en deux parties. La première étant la fonction d'onde résonante décrivant le système avant le processus de désexcitation et la seconde partie une fonction d'onde non résonante du continuum représentant l'état final [81].

Dans le cadre du formalisme des opérateurs de projection de Feshbach et de sa variante, la méthode de diagonalisation tronquée, des résultats complets ont été obtenus dans l'étude des résonances autoionisantes de l'hélium et des ions héliumoïdes [81-83].

I.2.2 Méthode de la rotation complexe

La méthode de la rotation complexe ou méthode de dilatation est basée sur le théorème de Balslev et al [84] concernant l'étude des systèmes régis 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 [6-7, 85-89]. 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 [84], 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 aux seuils d'ionisation de l'ion résiduel du système atomique étudié, mais aussi des états discrets liés qui restent invariants 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 des systèmes à interaction coulombienne devient :

$$\hat{H}(r, \theta) = \hat{T} \exp(-2i\theta) + \hat{V} \exp(-i\theta) \quad (\text{I.19})$$

où \hat{T} et \hat{V} désignent respectivement les opérateurs 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 :

$$\langle \psi_\mu(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{H}(r, \theta) - W | \psi_\mu(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle = 0 \quad (\text{I.20})$$

où $W = E_r - \frac{i}{2}\Gamma$ 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'essai. Cette fonction d'onde d'essai $\psi_\mu(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est souvent une fonction de carré intégrable de type Hylleraas [39]

$$\psi_\mu(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{k,m,n} C_{kmn} \exp[-\alpha(r_1 + r_2)] r_1^n \left[r_1^k r_2^{m+L} Y_{00}^{(1)} Y_{1,0}^{(2)} + (-1)^S r_2^k r_1^{m+L} Y_{L,0}^{(1)} Y_{00}^{(2)} \right] \quad (\text{I.21})$$

où $(k + m + n) \leq \Omega$, 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'essai de carré sommable pour la description de l'état quasistationnaire ne se justifie pas à priori, car à l'énergie de résonance, la fonction d'onde contient une composante divergente de la forme

$$u(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{ikr} \quad (\text{I.22})$$

avec

$$k = |k|e^{-i\beta} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{1}{2} \arg(W). \quad (\text{I.23})$$

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

$$f \sim e^{i|k|r e^{-i(\theta-\beta)}} = e^{i|k|r \cos(\theta-\beta)} e^{-|k|r \sin(\theta-\beta)}. \quad (\text{I.24})$$

Dans cette nouvelle expression, on voit que pour $\theta > \beta$ et $(\theta - \beta) < \frac{\pi}{2}$ les oscillations dans la région asymptotique sont amorties par le facteur exponentielle. 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'essai. Ainsi, les valeurs propres complexes W 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 utilisée Ω . Ces valeurs propres complexes doivent donc satisfaire les trois conditions suivantes :

$$\frac{\partial |W|}{\partial \alpha} = 0, \quad \frac{\partial |W|}{\partial \theta} = 0, \quad \frac{\partial |W|}{\partial \Omega} = 0. \quad (\text{I.25})$$

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 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'ondes qui sont restées stables par rapport à α . Dans cette zone de stabilisation les trajectoires de rotation, 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 a permis d'obtenir des résultats complets sur les énergies et largeurs totales des résonances autoionisantes dans les systèmes atomiques à deux électrons. Ainsi, dans le cadre du formalisme de la rotation complexe, Ho [87-89] a mené des études sur les états d'autoionisation $^1S^e$, $^1P^o$, $^3P^o$ de l'hélium et des ions héliumoïdes ($Z \leq 10$) convergeant vers les seuils d'excitation $n = 2$, $n = 3$, $n = 4$. Dans de récents travaux, Ho [7] a étudié les résonances autoionisantes $^1P^o$, $^3P^o$ de l'ion hydrogène jusqu'au seuil $n = 9$.

I.2.3 Méthode des coordonnées hypersphériques

La méthode des coordonnées hypersphériques introduite par Macek [25] est une technique de calcul qui permet de rendre compte des effets de corrélations électroniques liés aux mouvements radial et angulaire des deux électrons dans les états de double excitation électronique. Pour la description de ces effets de corrélation, la fonction d'onde totale des états autoionisants est construite en utilisant des coordonnées collectives pour la paire d'électrons. Ces coordonnées appelées coordonnées hypersphériques sont définies par :

- le rayon hypersphérique ou hyperrayon $R = (r_1^2 + r_2^2)^{1/2}$ qui mesure "la taille" de l'état des électrons,
- et l'angle hypersphérique ou hyperangle $\alpha = \arctg(r_1/r_2)$ qui décrit la corrélation entre les deux électrons.

L'équation de Schrödinger d'un système atomique à deux électrons exprimé en fonction des coordonnées hypersphériques et en unités atomiques a la forme suivante:

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{5}{R} \frac{d}{dR} + \frac{1}{R^2} (-\mathcal{A}^2 + RC) + 2E \right] \bar{\psi} = 0 \quad (I.26)$$

Dans cette équation, C est un terme proportionnel au potentiel coulombien $V(r_1, r_2)$ du système atomique et ne dépend que des angles α, θ_{12} :

$$C(\alpha, \theta_{12}) = RV(r_1, r_2) = \frac{2Z}{\cos \alpha} + \frac{2Z}{\sin \alpha} + 2[1 - \sin(2\alpha) \cos \theta_{12}] \quad (I.27)$$

\mathcal{A}^2 est un opérateur qui dépend des moments cinétiques orbitaux (l_1, l_2) des électrons et de l'angle α :

$$\mathcal{A}^2 \equiv \frac{l_1^2}{\cos^2 \alpha} + \frac{l_2^2}{\sin^2 \alpha} - \frac{l_1 l_2}{\sin^2 \alpha \cos^2 \alpha} \frac{d}{d\alpha} \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha \frac{d}{d\alpha} \quad (I.28)$$

Les valeurs propres de \mathcal{A}^2 sont données par : $\lambda(\lambda+4)$, où λ est un entier.

En définissant une fonction d'onde ψ telle que :

$$\bar{\psi} = (R^{5/2} \sin \alpha \cos \alpha)^{-1} \psi, \quad (I.29)$$

l'équation de Schrödinger en coordonnées hypersphériques (I.26) devient

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{A^2 + \frac{15}{4}}{R^2} + \frac{C}{R} + 2E \right] \psi = 0. \quad (\text{I.30})$$

La fonction d'onde proposée pour la résolution de cette équation est décomposée en un produit de deux fonctions et se met sous la forme suivante :

$$\psi(R, \alpha, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{\mu} F_{\mu}^n(R) \phi_{\mu}(R, \alpha, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{I.31})$$

où $F_{\mu}^n(R)$ est une fonction d'onde radiale qui dépend uniquement du rayon hypersphérique R . Les fonctions $\phi_{\mu}(R, \alpha, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ qui dépendent paramétriquement de R , contiennent toutes les informations concernant les corrélations électroniques dans le canal μ et sont obtenues en résolvant l'équation :

$$\left[\frac{d^2}{d\alpha^2} - \frac{l_1^2}{\cos^2 \alpha} - \frac{l_2^2}{\sin^2 \alpha} + RC(\alpha, \theta_{12}) \right] \phi_{\mu}(R, \alpha, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = U_{\mu}(R) \phi_{\mu}(R, \alpha, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{I.32})$$

où $U_{\mu}(R)$ est une valeur propre qui représente le potentiel effectif du mouvement radial des deux électrons dans le canal μ .

Les fonctions d'onde $F_{\mu}^n(R)$ obéissent à un système infini d'équations radiales qui sont obtenues en substituant l'expression de la fonction d'onde totale dans l'équation de Schrödinger en coordonnées hypersphériques (I.30) et en utilisant l'équation (I.32) :

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{U_{\mu}(R) + \frac{1}{4}}{R^2} + 2E \right] F_{\mu}^n(R) + \sum_{\mu'} W_{\mu\mu'} F_{\mu'}^n(R) = 0 \quad (\text{I.33})$$

avec

$$W_{\mu\mu'} F_{\mu'}^n = \left\langle \phi_{\mu} \left| \frac{d^2}{dR^2} \phi_{\mu'} \right. \right\rangle F_{\mu'}^n + 2 \left\langle \phi_{\mu} \left| \frac{d}{dR} \phi_{\mu'} \right. \right\rangle \frac{d}{dR} F_{\mu'}^n \quad (\text{I.34})$$

L'introduction par Macek [25] de l'approximation 'quasi séparable' permet de négliger le second terme de l'équation (I.33) et d'obtenir un système fini d'équations radiales couplées. Dans cette approximation où les coordonnées hypersphériques sont considérées comme quasi séparables, la fonction d'onde est réduite à l'expression suivante :

$$\psi(R, \alpha, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = F_\mu^n(R) \phi_\mu(R, \alpha, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{I.35})$$

La fonction d'onde $\phi_\mu(R, \alpha, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ peut être décomposée comme suit :

$$\phi_\mu(R, \alpha, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{l_1, l_2} g_{l_1, l_2}^{(\mu)}(R, \alpha) Y_{l_1, l_2, LM}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{I.36})$$

et la substitution de cette fonction dans l'équation (I.32) conduit à un système d'équations différentielles qui est résolu numériquement pour la détermination de $g_{l_1, l_2}^{(\mu)}$ et $U_\mu(R)$. Dans l'utilisation pratique de la méthode des coordonnées hypersphériques, les niveaux d'énergie sont déterminés en traçant d'abord les courbes $U_\mu(R)$.

L'application de la méthode des coordonnées hypersphériques dans l'étude des résonances autoionisantes a donné des résultats satisfaisants pour la détermination des énergies de ces états et pour la description de la dynamique des corrélations électroniques dans les systèmes atomiques à deux électrons [90-91]. En effet, les coordonnées hypersphériques étant des coordonnées collectives pour la paire d'électrons sont donc très appropriées pour la description de la forte interaction électron-électron qui existe dans les états doublement excités. Une des applications importantes de la méthode des coordonnées hypersphériques est l'introduction de nouveaux nombres quantiques permettant la classification des états autoionisants dont la forte interaction électron-électron entraîne un mixage des configurations tellement important qu'il devient difficile de décrire ces états avec les anciens nombres quantiques.

Ainsi, pour un canal μ donné, correspond des supermultiplets définis par ${}_{N(K, T)}^A Y_n$ ${}^{2S+1}L^\pi$, où L , S et π désignent respectivement le moments cinétique orbital total, le spin et la parité, N et n sont les nombres quantiques principaux usuels des séries $n = N, N+1, etc.$ sous

le seuil d'excitation N . Les nouveaux nombres quantiques K , T et A caractérisent les corrélations dues à l'interaction électron-électron. Les corrélations angulaires sont décrites par les nombres quantiques K et T qui ont été introduits par Herrick et Sinanoglu [75] sur la base de la méthode de la théorie des groupes, et les corrélations radiales par le nombre quantique A .

Pour chaque valeur du moment cinétique orbital total L , les valeurs possibles de T sont les entiers positifs

$$T = 0, 1, \dots, \dots, \min(L, N-1)$$

et pour chaque valeur de T , K prend les valeurs

$$\pm K = N-T-1, N-T-3, \dots, \dots, 0, 1.$$

et

$$A \text{ prend les valeurs } \pm 1 \text{ et } 0.$$

Cette nouvelle classification caractérisée par une prise en compte globale des corrélations internes a été introduite par C. D. Lin [90] sur la base de la méthode des coordonnées hypersphériques. Il existe aussi une forme réduite de cette classification ${}_N(K, T)_n^A$ introduite par Zubek [10] : la notation (N, K_n) .

Avant de terminer cette revue des méthodes théoriques, il est important de souligner la tendance actuelle des investigations théoriques qui est de combiner plusieurs méthodes pour mener des études plus complètes sur les caractéristiques des résonances autoionisantes dans les systèmes à peu d'électrons.

Chapitre II

Théorie et application de la méthode de diagonalisation à l'étude des résonances autoionisantes $^1P^o$ et $^3P^o$ de l'ion négatif d'hydrogène sous les seuils d'excitation $N=4$ et $N=5$ de l'atome d'hydrogène.

II.1 Méthode de diagonalisation

Pour une description efficace des processus d'excitation et de désexcitation des états d'autoionisation, il est nécessaire d'utiliser des techniques de calcul qui prennent en compte le plus que possible du mixage des configurations.

La méthode de diagonalisation qui est une simplification de la méthode de Fano [22] est une de ces techniques de calcul. Elle a été appliquée avec succès dans l'étude de la photoionisation résonante monocanale (interaction d'une ou plusieurs résonances avec un seul continuum) de quelques systèmes à deux électrons sous le seuil $n = 2$ de l'ion résiduel [26].

Cette méthode a été ensuite généralisée à l'étude de la photoionisation résonante multicanale (interaction d'une ou plusieurs résonances avec plusieurs continua) pour la description de la résonance $(3s3p)^1P^o$ de l'hélium [27] et dans l'étude des systèmes héliumoides multichargés sous les seuils $n = 2$ et $n = 3$ de l'ion résiduel [28-29].

Cette généralisation de la méthode a permis à Faye et al [34-36] et Ndao [37] d'obtenir des résultats complets et appréciables sur les paramètres des résonances autoionisantes (énergies et largeurs) dans les systèmes héliumoides multichargés C^{4+} , N^{5+} et O^{6+} sous le seuil $n = 3$ de l'ion résiduel [34-36], et dans l'hélium et les ions héliumoides de charges nucléaires $Z \leq 10$ sous le seuil $n = 4$ de l'ion résiduel [37].

Plus récemment ces calculs ont été appliqués avec succès à l'étude des états autodétachants $1,3P^o$ de l'ion hydrogène H^- sous les seuils d'excitation $n = 4$ et $n = 5$ de l'atome résiduel [3-4]. Ces derniers résultats obtenus grâce à la méthode de diagonalisation ont fait l'objet de deux publications [3-4] et seront présentés dans le paragraphe II.2, mais auparavant nous allons décrire les principes de base de cette méthode.

Dans son utilisation pratique, la méthode de diagonalisation consiste à résoudre des systèmes d'équations algébriques en vue d'obtenir les fonctions d'onde ainsi que les énergies des états autoionisants pour pouvoir déterminer ensuite les largeurs partielles et totales ainsi que la section efficace de la photoionisation.

La fonction d'onde $\psi_E(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ représentant la solution de l'équation de Schrödinger

$$\hat{H}\psi_E(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi_E(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

avec
$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (\text{II.1})$$

\hat{H}_0 étant l'hamiltonien d'ordre zéro et \hat{V} l'opérateur d'interaction coulombienne entre les deux électrons, est décomposée comme dans la méthode de Fano [22] en deux parties : une partie qui contient le sous espace des canaux ouverts (états discrets) et une autre comprenant le sous espace des canaux fermés (états des continua). Cette fonction est donc exprimée de la manière suivante :

$$\psi_E(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_k \hat{A}[\psi_k(\vec{r}_1)U_k(E, \vec{r}_2)] + \sum_\mu A_\mu \phi_\mu(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{II.2})$$

Dans cette expression k désigne l'ensemble des nombres quantiques caractérisant le système *ion + photoélectron* dans le sous espace des canaux ouverts, et la sommation sur μ est limitée aux états de double excitation électronique.

\hat{A} représente l'opérateur d'antisymétrisation,

$U_k(E, \vec{r}_2)$ est une fonction inconnue à déterminer ; elle décrit le mouvement de l'électron éjecté.

$\psi_k(\vec{r}_1)$ est la fonction d'onde décrivant l'état de l'ion résiduel et A_μ sont des coefficients qu'on doit également déterminer.

La fonction $\psi_k(\vec{r})$ satisfait aux relations suivantes :

$$\langle \psi_k(\vec{r}) | \psi_{k'}(\vec{r}) \rangle = \delta_{kk'} \quad (\text{II.3a})$$

$$\langle \psi_k(\vec{r}) | \hat{H} | \psi_{k'}(\vec{r}) \rangle = \varepsilon_{kk'} \delta_{kk'} + \hat{V}_{kk'} \quad (\text{II.3b})$$

ou \hat{V}_{μ} est l'élément matriciel de l'opérateur d'interaction coulombienne électron-électron. Les fonctions d'onde $\phi_{\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ représentent les états d'autoionisation et sont obtenues par une transformation unitaire de l'hamiltonien \hat{H} dans le sous espace des canaux fermés

$$\phi_{\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{j,l} \alpha_{\mu}(j,l) \chi_{\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{II.4})$$

avec

$$\chi_{\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \hat{A}[\psi_j(\vec{r}_1)\psi_l(\vec{r}_2)] \quad (\text{II.5})$$

Ces fonctions d'onde satisfont à la condition de diagonalisation suivante :

$$\langle \phi_{\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{H} | \phi_{\mu'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle = \varepsilon_{\mu\mu'} \delta_{\mu\mu'} \quad (\text{II.6})$$

Les coefficients $\alpha_{\mu}(j,l)$ définis dans les fonctions d'onde $\phi_{\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, s'obtiennent en résolvant le système d'équations algébriques :

$$\sum_{\nu} \{ (E - E_{\nu}) \delta_{\mu\nu} + \langle \chi_{\mu} | \hat{V} | \chi_{\nu} \rangle \} \alpha_{\nu} = 0 \quad (\text{II.7})$$

où E_{ν} représente la valeur propre de l'hamiltonien \hat{H}_{ν} correspondant aux fonctions propres χ_{ν} .

L'introduction de la fonction d'onde totale dans l'équation de Schrödinger, et quelques opérations intermédiaires conduisent au système d'équations déterminant les coefficients A_{μ} et des fonctions $U_{\mu}(E, \vec{r}_2)$ [29] :

$$A_{\mu}(E) = \frac{\sum_{j=0}^N \langle \phi_{\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{V} | \hat{A}[U_j(E, \vec{r}_2)\psi_j(\vec{r}_1)] \rangle}{E - \varepsilon_{\mu}} \quad (\text{II.8a})$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{z}{r_2} + \langle \psi_j(\vec{r}_1) | \hat{V} | \psi_j(\vec{r}_1) \rangle + E_j - E \right] U_j(E, \vec{r}_2) \pm \langle \psi_j(\vec{r}_1) | \hat{V} | U_j(E, \vec{r}_1) \rangle \psi_j(\vec{r}_2).$$

$$\sum_{k \neq j} \langle \psi_j(\vec{r}_1) | \hat{V} | \hat{A} [U_j(E, \vec{r}_2) \psi_k(\vec{r}_1)] \rangle = -\sqrt{2} \sum_{\mu} \Lambda_{\mu}(E) \langle \psi_j(\vec{r}_1) | \hat{V} | \phi_{\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \quad (\text{II.8b})$$

La résolution de ce système d'équations a été traitée en détail dans les travaux de Wagué [29] et elle conduit à l'expression de la fonction d'onde de l'état final du système *photoélectron* :

$$\psi_E(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_j(E) + \frac{\langle \phi_{\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{V} | \varphi_j(E) \rangle}{E - \varepsilon_{\mu} - \Delta_{\mu} - \frac{i}{2} \Gamma_{\mu}^{\text{tot}}} \left[\phi_{\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + i\pi \sum_l \varphi_l(E) \langle \phi_{\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{V} | \varphi_l(E) \rangle \right] \quad (\text{II.9})$$

Dans l'expression de cette fonction d'onde, $\varphi_j(E)$ représente la fonction d'onde du spectre continu avec le couplage électrostatique d'ordre un dans le canal ouvert : elle est définie par :

$$\varphi_j(E) = \hat{A} [\delta_{kj} \psi_j(E, \vec{r}_2) \psi_k(\vec{r}_1)] \quad (\text{II.10})$$

$\Gamma_{\mu}^{\text{tot}}$ désigne la largeur totale de l'état autoionisant μ

$$\Gamma_{\mu}^{\text{tot}} = 2\pi \sum_l \left| \langle \phi_{\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{V} | \varphi_l(E) \rangle \right|^2 \quad (\text{II.11})$$

et Δ_{μ} le déplacement du niveau résonant tel que

$$\Delta_{\mu} = \sum_l P \int \frac{\left| \langle \phi_{\mu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{V} | \varphi_l(E) \rangle \right|^2}{E - E'} dE' + \Delta_{\mu} \quad (\text{II.12})$$

où P désigne la partie principale de l'intégrale et Δ_{μ} définit le déplacement de la résonance du aux états liés de l'hamiltonien.

La connaissance des fonctions d'onde des états quasistationnaires et des fonctions de l'état fondamental permet d'obtenir l'amplitude partielle de la photoabsorption $T_j(E)$ au voisinage d'une résonance autoionisante isolée :

$$T_j(E) = \langle \phi_j(E) | \hat{D} | \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle + \frac{\frac{q+i}{\varepsilon-i} \langle \phi_\mu(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{V} | \phi_j(E) \rangle}{\sum_k \langle \phi_\mu(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{V} | \phi_k(E) \rangle} \frac{\sum_k \langle \phi_\mu(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{V} | \phi_k(E) \rangle \langle \phi_k(E) | \hat{D} | \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle}{\sum_k \langle \phi_\mu(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{V} | \phi_k(E) \rangle^2} \quad (\text{II.13})$$

où \hat{D} est l'opérateur du moment électrique dipolaire.
 ε représente l'écart relatif de la résonance tel que

$$\varepsilon = \frac{E - \varepsilon_\mu - \Delta_\mu}{\frac{1}{2} \Gamma_0^{tot}} \quad (\text{II.14})$$

et

$$q = \frac{\langle \phi_\mu(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{D} | \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle}{\pi \sum_k \langle \phi_\mu(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \hat{V} | \phi_k(E) \rangle \langle \phi_k(E) | \hat{D} | \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle} \quad (\text{II.15})$$

représente l'indice de profil qui caractérise la forme des raies de résonance.

La section efficace de photoabsorption au voisinage d'une résonance isolée est définie par la formule de Fano [22] :

$$\sigma = \sum_j |T_j|^2 = \sigma_b + \sigma_a \frac{(q + \varepsilon)^2}{\varepsilon^2 + 1} \quad (\text{II.16})$$

où σ_b est la partie qui ne contient pas l'effet de l'interférence de la résonance avec le spectre continu, et σ_a la partie contenant cet effet.

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

$$\rho^2 = \frac{\sigma_a}{\sigma_a + \sigma_b}. \quad (\text{II.16})$$

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 [29].

II.2 Application de la méthode de diagonalisation à l'étude des paramètres des résonances autoionisantes $^1P^o$ et $^3P^o$ de l'ion hydrogène H^- sous les seuils d'excitation $n = 4$ et $n = 5$ de l'atome d'hydrogène.

Après avoir obtenu les formules analytiques décrivant la dynamique des résonances autoionisantes par la méthode de diagonalisation, nous présentons les résultats des calculs que nous avons effectués, en collaboration avec Ndao et al [3-4], sur les niveaux d'énergie, les largeurs totales et partielles des états résonants $^1P^o$ et $^3P^o$ de l'ion hydrogène H^- convergeant vers les seuils d'excitation $n = 4$ et $n = 5$ de l'atome d'hydrogène.

L'ion hydrogène H^- est un cas particulier pour les systèmes atomiques à deux électrons. En effet la charge nucléaire ($Z = 1$) de l'ion étant inférieure au nombre total d'électrons (2), l'interaction électron - électron devient comparable à celle qui existe entre noyau et électron, produisant ainsi, en plus des résonances autoionisantes communes aux systèmes héliumoides, des résonances au-dessus du seuil d'ionisation désignées sous le nom de 'shape resonances'. Dans le cas de l'ion hydrogène H^- , le mécanisme d'ionisation est désigné sous le nom d'autodétachement.

II.2.1 Procédure de calcul

L'obtention des paramètres des résonances autoionisantes de l'ion hydrogène H^- a nécessité l'utilisation d'un programme de calcul écrit en fortran. Le programme que nous avons utilisé, a été d'abord conçu par Faye N. A. B. [34] pour le calcul des caractéristiques des résonances des ions héliumoides multichargés convergeant vers le seuil d'excitation $n = 3$ de l'ion résiduel, et a été ensuite généralisé par Ndao A. S. [37] dans l'étude de la photoexcitation résonante des états autoionisants des ions héliumoides multichargés sous le seuil d'excitation $n = 4$ de l'ion résiduel. Dans ce programme, la méthode de calcul des intégrales radiales des éléments matriciels de l'interaction électrostatique entre les états autoionisants est basée sur l'algorithme de Butler et al. [92]. Pour ce qui concerne l'évaluation des intégrales radiales dans le calcul des largeurs qui sont obtenues à partir des éléments matriciels de l'interaction électrostatique entre les états autoionisants et le continuum, l'algorithme de Zemtsov a été appliqué [93].

II.2.2 Détermination des énergies d'excitation des états autoionisants $^1P^o$ et $^3P^o$ de l'ion hydrogène H^- sous les seuils d'excitation $n = 4$ et $n = 5$ de l'atome résiduel.

Les énergies d'excitation des états autodétachants $^1P^o$ et $^3P^o$ de l'ion hydrogène H^- ont été obtenues en diagonalisant la matrice d'interaction interelectronique dans une base de 45 configurations $4ln'l'$ avec $n' = 5, 6, 7, 8, 9$ et 10 pour les résonances convergeant vers le seuil d'excitation $n = 4$, tandis que 49 configurations $5ln'l'$ avec $n' = 5, 6, 7, 8, 9$ et 10 sont utilisées pour les résonances autoionisantes sous le seuil d'excitation $n = 5$ de l'atome d'hydrogène. Nous avons considéré le seuil de double détachement de l'ion hydrogène égal à $14.3525 eV$.

Dans les tableaux *1.1* et *1.2*, figurent les résultats concernant les énergies d'excitation des états $^1P^o$ et $^3P^o$ de l'ion hydrogène H^- convergeant vers le seuil d'excitation $n = 4$. Pour les états $^1P^o$ nos résultats (tableau *1.1*) sont comparés aux calculs théoriques obtenus par la méthode de la rotation complexe [95], la méthode des coordonnées hypersphériques combinée à celle du close-coupling [96] et la méthode R-matrix [97]. La comparaison est aussi étendue aux mesures expérimentales de Halka et al [98]. Dans le tableau *1.2*, nous comparons les positions des résonances $^3P^o$ que nous avons trouvées, à celles obtenues avec le formalisme des opérateurs de projection [83] et la technique de la rotation complexe [99]. Et comme l'indiquent ces tableaux, il existe dans l'ensemble un bon accord entre nos résultats et ceux des autres auteurs.

Les tableaux *1.3* et *1.4* contiennent les résultats des énergies d'excitation des états $^1P^o$ et $^3P^o$ de l'ion hydrogène H^- convergeant vers le seuil d'excitation $n = 5$. Dans le tableau *1.3*, les énergies des états autoionisants $^1P^o$ sont comparées à ceux obtenus par la méthode de la rotation complexe [95] et par la technique des coordonnées hypersphériques [100-101], mais aussi aux valeurs expérimentales disponibles [102-103]. Le tableau *1.4* compare nos résultats sur les positions des résonances $^3P^o$ avec celles obtenues dans l'approximation de la rotation complexe des coordonnées [104]. Les résultats que nous avons obtenus sont dans l'ensemble en bon accord avec les autres données théoriques et expérimentales existantes. Cependant, nous n'avons pas pu trouver une des positions de la résonance $^1P^o$ contrairement à Ho [95] et Koyama et al [100] qui ont utilisé respectivement la méthode de la rotation complexe et la technique des coordonnées hypersphériques. D'autre part, du fait d'un manque

d'investigations sur les positions de la résonance $^3P^o$ sous le seuil $n = 5$, nos résultats n'ont pu être comparés qu'aux deux premières résonances trouvées par Ho [104].

Table 1.1 Energies (-E en a.u.) des états autodétachants $^1P^o$ de l'ion hydrogène H^- convergeant vers le seuil $n = 4$.

Etats	Résultats théoriques			Résultats expérimentaux	
	Travail présent	(a)	(b)	(c)	(d)
4s 4p	0.037087	0.03717	0.037188	0.037187	0.03713
4d 4f	0.034226	0.03432	0.034388	0.034294	
4s 6p	0.032270	0.03228		0.032352	
4p 7d	0.032175			0.032198	
4s 10p	0.031726				
4p 8d	0.031605			0.031613	
4s 8p	0.031492			0.031562	
4s 9p	0.031399			0.031497	

(a) J. Z. Tang et al. [96]

(b) H. R. Sadeghpour et al. [97]

(c) Ho Y.K. [95]

(d) M. Halka et al. [98]

Table 1.2 Energies (-E en a.u.) des états autodétachants $^3P^o$ de l'ion hydrogène H^- convergeant vers le seuil $n = 4$.

Etats	Travail présent	Autres résultats théoriques	
		(a)	(b)
4s 4p	0.039550	0.0393	0.039585
4p 4d	0.033619	0.0343	0.033621
4s 5p	0.033328		0.033085
4s 6p	0.032930		0.032930
4p 7d	0.031925		0.031914

(a) Ho Y.K. [95]

(b) R.S. Oberoi [83]

Tableau 1.3 Energies d'excitation (-E en Ry) des états autodétachants $^1P^o$ de H^- convergeant vers le seuil $n = 5$ de l'hydrogène.

Etats	Résultats théoriques			Résultats expérimentaux		
	Travail présent	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
5s 5p	0.049159	0.049033	0.04937	0.04900	0.049010	0.048922
5d 5f	0.045202	0.045261	0.04516			
-	-	0.043629	0.04300			
5s 6p	0.042751	0.042656	0.04269	0.04260	0.042762	
5p 8d	0.042486	0.042140	0.04200			
5s 7p	0.042117	0.042063	0.04186			
5f 7g	0.041851	0.040939		0.04090	0.041212	
10s 5p	0.041287	0.040894				
5d 10f	0.040995	0.040486				
10d 5f	0.040393	0.040383				
5d 9f	0.040246					
5p 9d	0.039906					

(a) Ho Y. K. [95]

(b) Koyama et al. [100]

(c) Sadeghpour H. R. [101]

(d) Harris et al. [102]

(e) Halka et al. [103]

Tableau 1.4 Energies d'excitation (-E en Ry) des états autodétachants $^3P^o$ de H^- convergeant vers le seuil $n = 5$ de l'hydrogène.

Etats	Travail présent	Autres résultats théoriques
		(a)
5s 5p	0.051544	0.0512
5p 5d	0.045967	0.04655
5p 6d	0.043885	
5s 7p	0.043692	
5p 8d	0.041579	
8s 5p	0.041297	
5d 7f	0.041092	
10s 5p	0.040480	
5g 10h	0.040398	
5p 9d	0.040315	
5d 10f	0.040021	
5f 10g	0.039571	0.039902

(a) Ho Y. K. [104]

II.2.3 Détermination des largeurs totales et partielles des états autoionisants $^1P^o$ et $^3P^o$ de H^- .

II.2.3.1 Procédure de calcul

La largeur d'un niveau d'autoionisation est un paramètre très important pour la description des processus dynamiques de la désexcitation des résonances, car elle est directement liée à la durée de vie de l'état autoionisant. Les largeurs partielle et totale sont définies par les expressions suivantes :

$$\Gamma_j^\mu = 2\pi \left\langle \phi_\mu(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j(E) \right\rangle^2 \quad (\text{II.17})$$

$$\Gamma^{tot} = \sum_j \Gamma_j^\mu \quad (\text{II.18})$$

D'après ces formules, le calcul des largeurs des résonances autoionisantes nécessite donc la connaissance des fonctions d'onde des états autoionisants ϕ_μ et des différents canaux du continuum ϕ_j . Dans le calcul pratique des éléments matriciels relatifs aux largeurs des états autoionisants, nous avons utilisé pour les fonctions d'ondes des niveaux d'autoionisation les mêmes fonctions obtenues pour la détermination des énergies d'excitation des résonances. Pour ce qui concerne la fonction d'onde de l'état final (*ion + photoélectron*) de l'ion hydrogène, nous avons considéré le photoélectron libre avec un moment angulaire l dans le canal j , pour pouvoir décrire la partie radiale de la fonction d'onde du continuum par une fonction sphérique normalisée de Bessel et pour l'électron lié une fonction d'onde hydrogénoïde définie dans le champ de charge nucléaire Z .

La fonction sphérique normalisée de Bessel que nous avons utilisée a la forme suivante :

$$R_{kl}(r) = \sqrt{\frac{2k}{\pi}} \frac{(2)^l (k)^l l!}{(2l+1)!} r^l e^{ikr} {}_1F_1(l+1, 2l+2; 2ikr) \quad (\text{II.19})$$

où ${}_1F_1(l+1, 2l+2; 2ikr)$ est une fonction hypergéométrique confluyente.

II.2.3.2 Largeurs totales des états autoionisants $^1P^0$ et $^3P^0$ de H^- .

Dans les tableaux *1.5* et *1.6* figurent les largeurs totales que nous avons calculées pour les résonances autoionisantes $^1P^0$ et $^3P^0$ de l'ion hydrogène sous le seuil d'excitation $n = 4$ de l'ion résiduel. Nous les avons comparées à celles obtenues par Ho [95] qui s'est basé sur la méthode de la rotation complexe, par Tang et al [96] qui ont utilisé la méthode des coordonnées hypersphériques combinée à celle du close-coupling, et par Sadeghpour et al [97] par la méthode R-matrix. La comparaison est aussi étendue aux mesures expérimentales de Harris et al [102]. Nos calculs sont du même ordre grandeur que ceux des autres auteurs surtout pour les faibles résonances. Il faut toutefois noter qu'il n'existe pas beaucoup de résultats disponibles dans la littérature concernant les résonances $^3P^0$.

Les résultats des largeurs totales des résonances autoionisantes $^1P^0$ et $^3P^0$ de l'ion hydrogène sous le seuil d'excitation $n = 5$ de l'ion résiduel se trouvent respectivement dans les tableaux *1.7* et *1.8*. Ces résultats sont comparés à ceux théoriques obtenus par Ho [95, 104-105] et aux mesures expérimentales de Halka et al [103] et Harris et al [102]. Ces tableaux montrent de nouveau le bon accord entre les largeurs que nous avons trouvées pour les premières résonances et celles des autres auteurs.

Les différences observées sont probablement dues au choix des fonctions d'onde du spectre continu et de l'influence de l'interaction directe entre les canaux ouverts.

II.2.3.3 Largeurs partielles des états autoionisants $^1P^0$ et $^3P^0$ de H^- .

Les résultats des largeurs partielles correspondant aux transitions des états autodétachants $^1P^0$ et $^3P^0$ de l'ion hydrogène sous $n = 5$ vers les différents canaux ouverts du continuum se trouvent dans les tableaux *1.9* et *1.10*. Tous ces résultats ont été obtenus en négligeant l'interaction directe entre les canaux ouverts et les possibilités de comparaison sont inexistantes du fait de l'absence totale de données sur les largeurs partielles dans la littérature.

Tableau 1.5 Largeurs totales ($\Gamma_{\mu}^{\text{tot}}$ en eV) des états autodétachants $^1P^{\circ}$ de H^{-} convergeant vers le seuil $n = 4$ de l'ion résiduel.

Etats	Résultats théoriques			Résultats expérimentaux
	Travail présent	(a)	(b)	(c)
$\Gamma (4s\ 4p)$	0.026579	0.028024	0.028122	0.028296
$\Gamma (4d\ 4f)$	0.000512	0.000478	0.000497	0.000726
$\Gamma (4s\ 6p)$	0.004753	0.004081	0.006638	
$\Gamma (4p\ 7d)$	0.000215		0.000209	
$\Gamma (4s\ 10p)$	0.000356			
$\Gamma (4p\ 8d)$	0.000087		0.000161	
$\Gamma (4s\ 8p)$	0.000053		0.000085	
$\Gamma (4s\ 9p)$	0.001718		0.001760	

(a) J. Z. Tang et al. [96]

(b) H. R. Sadeghpour et al. [97]

(c) Ho Y.K. [95]

(d) M. Harris et al. [102]

Table 1.6 Largeurs totales ($\Gamma_{\mu}^{\text{tot}}$ en eV) des états autodétachants $^3P^{\circ}$ de H^{-} convergeant vers le seuil $n = 4$ de l'ion résiduel.

Etats	Résultats théoriques	
	Travail présent	(a)
$\Gamma (4s\ 4p)$	0.022948	0.0299
$\Gamma (4p\ 4d)$	0.036495	0.0183

(a) Ho Y.K. [99]

Tableau 1.7 Largeurs totales ($\Gamma_{\mu}^{\text{tot}}$ en eV) des états autoionisants $^1P^{\circ}$ de H^{-} convergeant vers le seuil $n = 5$ de l'hydrogène. Le nombre entre parenthèses est la puissance de dix qu'il faut multiplier au nombre qui lui est adjacent.

Etats	Résultats théoriques		Résultats expérimentaux	
	Travail présent	(a)	(b)	(c)
$\Gamma (5s\ 5p)$	1.584(-3)	1.536(-3)	1.58 (-3)	1.6(-3)
$\Gamma (5d\ 5f)$	8.3(-5)	4.86(-5)		
-	-	1.013(-3)		
$\Gamma (5s\ 6p)$	1.604(-3)	6.0(-4)	1.036(-3)	
$\Gamma (5p\ 8d)$	3.947(-4)	3.00(-5)		
$\Gamma (5s\ 7p)$	5.234(-5)	3.76(-5)		
$\Gamma (5f\ 7g)$	6.800(-5)	2.4(-4)	1.05(-3)	
$\Gamma (10s\ 5p)$	1.660(-5)	1.4(-5)		
$\Gamma (5d\ 10f)$	2.777(-4)	1.6(-5)		
$\Gamma (10d\ 5f)$	3.505(-5)	1.5(-4)		
$\Gamma (5d\ 9f)$	2.008(-4)			
$\Gamma (5p\ 9d)$	2.19(-4)			

(a) Ho Y. K. [95]

(b) Harris et al. [102]

(c) Halka et al. [103]

Tableau 1.8 Largeurs totales ($\Gamma_{\mu}^{\text{tot}}$ en eV) des états autoionisants $^3P^{\circ}$ de H^{-} convergeant vers le seuil $n = 5$ de l'hydrogène. Le nombre entre parenthèses est la puissance de dix qu'il faut multiplier au nombre qui lui est adjacent.

Etats	Résultats théoriques	
	Travail présent	(a)
$\Gamma (5s\ 5p)$	1.566(-3)	1.38(-3)
$\Gamma (5p\ 5d)$	1.983(-3)	1.42(-3)
$\Gamma (5p\ 6d)$	4.519(-4)	
$\Gamma (5s\ 7p)$	7.076(-5)	
$\Gamma (5p\ 8d)$	1.965(-4)	
$\Gamma (8s\ 5p)$	3.287(-5)	
$\Gamma (5d\ 7f)$	2.703(-4)	
$\Gamma (10s\ 5p)$	8.890(-5)	
$\Gamma (5g\ 10h)$	4.713(-4)	
$\Gamma (5p\ 9d)$	4.590(-5)	
$\Gamma (5d\ 10f)$	5.607(-4)	
$\Gamma (5f\ 10g)$	3.356(-5)	2.26(-4)

(a) Ho Y. K. [104]

Table 1.9 Largeurs partielles (Γ_j in meV) des états autoionisants $^1P^o$ de H^- convergeant vers le seuil $n = 5$ de l'hydrogène. Le nombre entre parenthèses est la puissance de dix qu'il faut multiplier au nombre qui lui est adjacent.

Etats	Γ_{1skp}	Γ_{2skp}	Γ_{2pks}	Γ_{2pkd}	Γ_{3skp}	Γ_{3pks}	Γ_{3pkd}	Γ_{3dkp}	Γ_{3dkf}	Γ_{4skp}	Γ_{4pks}	Γ_{4pkd}	Γ_{4dkp}	Γ_{4dkf}	Γ_{4fkd}	$\Gamma_{4fk g}$
5s5p	0.0016	0.0230	0.8481	0.0054	0.2817	0.0001	0.2117	0.9930	0.0228	2.5044	3.1821	1.2808	8.0565	3.8725	0.2728	0.0086
5d5f	< 1[-5]	6 [-5]	2 [-5]	< 1[-5]	4 [-5]	0.0052	0.0026	0.0005	< 1[-5]	0.0003	0.6002	0.4580	0.0002	0.0223	0.0428	0.1572
5s6p	0.0025	0.0851	0.1333	0.2393	0.0054	0.5811	0.6821	3.0969	0.0108	1.0098	0.8839	0.1493	2.7773	8.6746	3.4933	3.7533
5p8d	< 1[-5]	0.0033	0.1770	0.0468	0.1855	0.1260	0.0338	0.1149	0.0006	2.2801	0.3128	0.0069	0.9044	0.3920	0.7862	0.5676
5s7p	< 1[-5]	1[-5]	8[-5]	< 1[-5]	< 1[-5]	0.0023	0.0011	0.0003	< 1[-5]	0.0328	0.2442	0.3150	0.0312	0.0474	0.0377	0.0242
5f7g	1[-5]	1.3[-4]	1.5[-4]	0.0010	0.0017	0.0012	0.0047	0.0164	1.4[-4]	0.1019	0.0668	0.0660	0.0125	0.3259	0.3266	0.0138
10s5p	1[-5]	0.0003	0.0047	0.0004	0.0006	0.0050	1.7[-4]	0.0093	0.0006	0.0326	0.0737	0.0217	0.0398	0.0338	0.0034	0.0558
5d10f	0.0011	0.0020	0.1855	0.0421	0.0219	0.0438	0.2059	0.3676	0.0809	0.0383	0.0132	0.0301	2.3661	0.2967	0.0827	1.3[-4]
10d5f	1[-5]	0.0003	0.0011	0.0008	1.4[-4]	0.0005	0.0062	0.0016	5[-5]	0.0611	0.0673	0.0022	0.0168	0.1541	0.1645	0.0014
5d9f	1[-5]	0.0399	0.0436	0.1171	0.3675	0.1061	0.7434	0.0008	0.0658	0.4877	0.0656	0.2409	0.0006	0.0529	0.3996	0.1571
5p9d	0.0003	1.2[-4]	0.0074	0.0003	0.2270	0.0032	0.0617	0.3063	0.0311	1.0125	0.6331	0.0069	0.0659	0.3830	0.2403	0.3618
7f5g	1.3[-4]	0.0008	0.0056	0.0049	0.0001	0.0152	0.0195	0.1409	7 [-5]	0.0460	0.0161	0.0994	0.0093	0.6103	0.5339	0.0115
5d8f	5[-5]	0.0018	0.0271	0.0038	0.0187	0.0171	0.0317	0.0974	2[-5]	0.2379	0.0784	1[-5]	0.1023	0.2221	0.1443	0.0538

Table 1.10 Largeurs partielles (Γ_j in meV) des états autoionisants $^3P^o$ de H^- convergeant vers le seuil $N = 5$ de l'hydrogène. Le nombre entre parenthèses est la puissance de dix qu'il faut multiplier au nombre qui lui est adjacent.

Etats	Γ_{1skp}	Γ_{2skp}	Γ_{2pks}	Γ_{2pkd}	Γ_{3skp}	Γ_{3pks}	Γ_{3pkd}	Γ_{3dkp}	Γ_{3dkf}	Γ_{4skp}	Γ_{4pks}	Γ_{4pkd}	Γ_{4dkp}	Γ_{4dkf}	Γ_{4fkd}	Γ_{4fkq}
5s5p	0.0139	0.0065	0.2996	0.0204	0.5576	0.0948	0.0797	0.2147	0.0100	4.1820	9.5428	3.2017	1.7238	1.0896	0.2791	0.4374
5p5d	0.0030	0.0260	0.0801	0.0057	0.1632	0.0009	0.2181	1.5547	0.1785	3.7567	0.0284	0.0222	9.7790	11.054	0.1128	0.8412
5p6d	0.0085	0.0056	0.1511	0.0086	0.3380	0.0117	0.0225	0.0687	0.0012	3.9385	0.1102	0.0006	1.2559	0.2247	0.0032	1.8[-4]
5s7p	<1 [-5]	1.7[-4]	<1 [-5]	<1 [-5]	1.8[-4]	0.0033	0.0041	0.0020	<1 [-5]	0.0002	0.2666	0.3933	0.0095	0.1210	0.1624	3.6[-4]
5p8d	0.0042	0.0015	0.1009	0.0098	0.1282	0.0093	0.0074	0.0707	0.0024	1.2901	1.5[-4]	0.0155	0.8564	0.1780	2 [-5]	0.0061
8s5p	1 [-5]	1 [-5]	6.6[-4]	2 [-5]	8.7[-4]	1.6[-4]	0.0021	0.0019	9[-5]	0.0331	0.0883	0.1108	0.0190	0.1164	0.0737	0.0049
5d7f	5.5[-4]	0.0036	0.0078	7[-5]	0.0158	0.0036	0.0483	0.2569	0.0244	0.4589	0.0242	0.1838	1.0487	1.2245	0.3765	0.3551
10s5p	0.0017	0.0064	0.0031	0.0029	0.1313	0.0001	0.0015	0.0229	0.0019	0.6327	0.0130	0.2181	0.0124	0.1054	0.0560	2.6[-4]
5g10h	0.0021	0.0088	7.7[-4]	0.0201	0.2315	0.0431	0.0386	0.0972	0.0126	1.0702	0.1519	0.0222	0.2259	0.3561	0.0500	0.0155
5p9d	8.3[-4]	0.0025	2.4[-4]	0.0106	0.0944	0.0157	0.0278	0.0247	0.0143	0.2553	0.0271	0.0038	0.0969	0.0057	0.0446	0.0854
5d10f	0.0043	0.0017	0.1503	0.0078	0.2115	7.9[-4]	0.0458	0.3403	0.0190	2.6239	0.0496	0.2516	2.7622	1.0034	0.1565	0.0522
5f10g	1[-5]	6[-5]	8.2[-4]	7.5[-4]	0.0018	0.0039	4.7[-4]	8[-5]	<1[-5]	0.0642	0.0758	0.0498	0.0654	0.1480	0.0454	0.0212
7s5p	6[-5]	5.1[-4]	0.0105	0.0246	0.0126	0.0699	0.0702	0.0476	0.0066	0.0073	0.0047	0.0853	0.1113	0.3918	1.1017	0.8400

Chapitre III

Théorie et applications
de la méthode variationnelle de stabilisation
à l'étude des états singulets doublement excités
des ions héliumoides de charge nucléaire $Z \leq 12$
convergeant vers les seuils d'excitation $n \leq 4$

III.1 Méthode variationnelle de stabilisation

L'un des principaux problèmes dans les études théoriques portant sur les états doublement excités est lié à l'importance et à l'influence des phénomènes de corrélation électronique qui existe dans ces états. Les effets de corrélation dans les états doublement excités sont si importants que la structure et les fonctions d'onde de ces états ne peuvent être décrites comme dans l'approximation des particules indépendantes. Et c'est surtout dans les états où les deux électrons excités occupent la même couche, que cet effet de corrélation devient prédominant [14].

Pour une description efficace de la dynamique des corrélations électroniques dans les états doublement excités, le choix de la fonction d'onde devient donc déterminant. Les fonctions d'onde de type Hylleraas [39] sont celles qui décrivent le mieux cette corrélation électronique [106], car ces fonctions contiennent de façon explicite le terme de corrélation à savoir la distance inter-électronique r_{12}

$$r_{12}^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos\theta_{12}. \quad (\text{III.1})$$

L'introduction du terme r_{12} dans la fonction d'onde permet de générer des ensembles complets de fonctions angulaires. En effet, le développement de $\cos\theta_{12}$ obtenu grâce au théorème d'addition des harmoniques sphériques [107]

$$\cos\theta_{12} = \frac{4\pi}{3} \sum_{m=-1}^1 (-1)^m Y_1^{-m}(\hat{r}_1) Y_1^m(\hat{r}_2) \quad (\text{III.2})$$

montre que le terme r_{12}^2 peut coupler les moment angulaires s-s et p-p pour former les états S. De même, le terme r_{12}^4 produirait le couplage des orbitales s-s, p-p et d-d pour former un état S. Ainsi donc, les calculs d'interaction des configurations [22] pour l'état S est équivalent au calcul utilisant des fonctions de type Hylleraas [39] contenant les termes $r_{12}^0, r_{12}^2, \dots, r_{12}^{2l}$, où l est le moment cinétique orbital. Cependant, il faut noter que ce sont les termes r_{12} ayant des puissances impaires qui accélèrent la convergence des calculs avec des fonctions de type Hylleraas [39].

Le terme de corrélation r_{12} contenu dans l'opérateur de l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron qui rend l'équation de Schrödinger (I.1) non séparable, a conduit Hylleraas en 1928 [39] à proposer une fonction d'onde $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ mise sous une forme contenant de façon explicite ce terme de corrélation. Plusieurs méthodes telles que la rotation complexe [24], le formalisme des opérateurs de projection [108], ont eu à utiliser les fonctions d'onde corrélées d'Hylleraas [39], mais ce type de fonctions a surtout servi à la méthode variationnelle que nous avons adoptée dans ce présent travail.

Après cet exposé introductif sur les fonctions de type Hylleraas [39], nous allons décrire en détail les différentes étapes des principes de base de la méthode variationnelle que nous avons utilisée pour le calcul des énergies d'excitation des états doublement excités $^1S^e$ de l'hélium et des ions héliumoides de charge nucléaire $Z \leq 10$ convergeant vers les seuils d'excitation $n = 2$, $n = 3$ et $n = 4$ de l'ion résiduel et dans l'étude des effets de corrélation électronique dans les états singulets $(2p^2) ^1D$, $(3d^2) ^1G$ et $(4f^2) ^1I$ des systèmes héliumoides ($Z \leq 12$).

Dans la méthode variationnelle utilisant des fonctions d'onde de type Hylleraas [39], les calculs s'effectuent en procédant de la manière suivante :

1. Construction de la fonction d'onde
2. Transformation de l'hamiltonien
3. Calcul de la matrice de normalisation
4. Calcul des éléments matriciels de l'hamiltonien.

III.1.1 Construction de la fonction d'onde

La fonction d'onde corrélée d'Hylleraas [39] $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ que nous avons utilisée pour l'étude des états $^1S^e$ est une combinaison linéaire des fonctions de bases non orthogonales ϕ_{jkm} de la forme :

$$\phi_{jkm} = r_1^j r_2^k r_{12}^m \exp(-\alpha r_1 - \beta r_2) Y_{l_1, l_2, L}^M(\hat{r}_1, \hat{r}_2) \quad (\text{III.3})$$

où j, k et m sont des exposants entiers affectés aux distances r_1, r_2 et r_{12} ;

les éléments trivalents (j, k, m) forment la base, α et β sont des paramètres non linéaires et $Y_{l_1, l_2, L}^M(\widehat{r}_1, \widehat{r}_2)$ représente la fonction d'onde angulaire, avec l_1, l_2 les moments cinétiques orbitaux des électrons et L le moment angulaire total, M le moment magnétique total.

La fonction d'onde totale $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ du système atomique à deux électrons qui est donc une combinaison linéaire des fonctions de base ϕ_{jkm} prend finalement la forme suivante :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{jkm} c_{jkm} \phi_{jkm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \pm \text{terme d'échange} \quad (\text{III.5})$$

où le signe (+) correspond aux états singulets et le signe (-) aux états triplets,

Le terme d'échange est obtenu en permutant r_1 et r_2 dans la fonction de base ϕ_{jkm} .

Les coefficients c_{jkm} sont des paramètres linéaires correspondant à chaque élément trivalent (j, k, m) et sont déterminés à partir du principe variationnel

$$E(\Psi) = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \min \quad (\text{III.6})$$

qui conduit à la résolution d'un système d'équations linéaires homogènes

$$\frac{\partial E}{\partial c_{jkm}} = 0 \text{ pour tous les coefficients } c_{jkm}. \quad (\text{III.7})$$

Dans la procédure de calcul avec les fonctions de base de type Hylleraas que nous développerons dans le prochain paragraphe, on inclut dans un premier temps toutes les combinaisons possibles de j, k , et m telles que $j+k+m \leq \Omega$, où Ω est un entier, ensuite on étudie la convergence des résultats en augmentant progressivement Ω . Ces fonctions deviennent complètes lorsque $\Omega \rightarrow \infty$. Le problème est donc de construire des ensembles de bases qui convergent le plus rapidement possible pour un nombre limité de termes. L'analyse

et l'intuition physique deviennent donc très déterminantes pour la construction de ces fonctions.

III.1.2 Transformation de l'hamiltonien

Les calculs variationnels utilisant des fonctions d'onde de type Hylleraas [39] conduisent généralement à une transformation de l'hamiltonien en coordonnées non orthogonales. Cette transformation prend en compte l'introduction explicite de la distance inter électronique r_{12} dans la fonction d'onde. C'est ainsi qu'on passe d'un hamiltonien en coordonnées cartésiennes (x_i, y_i, z_i) ou sphériques $(r_i, \vartheta_i, \varphi_i)$ à celui d'un hamiltonien exprimé en fonction des coordonnées de Hylleraas $(r_i, \vartheta_i, \varphi_i, r_{ij})$, où r_{ij} représente la distance entre deux électrons. Cette méthode de transformation qui est basée sur la technique des dérivées partielles se fait sans trop de difficultés. Dans ce travail, nous avons exprimé l'hamiltonien en coordonnées cartésiennes

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_{i=1}^2 \frac{Z}{(x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)^{1/2}} + \sum_{\substack{i,j \\ i < j}}^2 \frac{1}{[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{1/2}} \quad (\text{III.8})$$

et effectué la transformation en coordonnées de Hylleraas [39] en utilisant les relations aux dérivées partielles suivantes :

$$\frac{\partial}{\partial q_i} = \sum_u \left(\frac{\partial u}{\partial q_i} \right) \frac{\partial}{\partial u} ; \quad (\text{III.9a})$$

$$\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} = \sum_u \left(\frac{\partial^2 u}{\partial q_i^2} \right) \frac{\partial}{\partial u} + \sum_{u,v} \left(\frac{\partial u}{\partial q_i} \right) \left(\frac{\partial v}{\partial q_i} \right) \frac{\partial^2}{\partial u \partial v} ; \quad (\text{III.9b})$$

avec $q_i \equiv x_i, y_i, z_i$ (les coordonnées cartésiennes) et $u, v \equiv r_i, \vartheta_i, \varphi_i, r_{ij}$ (les coordonnées non orthogonales).

Après quelques manipulations décrites dans l'annexe I, nous obtenons un hamiltonien séparable de la forme :

$$H = H_R + H_A \quad (\text{III.10})$$

où H_R est la partie radiale de l'hamiltonien telle que:

$$H_R = -\sum_{i=1}^2 \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{1}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} + \frac{Z}{r_i} \right) - \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_{ij}^2} + \frac{1}{r_{ij}} \frac{\partial}{\partial r_{ij}} - \frac{1}{r_{ij}} \right) - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \left(\frac{r_{ij}^2 + r_i^2 - r_j^2}{r_i r_{ij}} \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r_{ij}} \right) \quad (\text{III.11a})$$

et H_A la partie angulaire telle que :

$$\begin{aligned} H_A = & -\frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{1}{r_i^2} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_i^2} + \frac{\cot \vartheta_i}{r_i^2} \frac{\partial}{\partial \vartheta_i} + \frac{1}{r_i^2 \sin^2 \vartheta_i} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i^2} \right) \\ & - \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \left(\frac{2r_j (\cos \vartheta_j \sin \vartheta_i - \cos \vartheta_i \sin \vartheta_j \cos(\varphi_i - \varphi_j))}{r_i r_{ij}} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_i \partial r_{ij}} \right) \\ & - \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \left(\frac{2r_j \sin \vartheta_j \sin(\varphi_j - \varphi_i)}{r_i r_{ij} \sin \vartheta_i} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i \partial r_{ij}} \right) \end{aligned} \quad (\text{III.11b})$$

Le détail des calculs de la transformation de l'hamiltonien en coordonnées de Hylleraas [39] se trouve dans l'annexe I.

III.1.3 Calcul de la matrice de normalisation

La fonction d'onde de type Hylleraas [39] étant construite à partir des fonctions de bases non orthogonales ϕ_{jkm} , il est donc nécessaire de normaliser ces fonctions et cette normalisation conduit à l'évaluation des intégrales du type

$$\langle \phi_{jkm} | \phi_{j'k'm'} \rangle = \int \phi_{jkm} \phi_{j'k'm'} d\tau_1 d\tau_2 = \int r_1^J r_2^K r_{12}^M e^{-2\alpha(r_1+r_2)} Y_{LM}^*(\hat{r}_1, \hat{r}_2) Y_{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{III.12})$$

avec $J = j - j'$; $K = k - k'$; $M = m - m'$ et $d\tau = r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi$

où nous avons considéré $\alpha = \beta$, c'est à dire le cas où les deux électrons occupent la même couche.

L'équation (III.12a) est appelée intégrale de recouvrement ou constante de normalisation et dans toute la suite des calculs, elle sera notée N_{JKM} .

Pour les états S ($Y_{LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) = 1$), l'intégrale N_{JKM} a la forme suivante :

$$N_{JKM}^{(S)} = \int r_1^{J+2} r_2^{K+2} r_{12}^M e^{-2\alpha(r_1+r_2)} dr_1 \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 dr_2 \sin \vartheta_2 d\vartheta_2 d\varphi_2 \quad (\text{III.13})$$

Pour évaluer l'intégrale (III.13) nous avons utilisé la formule développée de r_{12}^n introduite par Perkins [109] :

$$r_{12}^n = \sum_{q=0}^{L_1} P_q(\cos \vartheta_{12}) \sum_{i=0}^{L_2} C_{nqi} r_1^{q-2i} r_2^{n-q-2i} \quad (\text{III.14})$$

où $P_q(\cos \vartheta_{12})$ est un polynôme de Legendre,

$$r_< = \min(r_1, r_2) \quad ; \quad r_> = \max(r_1, r_2) \quad (\text{III.15a})$$

$\min \equiv$ minimum, $\max \equiv$ maximum.

$$C_{nqi} = \frac{2q+1}{n+2} C_{2i-1}^{n-2} \prod_{t=0}^{S_{qn}} \frac{2i+2t-n}{2i+2q-2t+1} \quad (\text{III.15b})$$

avec

$$S_{qn} = \min \left[q-1, \frac{1}{2}(n+1) \right] \quad (\text{III.15c})$$

Les limites L_1 et L_2 dépendent de la parité de n :

$$\text{Pour } n \text{ pair : } \begin{cases} L_1 = \frac{1}{2}n, \\ L_2 = \frac{1}{2}n - q \end{cases} \quad \text{et pour } n \text{ impair : } \begin{cases} L_1 = \infty \\ L_2 = \frac{1}{2}(n + 1) \end{cases} \quad (\text{III.15d})$$

Le développement de r_{12}^n permet ainsi de séparer les variables radiales des variables angulaires. C'est ainsi qu'on peut mettre l'intégrale de recouvrement sous la forme :

$$N_{JKM} = \sum_{q,i} C_{nqi} G(q) I_R(J, K, M, \alpha, q, i) \quad (\text{III.16})$$

où $G(q)$ est la partie angulaire et $I_R(J, K, M, \alpha, q, i)$ la partie radiale telles que :

$$\begin{cases} G(q) = \int P_q(\cos \vartheta_{12}) \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 \sin \vartheta_2 d\vartheta_2 d\varphi_2 \\ I_R(J, K, M, \alpha, q, i) = \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 r_1^{J+2} r_2^{K+2} r_{12}^{M+2} r_{<}^{q+2i} r_{>}^{M-q-2i} \end{cases} \quad (\text{III.17})$$

Les relations suivantes sont utilisées pour évaluer les intégrales (III.17) :

$$P_q(\cos \vartheta_{12}) = \sum_{v=-q}^q A_{qv} P_q^v(\cos \vartheta_1) P_q^v(\cos \vartheta_2) e^{iv(\varphi_1 - \varphi_2)} \quad (\text{III.18a})$$

avec

$$A_{qv} = \frac{(q-v)!}{(q+v)!} \quad (\text{III.18b})$$

$$\int P_n^m(\cos \theta) P_n^{m'}(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \frac{2\delta_{nn'}}{(2q+1)A_{nm}} \quad (\text{III.18c})$$

Finalement, la résolution de l'intégrale (III.12) conduit à :

$$N_{JKM} = K_1 \sum_{i=0}^{M/2} C_{Mqi} G(2\alpha / J + 2 + 2i) G(2\alpha / K + M + 2 - 2i) \quad (\text{III.19a})$$

pour M pair, et

$$N_{JKM} = K_2 \sum_{i=0}^{(M+1)/2} C_{Mqi} [V(2\alpha, 2\alpha / J + 2 + 2i, K + M + 2 - 2i) + V(2\alpha, 2\alpha / K + 2 + 2i, J + M + 2 - 2i)] \quad (\text{III.19b})$$

pour M impair ou M quelconque.

$G(n, \alpha)$ et $V(m, n, \alpha, \beta)$ étant des intégrales telles que :

$$G(\alpha / n) = \int_0^{\infty} r^n e^{-\alpha r} dr \quad (\text{III.20a})$$

$$V(\alpha, \beta / m, n) = \int_0^{\infty} r_1^m e^{-\alpha r_1} dr_1 \int_{r_1}^{\infty} r_2^n e^{-\beta r_2} dr_2 . \quad (\text{III.20b})$$

Le calcul des intégrales (II.20) se trouve dans l'annexe II.

K_1 et K_2 sont des constantes telles que

$$K_1 = K_2 = 4\pi^2 \quad (\text{III.21})$$

La dernière étape consiste à calculer les éléments matriciels de l'hamiltonien, à savoir les éléments matriciels des opérateurs de l'énergie cinétique et de l'énergie d'interaction coulombienne noyau-électron et électron-électron.

III.1.4 Calcul des éléments matriciels de l'hamiltonien

Tous les éléments matriciels de l'hamiltonien sont exprimés en fonction de la constante de normalisation N_{JKM} . On pose :

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \phi' | \hat{O} | \phi \rangle \quad \text{et} \quad N_{JKM} = \langle \phi' | \phi \rangle = [J, K, M] \quad (\text{III.22})$$

où \hat{O} est un opérateur quelconque.

Les éléments matriciels de l'opérateur énergie cinétique \hat{T}_{JKM} sont définis par :

$$\langle \hat{T}_{JKM} \rangle = \langle \phi' | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 | \phi \rangle, \quad (\text{III.23})$$

ceux de l'opérateur de l'énergie d'interaction coulombienne \hat{C}_{JKM} par

$$\langle \hat{C}_{JKM} \rangle = \langle \phi' | -\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} | \phi \rangle. \quad (\text{III.24})$$

Les intégrales à évaluer seront par exemple des intégrales du type

$$\left\langle \frac{\partial}{\partial r_1} \right\rangle, \left\langle \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} \right\rangle, \left\langle \frac{1}{r_1} \right\rangle, \left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle \quad (\text{III.25})$$

qui sont identiques à celle de l'intégrale de recouvrement et conduisent aux expressions suivantes :

$$\left\langle \frac{\partial}{\partial r_1} \right\rangle = j[J-1, K, M] - \alpha[J, K, M] \quad (\text{III.26a})$$

$$\left\langle \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} \right\rangle = j(j-1)[J-2, K, M] - 2\alpha j[J-1, K, M] + \alpha^2[J, K, M] \quad (\text{III.26b})$$

$$\left\langle \frac{1}{r_1} \right\rangle = [J-1, K, M] \quad (\text{III.26c})$$

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = [J, K, M-1] \quad (\text{III.26d})$$

En procédant de la même manière pour tous les opérateurs, nous obtenons pour les éléments matriciels de l'énergie cinétique l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{T}_{JKM} \rangle = & 2\alpha^2 [J, K, M] - \alpha(2j + 2 + m)[J - 1, K, M] - \alpha(2k + 2 + m)[J, K - 1, M] \\
 & + j(j + m + 1)[J - 2, K, M] + k(k + m + 1)[J, K - 2, M] + m(j + k + 2m + 2)[J, K, M - 2] \\
 & - \alpha m \{ [J + 1, K, M - 2] - [J - 1, K + 2, M - 2] + [J, K + 1, M - 2] - [J + 2, K - 1, M - 2] \} \\
 & - m \{ j[J - 2, K + 2, M - 2] + k[J + 2, K - 2, M - 2] \}
 \end{aligned}
 \tag{III.27}$$

Les éléments matriciels de l'énergie d'interaction coulombienne prennent la forme suivante :

$$\langle \hat{C}_{JKM} \rangle = -Z[J - 1, K, M] - Z[J, K - 1, M] + [J, K, M - 1]
 \tag{III.28}$$

III.2 Procédure de calcul

La méthode de stabilisation a été appliquée pour la détermination des énergies des résonances autoionisantes. Cette méthode de calcul des positions des résonances a été introduite par A.U. Hazi et al. [38] et consiste à trouver parmi les valeurs propres de l'hamiltonien celles qui ont un comportement stable par rapport à la variation du paramètre non linéaire α ou du nombre de fonctions de base N contenus dans la fonction d'onde totale.

Nous avons choisi cette méthode de calcul pour la détermination de l'énergie des résonances en procédant de la manière suivante : d'abord nous faisons varier le paramètre non linéaire α pour un nombre fini de fonctions de base N pour l'obtention des valeurs propres de l'hamiltonien. Une fois que ces valeurs sont obtenues, on procède à la variation du paramètre N jusqu'à l'obtention de résultats convergents.

A titre d'exemple, nous montrons sur les figures **1a-c**, les courbes des valeurs propres en fonction du paramètre variationnel α pour différentes valeurs de N ($N=70, 95, 125$). Le comportement stable des valeurs propres est illustré par les plateaux qui se manifestent dans les régions où la variation de l'énergie par rapport à α est très faible. La valeur propre se stabilise davantage lorsqu'on augmente la base et s'approche ainsi de l'énergie de résonance. La convergence des valeurs propres de l'hamiltonien vers celles l'énergie de résonance est conforme au théorème de hylleraas-Undheim [80]. Cette énergie correspond à la valeur propre stabilisée de l'hamiltonien par rapport à la variation de N et α . Ainsi les énergies des résonances dans la méthode de stabilisation se présentent comme les plateaux des courbes $E = f(\alpha, N)$.

En utilisant cette méthode de stabilisation, nous avons calculé les énergies des résonances des états singulets doublement excités $1S^e$ des systèmes héliumoïdes ($Z \leq 10$) convergeant vers les seuils d'excitation $n = 2, n = 3$ et $n = 5$ de l'ion résiduel. Ces résultats ont été obtenus sur la base d'un programme de calcul que nous avons conçu et écrit en Fortran 90. L'organigramme et le programme de calcul sont présentés dans l'annexe III.

D'autre part, toujours sur la base de cette méthode, nous avons obtenu, en collaboration avec M. Biaye et al [41], des résultats intéressants sur la dynamique des

III.3 Résultats et Discussions

Dans cette partie, nous présentons d'abord les résultats des calculs que nous avons obtenus en collaboration avec M. Biaye [41], dans l'étude des effets de corrélation électronique dans les états singulets $(2p^2) \ ^1D$, $(3d^2) \ ^1G$ et $(4f^2) \ ^1I$ de l'hélium et des ions héliumoïdes de charge nucléaire $Z \leq 12$. Ensuite nous présentons les résultats des calculs effectués sur les énergies des états singulets d'autoionisation $^1S^e$ des systèmes héliumoïdes de charge nucléaire $Z \leq 10$ convergeant vers les seuils d'excitation $n = 2$, $n = 3$ et $n = 4$ de l'ion résiduel.

III.3.1 Dynamique des corrélations électroniques dans les états doublement excités $(2p^2) \ ^1D$, $(3d^2) \ ^1G$ et $(4f^2) \ ^1I$ de l'hélium et des ions héliumoïdes de charge nucléaire $Z \leq 12$

Dans cette étude, les fonctions de base qui sont utilisées ont la forme suivante:

$$\Phi_{jkm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (2r_1 2r_2)^{n-1} (r_1 + r_2)^j (r_1 - r_2)^k |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^m \exp[-\lambda(r_1 + r_2)] \quad (\text{III.29})$$

où \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 sont les vecteurs positions des deux électrons, (j, k, m) les éléments trivalents de la base avec $(j, k, m \geq 0)$, n est le nombre quantique principal et λ un coefficient défini par : $\lambda = Z / \alpha n r_0$, où Z est la charge du noyau, α le paramètre variationnel et r_0 le rayon de Bohr.

Les calculs ont été effectués en faisant varier le paramètre α pour différentes valeurs de la dimension D qui est définie par les paramètres (j, k, m) tel que $j + k + m \leq 3$. Nous avons fait varier la dimension D de 3 à 13. Dans ces calculs, nous montrons de façon quantitative l'importance de la corrélation électronique dans les états singulets doublement excités $(2p^2) \ ^1D$, $(3d^2) \ ^1G$ et $(4f^2) \ ^1I$ de la série isolélectronique de l'hélium en évaluant l'énergie cinétique des deux électrons $\langle T \rangle$, l'énergie d'interaction noyau-électron $\langle C \rangle$ et l'énergie d'interaction électron-électron $\langle W \rangle$. Les résultats de ces calculs pour différents états excités comparés à d'autres résultats expérimentaux [63] et théoriques [75, 111-112] sont représentés sur le tableau 2 (p. 54).

Ces résultats nous ont permis de montrer quelques aspects très importants des corrélations électroniques :

1. la dépendance de l'énergie d'interaction électron – électron de la charge nucléaire du noyau et du nombre quantique principal
2. la ressemblance des niveaux d'énergie des états atomiques de même valence avec les spectres de rotation des molécules linéaires triatomiques pour de faibles valeurs de la charge nucléaire Z .

III.3.2 Energies des états singulets doublement excités $^1S^e$ des systèmes héliumoides de charge nucléaire $Z \leq 10$ convergeant vers les seuils d'excitation $n = 2$, $n = 3$ et $n = 4$ de l'ion résiduel.

Les énergies d'excitation des états singulets doublement excités $^1S^e$ des systèmes héliumoides de charge nucléaire $Z \leq 10$ convergeant vers les seuils d'excitation $n = 2$, $n = 3$ et $n = 4$ de l'ion résiduel sont obtenus par diagonalisation des éléments matriciels de l'hamiltonien total du système à deux électrons considéré. La diagonalisation dans une base non orthogonale conduit à la résolution de l'équation générale aux valeurs propres suivante :

$$\sum_{q'} (H_{qq'} - E N_{qq'}) a_{q'} = 0 \quad , \quad (\text{III.30})$$

avec $N_{qq'}$ la matrice de normalisation et $H_{qq'}$ les éléments matriciels de l'hamiltonien tels que :

$$N_{qq'} = \langle \Phi_q / \Phi_{q'} \rangle \quad (\text{III.31a})$$

$$H_{qq'} = \langle \Phi_q / H / \Phi_{q'} \rangle \quad (\text{III.31b})$$

Les calculs ont été effectués avec des fonctions d'onde contenant successivement 70, 95, 125 fonctions de base correspondant respectivement à $\Omega = 7$, $\Omega = 8$ et $\Omega = 9$, où Ω est un entier positif défini par les valeurs des exposants j , k , m tel que $j + k + m \leq \Omega$ avec $j \geq k$.

Les énergies obtenues sont représentées sur les figures **2.1** à **4.10** (p. 55-60) en fonction du paramètre variationnel α . A partir de ces courbes sur les énergies, nous avons obtenu les résultats figurant sur les tableaux **3.1** - **5.10** (p. 61-71).

Dans les tableaux **3.1-10** (p. 61-64), figurent les résultats de nos calculs pour les états doublement excités $^1S^e$ convergeant vers le seuil d'excitation $n = 2$. Ces résultats font l'objet de comparaison avec les calculs théoriques basés sur la méthode de la rotation complexe (Ho [87]), la méthode de la diagonalisation tronquée (Lipsky et al. [113]), l'approximation des coordonnées hypersphériques (Tang et al. [114]), et la théorie des perturbation en $1/Z$ (Ivanov et Safronova [115]). Nous les avons aussi comparés aux résultats des expériences par impact électronique (Hicks et al [116]) et des expériences de spectroscopie des électrons éjectés (Gelebart et al [117]). Il existe un bon accord entre nos résultats et les résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

Pour ce qui concerne les résultats des énergies d'excitation des états doublement excités $^1S^e$ sous le seuil $n = 3$, ils sont reportés aux tableaux **4.1-10** (p. 65-68) en même temps que ceux obtenus avec différentes méthodes. D'après ces tableaux, il existe également un bon accord entre nos résultats et les résultats théoriques [86, 88, 111, 113] et expérimentaux [67].

Les tableaux **5.1-10** (p. 69-71) montrent les résultats concernant les énergies des résonances autoionisantes $^1S^e$ convergeant vers le seuil $n = 4$. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par la méthode de la rotation complexe [88], par contre il subsiste de petites différences avec les calculs effectués par Ray et al. [111] utilisant la théorie variationnelle des perturbations dépendant du temps. Ces différences s'expliquent par le fait que cette méthode variationnelle des perturbations dépendant du temps était en phase d'essai dans les calculs des résonances autoionisantes.

Etats			Z										
			2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$(2p^2)^1D$	Travail présent	<T>	19.1857	48.3952	91.1523	147.4867	217.4159	300.9364	398.0581	508.7855	633.1135	771.0457	922.5827
		<C>	-44.9144	-107.9254	-198.1718	-315.6455	-460.3457	-632.2593	-831.3910	-1057.7419	-1311.3052	-1592.083	-1900.0747
		<W>	6.5426	11.1346	15.8672	20.6713	25.5163	30.3863	35.2730	40.1713	45.0779	49.9908	54.9083
		E	-19.1859	-48.3954	-91.1522	-147.4873	-217.4134	-300.9365	-398.0597	-508.7851	-633.1138	-771.0465	-922.5837
	Autres Résultats	E ^a	-18.6781	-46.1327	-88.5697	-144.5834							
		E ^b	-19.1135										
		E ^c	-19.1026										
$(3d^2)^1G$	Travail présent	<T>	8.5825	21.5402	40.4984	65.4575	96.4386	133.4553	176.5076	225.5998	280.7332	341.9087	409.1301
		<C>	-19.9774	-47.8417	-87.8028	-139.8477	-203.9885	-280.2318	-368.5726	-469.0116	-581.5475	-706.1796	-842.9100
		<W>	2.8107	4.7518	6.8061	8.9328	11.1091	13.3203	15.5566	17.8115	20.0805	22.3606	24.6493
		E	-8.5841	-21.5496	-40.4983	-65.4573	-96.4406	-133.4561	-176.5083	-225.6002	-280.7337	-341.9102	-409.1305
	Autres Résultats	E ^a	-8.4798	-19.8669	-38.6692	-63.4976							
		E ^d	-8.3546										
$(4f^2)^1I$	Travail présent	<T>	4.8867	12.2182	22.8897	36.9541	54.3769	75.1957	99.3951	126.9939	157.9827	192.3679	230.1507
		<C>	-11.3218	-27.0098	-49.4498	-78.7011	-114.7259	-157.5622	-207.1921	-263.6331	-326.8741	-396.9203	-473.7716
		<W>	1.5484	2.5755	3.6617	4.7972	5.9693	7.1721	8.3988	9.6452	10.9075	12.1828	13.4691
		E	-4.8866	-12.2160	-22.8983	-36.9497	-54.3796	-75.1943	-99.3981	-126.9939	-157.9838	-192.3694	-230.1518

a: D. Ray et al [111] ; b: Hicks and al [63] ; c: Bhatia and al [112] ; d: Herrick and al [75]

Tableau 2

Tableaux des énergies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $^1S^e$ des systèmes héliumoïdes convergeant vers le seuil $n = 2$ de l'ion résiduel

Tableau 3.1 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $^1S^e$ de H ($Z = 1$) convergeant vers le seuil $n = 2$ de l'ion résiduel.

Etats	Résultats théoriques			
	Travail présent	(a)	(b)	(c)
$^1S^e(1)$	0.297 577	0.297 553	0.295792	0.2974
$^1S^e(2)$	0.250 473		0.251946	0.252

(a) Ho Y.K. [86]

(b) Lipsky et al [113]

(c) Maciás et al [118]

Tableau 3.2 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $^1S^e$ de He ($Z = 2$) convergeant vers le seuil $n = 2$ de l'ion résiduel.

Etats	Travail présent	Résultats théoriques			Résultats expérimentaux		
		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
$^1S^e(1)$	1.555566	1.55574	1.4971	1.5547	1.550 49	1.558 094	1.561034
$^1S^e(2)$	1.243866	1.243855	1,3737	1.2436	1.230 266	1.246 635	1.243523
$^1S^e(3)$	1.179864	1.17985	1.1905		1.176 284	1.181 785	
$^1S^e(4)$	1.093599	1.09618	1,1679		1.093 88		

(a) Ho Y.K. [86]

(b) Ray et al [111]

(c) Tang et al [114]

(d) Lipsky et al [113]

(e) Hicks et al [116]

(f) Gelebart et al [117]

Tableau 3.3 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $^1S^e$ de Li^+ ($Z = 3$) convergeant vers le seuil $n = 2$ de l'ion résiduel.

Etats	Résultats théoriques					Résultats expérimentaux	
	Travail présent	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
$^1S^e(1)$	3.811874	3.81169	3,7002	3.8122	3.804212	3.81924	3.809 166
$^1S^e(2)$	3.260896	3.260878	3,4862		3.227506	3.27932	
$^1S^e(3)$	2.831158	2.83115	2,8208	2.8315	2.823386		
$^1S^e(4)$	2.647705	2.64827	2,7612		2.639074		

- (a) Ho Y.K. [86]
 (b) Ray et al [111]
 (c) Chung K. T. [2]
 (d) Lipsky et al [113]
 (e) Ivanov et al [115]
 (f) Zeim et al. [119]

Tableau 3.4 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $^1S^e$ de Be^{2+} ($Z = 4$) convergeant vers le seuil $n = 2$ de l'ion résiduel.

Etats	Travail présent	(a)	(b)	(c)
$^1S^e(1)$	7.066 566	7.066 92	7.057 988	6,9057
$^1S^e(2)$	6.275 696	6.275 688	6.228 554	6,5997
$^1S^e(3)$	5.204 115	5.204 1	5.193 274	5,1707
$^1S^e(4)$	4.916 352	4.916 52	4.897 88	5,0745

- (a) Ho Y.K. [86]
 (b) Lipsky et al [113]
 (c) Ray et al [111]

Tableau 3.5 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $1S^e$ de B^{3+} ($Z = 5$) convergeant vers le seuil $n = 2$ de l'ion résiduel.

Etats	Travail présent	(a)	(b)	(c)
$1S^e(1)$	11.321 658	11.321 76	11.311 86	11,1139
$1S^e(2)$	10.289 227	10.289 225	10.232 934	10,7153
$1S^e(3)$	8.299 129	8.299 0	8 286 058	8,2457
$1S^e(4)$	7.904 541	7.904 66	7.876 708	8,1121

(a) Ho Y.K. [86]

(b) Lipsky et al [113]

(c) Ray et al [111]

Tableau 3.6 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $1S^e$ de C^{4+} ($Z = 6$) convergeant vers le seuil $n = 2$ de l'ion résiduel.

Etats	Travail présent	(a)	(b)
$1S^e(1)$	16.576 555	16.576 40	16.435
$1S^e(2)$	15.302 123	15.302 125	15.32432
$1S^e(3)$	12.116 017	12.116 0	
$1S^e(4)$	11.613 897	11.613 92	

(a) Ho Y.K. [86]

(b) Ivanov et al [115]

Tableau 3.7 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $1S^e$ de N^{5+} ($Z = 7$) convergeant vers le seuil $n = 2$ de l'ion résiduel.

Etats	Travail présent	(a)
$1S^e(1)$	22.830 781	22.830 92
$1S^e(2)$	21.314 649	21.314 640
$1S^e(3)$	16.655 082	16.655 0
$1S^e(4)$	16.044 796	16.044 81

(a) Ho Y.K. [86]

Tableau 3.8 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $^1S^e$ de O^{6+} ($Z = 8$) convergeant vers le seuil $n = 2$ de l'ion résiduel.

Etats	Travail présent	(a)
$^1S^e(1)$	30.085 468	30.085 32
$^1S^e(2)$	28.326 943	28.326 906
$^1S^e(3)$	21.916 58	21.916 4
$^1S^e(4)$	21.197 54	21.197 57

(a) Ho Y.K. [86]

Tableau 3.9 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $^1S^e$ de F^{7+} ($Z = 9$) convergeant vers le seuil $n = 2$ de l'ion résiduel.

Etats	Travail présent	(a)
$^1S^e(1)$	38.339 532	38.339 67
$^1S^e(2)$	36.339 015	36.339 015
$^1S^e(3)$	27.899 862	27.899 8
$^1S^e(4)$	27.072 296	27.072 30

(a) Ho Y.K. [86]

Tableau 3.10 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $^1S^e$ de Ne^{8+} ($Z = 10$) convergeant vers le seuil $n = 2$ de l'ion résiduel.

Etats	Travail présent	(a)	(b)
$^1S^e(1)$	47.593 601	47.593 98	47.59956
$^1S^e(2)$	45.351 070	45.351 010	45.3625
$^1S^e(3)$	34.605 298	34.605 4	
$^1S^e(4)$	33.669 078	33.669 08	

(a) Ho Y.K. [86]

(b) Ivanov et al [115]

**Tableaux des énergies d'excitation ($-E_r$, en rydbergs)
des états doublement excités $^1S^e$ des systèmes héliumoïdes
convergeant vers le seuil $n = 3$ de l'ion résiduel**

Tableau 4.1 Energies d'excitation ($-E_r$, en rydbergs) des états doublement excités $^1S^e$ de H ($Z = 1$) convergeant vers le seuil $n = 3$ de l'ion résiduel.

Etats	Travail présent	(a)
$^1S^e(1)$	0.138 029	0.138304
$^1S^e(2)$	0.113 69	0.11463
$^1S^e(3)$	0.112 107	0.112366

(a) Lipsky et al [113]

Tableau 4.2 Energies d'excitation ($-E_r$, en rydbergs) des états doublement excités $^1S^e$ de He ($Z = 2$) convergeant vers le seuil $n = 3$ de l'ion résiduel.

Etats	Travail présent	(a)	(b)	(c)	(d)
$^1S^e(1)$	0.7074	0.70708	0.709	0.70777	0.70708
$^1S^e(2)$	0.6335	0.6349	0.633	0.630938	0.6349
$^1S^e(3)$	0.5618	0.5623	0.563	0.56183	
$^1S^e(4)$	0.5271	0.5270	0.527	0.525734	
$^1S^e(5)$	0.5144	0.5147	0.5154	0.5142	

(a) H. Bachau et al. [82]

(b) Lipsky et al [113]

(c) H. K. Ho [87]

(d) Lindroth E. [89]

Tableau 4.3 Energies d'excitation ($-E_r$, en rydbergs) des états doublement excités $^1S^e$ de Li^+ ($Z = 3$) convergeant vers le seuil $n = 3$ de l'ion résiduel.

Etats	Travail présent	(a)	(b)	(c)
$^1S^e(1)$	1.720	1.7203	1.7228	1.720828
$^1S^e(2)$	1.5925	1.5929	1.593	1.588786
$^1S^e(3)$	1.3694	1.3691	1.3708	1.362382
$^1S^e(4)$	1.3555	1.3563	1.3574	1.355012
$^1S^e(5)$	1.2828	1.2828	1.2818	1.278998
$^1S^e(6)$	1.200		1.2158	1.21394

(a) H. Bachau et al. [82]

(b) Lipsky et al [113]

(c) H. K. Ho [87]

Tableau 4.4 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $1S^e$ de Be^{2+} ($Z = 4$) convergeant vers le seuil $n = 3$ de l'ion résiduel.

Etats	Travail présent	(a)	(b)	(c)
$1S^e(1)$	3.177	3.1776	3.18	3.178134
$1S^e(2)$	2.996	2.9930	2.996	2.989094
$1S^e(3)$	2.664	2.66382	2.664	2.648232
$1S^e(4)$	2.496	2.4976	2.498	2.495516
$1S^e(5)$	2.386	2.3865	2.386	2.380584
$1S^e(6)$	2.252		2.254	2.264292

(a) H. Bachau et al. [82]

(b) Lipsky et al [113]

(c) H. K. Ho [87]

Tableau 4.5 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $1S^e$ de B^{3+} ($Z = 5$) convergeant vers le seuil $n = 3$ de l'ion résiduel.

Etats	Travail présent	(a)	(b)	(c)
$1S^e(1)$	5.0793	5.0794	5.082	5.079822
$1S^e(2)$	4.8397	4.8368	4.840	4.833028
$1S^e(3)$	4.4017	4.40159	4.400	4.378848
$1S^e(4)$	3.984	3.9858	3.988	3.98334
$1S^e(5)$	3.8369	3.8360	3.836	3.828338
$1S^e(6)$	3.650		3.650	3.637798

(a) H. Bachau et al. [82]

(b) Lipsky et al [110]

(c) H. K. Ho [87]

Tableau 4.6 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $1S^e$ de C^{4+} ($Z = 6$) convergeant vers le seuil $n = 3$ de l'ion résiduel.

Etats	Travail présent	(a)	(b)
$1S^e(1)$	7.425	7.4254	7.430
$1S^e(2)$	7.1279	7.12475	7.130
$1S^e(3)$	6.5831	6.58302	6.580
$1S^e(4)$	5.820	5.8212	5.822
$1S^e(5)$	5.6346	5.6326	5.632
$1S^e(6)$	5.3912		5.392

(a) H. K. Ho [87]

(b) H. Bachau et al. [82]

Tableau 4.7 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $^1S^e$ de N^{5+} ($Z = 7$) convergeant vers le seuil $n = 3$ de l'ion résiduel.

Etats	Travail présent	(a)	(b)	(c)
$^1S^e(1)$	10.2150	10.2160	10.22	10.2388
$^1S^e(2)$	9.8614	9.8570	9.862	
$^1S^e(3)$	9.2085	9.2084	9.204	
$^1S^e(4)$	8.0019	8.0041	8.006	8.0044
$^1S^e(5)$	7.7775	7.7760	7.776	
$^1S^e(6)$	7.4799		7.480	

(a) H. K. Ho [87]

(b) H. Bachau et al. [82]

(c) Oza et al. [67] (spectroscopie de l'électron éjecté)

Tableau 4.8 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $^1S^e$ de O^{6+} ($Z = 8$) convergeant vers le seuil $n = 3$ de l'ion résiduel.

Etats	Travail présent	(a)	(b)
$^1S^e(1)$	13.450	13.4509	13.456
$^1S^e(2)$	13.0405	13.0336	13.04
$^1S^e(3)$	12.2781	12.27794	12.272
$^1S^e(4)$	10.5317	10.5338	10.536
$^1S^e(5)$	10.2693	10.2664	10.268
$^1S^e(6)$	9.9156		9.914

(a) H. K. Ho [87]

(b) H. Bachau et al. [82]

Tableau 4.9 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $^1S^e$ de F^{7+} ($Z = 9$) convergeant vers le seuil $n = 3$ de l'ion résiduel.

Etats	Travail présent	(a)	(b)
$^1S^e(1)$	17.1295	17.1304	17.134
$^1S^e(2)$	16.6632	16.6544	16.662
$^1S^e(3)$	15.7918	15.79170	15.786
$^1S^e(4)$	13.4092	13.4110	13.412
$^1S^e(5)$	13.1067	13.1040	13.104
$^1S^e(6)$	12.6984	12.6994	12.696

(a) H. K. Ho [87]

(b) H. Bachau et al. [82]

Tableau 4.10 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $^1S^e$ de Ne^{8+} ($Z = 10$) convergeant vers le seuil $n = 3$ de l'ion résiduel.

Etats	Travail présent	(a)	(b)	(c)
$^1S^e(1)$	21.2537	21.2542	21.26	
$^1S^e(2)$	20.7267	20.7198	20.72	
$^1S^e(3)$	19.7499	19.74975	19.744	
$^1S^e(4)$	16.6328	16.6352	16.636	16.6901
$^1S^e(5)$	16.2928	16.2886	16.29	16.3123
$^1S^e(6)$	15.8282	15.8589	15.826	15.7669

(a) H. K. Ho [87]

(b) H. Bachau et al. [82]

(c) Merabet et al. [120]

**Tableaux des énergies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs)
des états doublement excités $^1S^e$ des systèmes héliumoides
convergeant vers le seuil $n = 4$ de l'ion résiduel**

Tableau 5.1 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $^1S^e$ de H^- ($Z = 1$) convergeant vers le seuil $n = 4$ de l'ion résiduel He^- .

Etats	Travail présent	(a)	(b)
$^1S^e(1)$	0.07899	0.07925	0.079776
$^1S^e(2)$	0.069	0.06943	0.068786

(a) Ho Y. K. [88]

(b) Oberoi R. S. [83]

Tableau 5.2 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $^1S^e$ de He ($Z = 2$) convergeant vers le seuil $n = 4$ de l'ion résiduel He^- .

Etats	Travail présent	(a)	(b)	(c)
$^1S^e(1)$	0.401647	0.4021	0.42755	0,4113
$^1S^e(2)$	-	0.3757	0.37456	0,3993
$^1S^e(3)$	0.335467	0.33655	0.33074	0,3543
$^1S^e(4)$				0,3537

(a) Ho Y. K. [88]

(b) Oberoi R. S. [83]

(c) Ray et al [111]

Tableau 5.3 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $^1S^e$ de Li^+ ($Z = 3$) convergeant vers le seuil $n = 4$ de l'ion résiduel.

Etats	Travail présent	(a)	(b)
$^1S^e(1)$	0.9732	0.9747	0,9642
$^1S^e(2)$	0.925	0.9287	0,9354
$^1S^e(3)$	0.8585	0.8615**	0,8138
$^1S^e(4)$			0,8014
$^1S^e(5)$	0.7439	0.7415*	

(a) Ho Y. K. [88]

(b) Ray et al [111]

* apparu en 6^e position

Tableau 5.4 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $^1S^e$ de Be^{2+} ($Z = 4$) convergeant vers le seuil $n = 4$ de l'ion résiduel.

Etats	Travail présent	(a)	(b)
$^1S^e(1)$	1.7945	1.7975	1,77152
$^1S^e(2)$	1.7249	1.730	1,73852
$^1S^e(3)$	1.6294	1.6305	1,47552
$^1S^e(4)$	1.4560	1.4563*	1,45832

(a) Ho Y. K. [88]

(b) Ray et al [111]

* apparu en 5^e position

Tableau 5.5 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $^1S^e$ de B^{3+} ($Z = 5$) convergeant vers le seuil $n = 4$ de l'ion résiduel.

Etats	Travail présent	(a)	(b)
$^1S^e(1)$	2.867	2.870	2,8319
$^1S^e(2)$	2.787	2.782	2,7955
$^1S^e(3)$	2.647	2.648	2,3469
$^1S^e(4)$	2.4154	2.41582	2,3093

(a) Ho Y. K. [88]

(b) Ray et al [111]

Tableau 5.6 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $^1S^e$ de C^{4+} ($Z = 6$) convergeant vers le seuil $n = 4$ de l'ion résiduel.

Etats	Travail présent	(a)
$^1S^e(1)$	4.1899	4.192
$^1S^e(2)$	4.088	4.0825
$^1S^e(3)$	3.915	3.915
$^1S^e(4)$	3.6242	3.62452

(a) Ho Y. K. [88]

Tableau 5.7 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $^1S^e$ de N^{5+} ($Z = 7$) convergeant vers le seuil $n = 4$ de l'ion résiduel.

Etats	Travail présent	(a)	Expériences
$^1S^e(1)$	5.762	5.765	5,766
$^1S^e(2)$	5.628	5.634	5,638
$^1S^e(3)$	5.435	5.4325	
$^1S^e(4)$	5.0826	5.08267	

(a) Ho Y. K. [88]

(b) Roncin et al. [121] (double capture)

Tableau 5.8 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $^1S^e$ de O^{6-} ($Z = 8$) convergeant vers le seuil $n = 4$ de l'ion résiduel.

Etats	Travail présent	(a)
$^1S^e(1)$	7.585	7.587
$^1S^e(2)$	7.440	7.435
$^1S^e(3)$	7.261	7.199
$^1S^e(4)$	6.7904	6.79048

(a) Ho Y. K. [88]

Tableau 5.9 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $^1S^e$ de F^{7-} ($Z = 9$) convergeant vers le seuil $n = 4$ de l'ion résiduel.

Etats	Travail présent	(a)
$^1S^e(1)$	9.657	9.660
$^1S^e(2)$	9.492	9.486
$^1S^e(3)$	9.218	9.215
$^1S^e(4)$	8.7480	8.74802

(a) Ho Y. K. [88]

Tableau 5.10 Energies d'excitation ($-E_r$ en rydbergs) des états doublement excités $^1S^e$ de Ne^{8+} ($Z = 10$) convergeant vers le seuil $n = 4$ de l'ion résiduel.

Etats	Travail présent	(a)
$^1S^e(1)$	11.979	11.9825
$^1S^e(2)$	11.782	11.788
$^1S^e(3)$	11.485	11.483
$^1S^e(4)$	10.9553	10.9554

(a) Ho Y. K. [88]

III.3.3 Configurations des états autoionisants $1S^e$ des systèmes héliumoides de charge nucléaire $Z \leq 10$ convergeant vers les seuils d'excitation $n = 2$, $n = 3$ et $n = 4$ de l'ion résiduel.

La classification des configurations des états doublement excités n'est pas facile à réaliser lorsqu'on utilise des fonctions d'onde de type Hylleraas [39]. Cependant, il est possible d'avoir quelques informations concernant ces états en représentant graphiquement le nombre quantique effectif n^* en fonction de $1/Z$, où n^* est défini à partir de la formule suivante :

$$E_r = -\frac{Z^2}{N^2} - \frac{(Z-1)^2}{n^{*2}}$$

Dans cette expression E_r l'énergie de résonance est en rydberg, Z est la charge nucléaire et N le seuil d'excitation de l'ion résiduel. Le nombre quantique effectif n^* est aussi lié au défaut quantique δ par la relation : $\delta = n - n^*$, où n est le nombre quantique principal de l'électron externe ayant pour valeurs $N, N+1, N+2$ etc.

Les *figures 5.a-c* montrent les différents résultats que nous avons obtenus pour les nombres quantiques effectifs des états $1S^e$ convergeant respectivement vers les seuils $N = 2$, $N = 3$ et $N = 4$. Pour les états $1S^e$ il existe deux séries ($2sns$ et $2pnp$) convergeant vers le seuil d'excitation $N = 2$, trois séries ($3sns$, $3pnp$ et $3dnd$) qui convergent vers le seuil $N = 3$ et quatre séries ($4sns$, $4pnp$, $4dnd$ et $4fnf$) sous $N = 4$. Dans ce travail, seuls les premiers membres de chaque série sont pris en compte.

Les deux courbes de la *figure 5.a*, qui ont pour origine $1/Z = 0$ ($Z \rightarrow \infty$) et $n^* = 2$ représentent les résonances pour lesquelles les deux électrons occupent la même couche $n = 2$. Par contre les deux autres courbes de la même figure avec comme origine $(0, 3)$ indiquent que l'un des électrons occupe la couche $n = 2$ tandis que l'autre se trouve dans la couche $n = 3$. Sur la *figure 5.b* les trois courbes des résonances commençant par $1/Z = 0$ et $n^* = 3$ représentent les états autoionisants où les deux électrons occupent la même couche $n = 3$. Les mêmes observations peuvent se faire pour les états des séries convergeant vers le seuil $N = 4$ (*figure 5.c*).

Conclusion

Dans le présent travail, nous avons étudié les caractéristiques des résonances autoionisantes de l'hélium et des ions héliumoïdes en nous appuyant sur deux méthodes de calcul. Nous avons d'abord appliqué la méthode de diagonalisation pour le calcul systématique des énergies d'excitation, des largeurs totales ainsi que les largeurs partielles des états autoionisants $^1\text{P}^o$ de l'ion hydrogène. Ensuite sur la base de la méthode variationnelle de stabilisation, nous avons fait le calcul des énergies d'excitation des états autoionisants $^1\text{S}^e$ des systèmes atomiques à deux électrons ($Z \leq 10$) convergeant vers les seuils $n = 2$, $n = 3$ et $n = 4$, ainsi que l'étude de la dynamique des corrélations électroniques des états doublement excités $(2p^2)^1\text{D}$, $(3d^2)^1\text{G}$ et $(4f^2)^1\text{I}$ de l'hélium et des ions héliumoïdes multichargés ($Z \leq 12$). Les résultats que nous avons obtenus ont été comparés aux résultats théoriques et expérimentaux disponibles et ont fait l'objet de trois publications [3, 4, 41]. Les conclusions que l'on peut tirer de ces investigations peuvent être formulées de la manière suivante :

1. Pour ce qui concerne les paramètres des résonances telles que les énergies d'excitation et les largeurs totales $^1\text{P}^o$ de l'ion hydrogène H^- sous les seuils d'excitation $n = 4$ et $n = 5$, obtenues sur la base de la méthode de diagonalisation, il y a une bonne concordance de nos résultats avec ceux des autres auteurs. Dans le calcul des largeurs, en considérant l'électron éjecté libre et hors du champ coulombien créée par la charge nucléaire de l'atome d'hydrogène, nous avons pu obtenir des résultats très appréciables par rapport aux autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles.
2. Sur la base de la méthode variationnelle de stabilisation, avec un maximum de 13 fonctions de base de type Hylleraas [39], nous avons obtenu des résultats tant quantitatifs que qualitatifs pour la description des effets de corrélation électronique dans les états singulets doublement excités $(2p^2)^1\text{D}$, $(3d^2)^1\text{G}$ et $(4f^2)^1\text{I}$ de l'hélium et des ions héliumoïdes ($Z \leq 12$). Ces résultats comparés à d'autres ont montré des aspects importants des corrélations électroniques : la dépendance de l'énergie d'interaction électron – électron de la charge nucléaire du noyau et du nombre

quantique principal, ainsi que la ressemblance des niveaux d'énergie des états atomiques de même valence avec les spectres de rotation des molécules linéaires triatomiques pour de faibles valeurs de la charge nucléaire Z .

3. Enfin, en se basant sur la méthode variationnelle de stabilisation avec des fonctions d'onde de type Hylleraas [39], nous avons obtenu des résultats quantitatifs concernant les énergies d'excitation des résonances autoionisantes $^1S^e$ de l'hélium et des ions héliumoïdes ($Z \leq 10$) convergeant vers les seuils $n = 2$, $n = 3$ et $n = 4$ de l'ion résiduel. La comparaison à d'autres études théoriques et expérimentales disponibles a montré un bon accord avec nos résultats. En plus des énergies d'excitation, nous avons calculé et représenté le nombre quantique effectif en fonction de la charge nucléaire pour obtenir des informations complémentaires sur la configuration des résonances autoionisantes $^1S^e$ de l'hélium et des ions héliumoïdes multichargés ($Z \leq 10$) convergeant vers les seuils $n = 2$, $n = 3$ et $n = 4$ de l'ion résiduel.

En conclusion, les résultats, sur la base de la diagonalisation et de la méthode variationnelle de stabilisation avec des fonctions d'onde de type Hylleraas, que nous avons obtenus pour un grand nombre de résonances autoionisantes de l'hélium et des ions héliumoïdes nous ont permis de décrire les phénomènes liés au processus d'excitation et de désexcitation des états d'autoionisation mais aussi de fournir des informations supplémentaires sur les effets de corrélations dans les états doublement excités des systèmes atomiques à deux électrons.

Pour des travaux futurs, nous envisageons d'appliquer la méthode variationnelle de stabilisation aux états doublement excités P et D, non seulement dans les systèmes atomiques à deux électrons mais aussi dans les systèmes à trois électrons. Les calculs sur ces états pourraient apporter des résultats intéressants pour une meilleure compréhension des phénomènes de résonances dans les systèmes atomiques.

Bibliographie

1. Erkoç Ş. and Jansen H. J. F., *Phys. Rev. A* **59**, 2490 (1999)
2. Kwong T. Chung, *Phys. Rev. A* **59**, 2065 (1999)
3. Ndao A. S., Wagué A., Faye N. A. B., and Konté A., *Eur. Phys. J. D* **5**, 327 (1999)
4. Ndao A. S., Wagué A., Faye N. A. B., and Konté A., *J. Phys. B* **31**, 3489 (1998)
5. Bathia A. K. and Ho Y. K., *J. Phys. B* **31**, 3307 (1998)
6. Ho Y. K., *Z. Phys. D* **42**, 77 (1997)
7. Ho Y. K., *Z. Phys. D* **38**, 191 (1996)
8. Domke M., Schulz K., Remmers G., Kaindl G., and Wintgen D., *Phys. Rev. A* **53**, 1424 (1996)
9. Domke M., Schulz K., Remmers G., Gutierrez A., Kaindl G., and Wintgen D., *Phys. Rev. A* **51**, R4309 (1995)
10. Zubek M., King G. C., Rutter P. M. and Read F. H., *J. Phys. B* **22**, 3411 (1989).
11. Bordenave-Montesquieu A. et al, *Physica Scripta* **T80**, 372 (1999)
12. Ivanov I. A., *Phys. Rev. A* **52**, No. 3 (1995)
13. Kellman M. E. and Herrick D. R., *J. Phys. B* **11**, No 24 (1978)
14. Fano U., *Rep. Prog. Phys.* **46**, 97 (1983)
15. Watanabe S., Lin C. D., *Phys. Rev. A* **34**, No. 2 (1986)
16. Ivanov I. A. and Safronova U. I., *Opt. Spectrosc.* **75**, 506 (1993)
17. Kahn M. S., *Physica Scripta*. **T80A**, 23 (1999)
18. Keller S. and Dreizler R. M., *Physica Scripta*. **T80A**, 93 (1999)
19. Faenov A. Ya, Skobelev I. Yu. and Rosmej F. B., *Physica Scripta*. **T80A**, 43 (1999)
20. Harris S. E., *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1033 (1989)
21. Letokhov V. S., in *laser Photoionization Spectroscopy* (Academic, New York 1987)
22. Fano U., *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961)
23. Feshbach H., *Ann. Phys.* **19**, 287 (1962)
24. Ho Y. K., *Phys. Rep.* **99**, 1 (1983)
25. Macek J. H. and Burke P. G., *Proc. Phys. Soc. London* **92**, 351 (1961)
26. Balashov V.V., Grishanova S.I., Kruglova I.M., Senashenko V.S., *Opt. Spectrosc.* **T28**, 858 (1970)
27. Senashenko V. S., Wagué A., *J. Phys. B* **12**, L269 (1979)

28. Wagué A., Safronova U. I., Senashenko V. S., *Opt. Spectrosc.* **51**, 951 (1981)
29. Wagué A., Thèse de Doctorat d'Etat, No. 1125, Université Paul Sabatier Toulouse (1984)
30. Wagué A., *Z. Phys. D* **6**, 337 (1987)
31. Wagué A., *Z. Phys. D* **8**, 251 (1988)
32. Wagué A., *Z. Phys. D* **13**, 123 (1989)
33. Wagué A., *Z. Phys. D* **15**, 199 (1990)
34. Faye N. A. B., Thèse de Doctorat de 3^{ème} cycle, UCAD (1993)
35. Faye N. A. B., Wagué A., *Z. Phys. D* **31**, 37 (1994).
36. Faye N. A. B., and Wagué A., *J. Phys. B* **28**, 1735 (1995)
37. A. S. Ndao, Thèse de Doctorat de 3^{ème} cycle, UCAD (1997)
38. Hazi A. U. and Taylor H. S., *Phys. Rev. A* **1**, 1109 (1970)
39. Hylleraas E. A., *Z Phys.* **48**, 469 (1928)
40. Biaye M., Thèse de Doctorat de 3^{ème} cycle, UCAD (1997)
41. Biaye M., Konté A., Faye N.A.B. and Wagué A., "Energies and Electron Correlation effects in two-electron doubly excited $(n l)^2$ states", article accepté pour publication à *European Physical Journal D*
42. Compton K. T. and Boyce J. C., *Franklin J. Inst.* **205**, 497 (1928)
43. Kruger P. G., *Phys. Rev.* **36**, 855 (1930)
44. Wu T. Y., *Phys. Rev.* **66**, 291 (1944)
45. Whiddington R. and Priestley H., *Proc. Roy. Soc. (London) A* **145**, 462 (1934)
46. Madden R. P. and Codling K., *Phys. Rev. Lett.* **10**, 516 (1963)
47. Madden R. P. and Codling K., *Astrophys. J.* **141**, 364 (1965)
48. Dhez P., Ederer D. L., *J. Phys. B* **6**, L59 (1973)
49. Woodruff D. R., Samson J. A. R., *Phys. Rev.* **45**, 110 (1980)
50. Woodruff D. R., Samson J. A. R., *Phys. Rev. A* **25**, 848 (1982)
51. Morin P., Adam M. Y., Nenner I., Delwiche J., Hubin-Franskin M. J. and Lablanquie P., *Nucl. Instrum. Meth.* **208**, 761 (1983)
52. Lindle D. W., Ferrett T. A., Becker U., Kobrin P. H., Truesdale C. M., Kerkhoff H. G. and Shirley D. A., *Phys. Rev. A* **31**, 714 (1985)
53. Lindle D. W., Ferrett T. A., Heimann P. A. and Shirley D. A., *Phys. Rev. A* **36**, 2112 (1987)
54. Zubek M., Dawler G., Hall R. I., Avaldi L., Ellis K., King G. C., *J. Phys. B* **24**, L337 (1991)

55. Domke M., Xue C., Pushman A., Mandel T., Hudson E., Shirley D. A., Kaindl G., Greene C. H., Sadeghpour H. R. and Petersen H., *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1306 (1991)
56. Menzel A., Frigo S. P., Whitfield S. B., Caldwell C. D., and Krause M. O., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1479 (1995)
57. Menzel A., Frigo S. P., Whitfield S. B., Caldwell C. D., and Krause M. O., *Phys. Rev. A* **54**, 2080 (1996)
58. Sokell E., Wills A. A., Comer J. and Hammond P., *J. Phys. B* **29**, L83 (1996)
59. Silverman S. M. and Lassetre E. N., *J. Chem. Phys.* **40**, 1265 (1964)
60. Daly N. R., Powell R. E., *Phys. Rev. Lett.* **19**, 1165 (1967)
61. Oda N., Nishimura F., Tashira S., *Phys. Rev. Lett.* **24**, 42 (1970)
62. Oda N., Tashira S., Nishimura F., Koike F., *Phys. Rev. A* **15**, 574 (1977)
63. Hicks P. J., Comer J., *J. Phys. B* **8**, 1866 (1975)
64. Delecce G., Ambrico P. F. and De Benedictis S., *J. Phys. B* **25**, 2129 (1992)
65. Snegursky A. V., Remeta E. Xu, Zavilopulo A. N. and Shpenik O. B., *J. Phys. B* **27**, 1589 (1994)
66. M. E. Rudd, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 580 (1965)
67. Oza D. H., Benoit-Cattin P., Bordenave-Montesquieu A., Boudjema M. and Gleizes A., *J. Phys. B* **21**, L131 (1988)
68. Stolterfoht N., Sommer K., Swenson J. K., Havener C. C. and Meyer F. W., *Phys. Rev. A* **42**, 5396 (1990)
69. Bordenave-Montesquieu A., Moretto-Capette P., Gonzalez A., Benhinni M., Bachau H. and Sanchez I., *J. Phys. B* **27**, 4243 (1994)
70. Bordenave-Montesquieu A. et al, *Physica Scripta* **T80**, 372 (1999)
71. Bruch R., Altick P. L., Trabert E., Heckman P. H., *J. Phys. B* **17**, L655 (1984)
72. Berry H. G., *Physica Scripta* **12**, 5 (1975)
73. Cederquist H., Kisielinski M., Mannervik S., *J. Phys. B* **16**, L4679 (1983)
74. Henry R. J. W., Lipsky L., *Phys. Rev.* **153**, 51 (1967)
75. Herrick D. R. and Sinanoglu O., *Phys. Rev. A* **11**, 97 (1975)
76. Herrick D. R. and Kellman M. E., *Phys. Rev. A* **21**, 2 (1980)
77. Chang K. T., Davis B. F., *Phys. Rev. A* **22**, 835 (1980)
78. Chang K. T., *Phys. Rev. A* **23**, 2957 (1981)
79. Hahn Y., O'Malley T. F. and Spruch L., *Phys. Rev.* **128**, 932 (1962)
80. Hylleraas E. A., Undheim B., *Z. Phys.* **65**, 759 (1930)
81. Bachau H., *J. Phys. B* **17**, 1771 (1984)

82. Bachau H., Martin F., Riere A. and Yanez M. *At. Dat. Nucl. Data Tables* **48**, 167 (1991)
83. Oberoi R. S., *J. Phys. B* **5**, 1120 (1972)
84. Balslev E., Combes J. M., *Commun. Math. Phys.* **22**, 280 (1971)
85. Doolen G. D., *J. Phys. B* **8**, 525 (1975)
86. Ho Y. K., *Phys. Rev. A* **23**, 2137 (1981)
87. Ho Y. K., *J. Phys. B* **12**, 387 (1979)
88. Ho Y. K., *Phys. Letts.* **79A**, 44 (1980)
89. Lindroth E., *Phys. Rev. A* **49**, 4473 (1994)
90. Lin C. D., *Phys. Rev. A* **29**, 1019 (1984)
91. Herrick D. R., Kellman M. E. and Poliak R. D., *Phys. Rev. A* **22**, No. 4 (1980)
92. Butler P. H., Minchin P. E. H. and Wybourne B. G., *Atomic Data* **3**, 153 (1971)
93. Zemstov Yu K., *Opt. Spectrosk.* **37**, 626 (1974)
94. Davis B. F. and Chung K. T., *Phys. Rev. A* **26**, 2743 (1981)
95. Ho Y. K., *Phys. Rev. A* **45**, 148 (1992)
96. Tang J. Z., Wakabayashi Y., Matsuzawa M., Watanabe S. and Shimamura I., *Phys. Rev. A* **49**, 1021 (1994)
97. Sadeghpour H. R., Greene C. H., and Cavagnero M., *Phys. Rev. A* **45**, 1587 (1992)
98. Halka M., Bryant H.C., Mackerrow E. P., Miller W., Mohagheghi A.H., Tang C. Y., Cohen S., Donahue J. B., Hsu A., Quick C. R., Tjee J., Rozsa K., *Phys. Rev. A* **44**, 6127 (1991)
99. Ho Y. K., *J. Phys. B* **12**, L543 (1979)
100. Koyama N., Fukuda H., Motoyama T., and M. Matsuzawa, *J. Phys. B* **22**, 553 (1989)
101. Sadeghpour H. R., *Phys. Rev. A* **43**, 5821 (1991)
102. Harris P. G., Bryant H.C., Mohagheghi A.H., Reeder R. A., Tang C. Y., Donahue J. B., Quick C. R., *Phys. Rev. A* **42**, 6443 (1990)
103. Halka M., Harris P. G., Mohagheghi A.H., Reeder R. A., Tang C. Y., Bryant H.C., Donahue J. B., Hsu A., and Quick C. R., *Phys. Rev. A* **48**, 419-426 (1993)
104. Ho Y. K., *Phys. Rev. A* **50**, 4877 (1994)
105. Ho Y. K. and Callaway J., *Phys. Rev. A* **34**, 130 (1986)
106. Bethe H. A. and Salpeter E. E., "Quantum Mechanics of One- and Two- Electron Atoms" (Springer-Verlag, New York 1957), Section 32.
107. Cowan R. D., "The theory of atomic structure and spectra" (University of California Press, 1981)

108. Bhatia A. K. and Temkin A., Phys. Rev. **153**, 177 (1967)
109. Perkins J. F., J. Chem. Phys. **48**, 1985 (1968)
110. Schmid E. W., Spitz G., Losch W., "Theoretical physics on the personal computer" (Brelin Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo) (1987)
111. Ray D. and Mukherjee P. K., J. Phys. B **24**, 1241 (1991)
112. Bhatia A. K., Phys. Rev. A **6**, 120 (1972)
113. Lipsky L., Anania R., and Connely M. J., Atomic Data and Nuclear Data Tables **20**, 127 (1977)
114. Tang J., Watanabe S., and Matsuzawa M., Phys. Rev. A **46**, 2437 (1992)
115. Ivanov P. B. and Safronova U. I., J. Phys. B **25**, 23 (1992)
116. Hicks P.J. and Comer J., J. Phys. B **8**, 1866 (1975)
117. Gelebart F., Bruch R. and Bisgaard P., J. Phys. B **9**, 1739 (1976)
118. Maciás A. and Riera A., J. Phys. B **24**, 1543 (1991)
119. P. Zeim, R. Bruch and N. Stolterfoht, J. Phys. B **8**, L480 (1975)
120. Merabet H., Cremer G., Frémont F., and Chesnel J.-Y., Phys. Rev. A **54**, 372 (1996)
121. Roncin P., Gaboriaud M. N., Barat M., Bordenave-Montesquieu A., Moretto-Capelle P., Benhenni M., Bachau H. and Harel C., J. Phys. B **26**, 4181 (1993)

ANNEXES

A1 - Transformation de l'hamiltonien

L'hamiltonien d'un système atomique à deux électrons (I.1) , dans le cas où les effets relativistes et la masse du noyau ne seraient pas pris en compte, se met sous la forme suivante :

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}.$$

Les calculs théoriques avec des fonctions d'onde de type Hylleraas [39] conduisent généralement à une transformation de l'hamiltonien en coordonnées non orthogonales. Cette transformation prend en compte l'introduction explicite de la distance inter électronique dans la fonction d'onde. C'est ainsi qu'on passe d'un hamiltonien exprimé en coordonnées cartésiennes (x_i, y_i, z_i) ou sphériques $(r_i, \vartheta_i, \varphi_i)$ à celui d'un hamiltonien exprimé en fonction des coordonnées d'Hylleraas $(r_i, \vartheta_i, \varphi_i, r_{ij})$, où r_{ij} représente la distance entre deux électrons.

Pour cette transformation, nous avons suivi la même méthode qu'a utilisé hylleraas [39] pour le calcul de l'énergie de l'état fondamentale de l'hélium, mais nous avons généralisé ces calculs en introduisant les termes angulaires. Cette méthode de transformation qui est basée sur la technique des dérivées partielles se fait sans trop de difficultés. On exprime l'hamiltonien en coordonnées cartésiennes, pour ensuite utiliser les relations ci dessous :

$$r_i^2 = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2 \quad (\text{A.1a})$$

$$\vartheta_i = \tan^{-1} \left[\frac{(x_i^2 + y_i^2)^{1/2}}{z_i} \right] \quad (\text{A.1b})$$

$$\varphi_i = \tan^{-1}(y_i/x_i) \quad (\text{A.1c})$$

$$r_{ij} = (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2. \quad (\text{A.1d})$$

L'hamiltonien en coordonnées cartésiennes a la forme suivante :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_{i=1}^2 \frac{Z}{(x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)^{1/2}} + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j, i < j}}^2 \frac{1}{[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{1/2}} \quad (\text{A.2})$$

Dans cette expression, seul le laplacien est à transformer car les autres termes sont déjà exprimés en coordonnées d'Hylleraas. Cette transformation s'effectue de la manière suivante :

1. Nous exprimons $\frac{\partial}{\partial x_i}$ en fonction des coordonnées d'Hylleraas

$$\frac{\partial \psi}{\partial x_i} = \frac{\partial r_i}{\partial x_i} \frac{\partial \psi}{\partial r_i} + \frac{\partial \vartheta_i}{\partial x_i} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta_i} + \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_i} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi_i} + \frac{\partial r_{12}}{\partial x_i} \frac{\partial \psi}{\partial r_{12}} \quad (\text{A.3})$$

ψ étant une fonction qui dépend des quatre coordonnées, avec

$$\frac{\partial r_i}{\partial x_i} = \frac{x_i}{r_i} \quad (\text{A.4a})$$

$$\frac{\partial \vartheta_i}{\partial x_i} = \frac{x_i z_i}{r_i^2 (x_i^2 + y_i^2)^{1/2}} \quad (\text{A.4b})$$

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial x_i} = -\frac{y_i}{x_i^2 + y_i^2} \quad (\text{A.4c})$$

$$\frac{\partial r_{12}}{\partial x_i} = \frac{x_i - x_2}{r_{12}} \quad (\text{A.4d})$$

$\frac{\partial}{\partial x_i}$ se met finalement sous la forme suivante :

$$\frac{\partial}{\partial x_i} = \frac{x_i}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} + \frac{x_i z_i}{r_i^2 (x_i^2 + y_i^2)^{1/2}} \frac{\partial}{\partial \vartheta_i} - \frac{y_i}{x_i^2 + y_i^2} \frac{\partial}{\partial \varphi_i} + \frac{x_i - x_2}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} \quad (\text{A.5})$$

2. On applique $\frac{\partial}{\partial x_1}$ sur l'équation (A.5), pour obtenir $\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} &= \frac{x_1^2}{r_1^2} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \left(\frac{1}{r_1} - \frac{x_1^2}{r_1^3} \right) \frac{\partial}{\partial r_1} \\
&+ \frac{x_1^2 z_1^2}{r_1^4 (x_1^2 + y_1^2)} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_1^2} + \left(\frac{z_1}{r_1^2 (x_1^2 + y_1^2)^{1/2}} - \frac{2x_1^2 z_1}{r_1^4 (x_1^2 + y_1^2)^{3/2}} - \frac{x_1^2 z_1}{r_1^2 (x_1^2 + y_1^2)^{3/2}} \right) \frac{\partial}{\partial \vartheta_1} \\
&+ \frac{y_1^2}{x_1^2 + y_1^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_1^2} + \frac{2x_1 y_1}{(x_1^2 + y_1^2)^2} \frac{\partial}{\partial \varphi_1} \\
&+ \frac{(x_1 - x_2)^2}{r_{12}^2} \frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} + \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{(x_1 - x_2)^2}{r_{12}^3} \right) \frac{\partial}{\partial r_{12}} \\
&+ \frac{2x_1^2 z_1}{r_1^3 (x_1^2 + y_1^2)^{1/2}} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial \vartheta_1} - \frac{2x_1 y_1}{r_1 (x_1^2 + y_1^2)} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial \varphi_1} - \frac{2x_1 y_1 z_1}{r_1 (x_1^2 + y_1^2)^{3/2}} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_1 \partial \varphi_1} \\
&+ \frac{2x_1 (x_1 - x_2)}{r_1 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_{12}} + \frac{2x_1 z_1 (x_1 - x_2)}{r_1^2 r_{12} (x_1^2 + y_1^2)^{1/2}} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_1 \partial r_{12}} - \frac{2y_1 (x_1 - x_2)}{r_{12} (x_1^2 + y_1^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_1 \partial r_{12}}
\end{aligned} \tag{A.6}$$

3. On généralise le résultat en appliquant les règles de permutation entre les variables et les indices.

$$\begin{aligned}
\Delta_1 &= \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \\
&= \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} + \frac{2}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} + \frac{r_{12}^2 + r_1^2 - r_2^2}{r_1 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_{12}} \\
&+ \frac{1}{r_1^2} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_1^2} + \frac{\cot \vartheta_1}{r_1^2} \frac{\partial}{\partial \vartheta_1} + \frac{1}{r_1^2 \sin^2 \vartheta_1} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_1^2} \\
&+ \frac{2r_2 (\cos \vartheta_2 \sin \vartheta_1 - \cos \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2))}{r_1 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_1 \partial r_{12}} \\
&+ \frac{2r_2 \sin \vartheta_2 \sin(\varphi_2 - \varphi_1)}{r_1 r_{12} \sin \vartheta_1} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_1 \partial r_{12}}
\end{aligned} \tag{A.7}$$

Le laplacien Δ_1 ainsi obtenu comprend deux parties séparables comme dans le cas des coordonnées sphériques : c'est à dire une partie radiale et une partie angulaire. Pour les états

de moment angulaire nul ($L = 0$), c'est à dire les états S, seule la partie radiale sera prise en compte, contrairement aux autres états où la partie angulaire intervient.

L'opérateur Δ_z s'obtient en permutant les indices.

Finalement, nous obtenons : $H = H_R + H_A$, avec

$$H_R = -\sum_{i=1}^2 \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{1}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} + \frac{Z}{r_i} \right) - \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_{ij}^2} + \frac{1}{r_{ij}} \frac{\partial}{\partial r_{ij}} - \frac{1}{r_{ij}} \right) - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \left(\frac{r_{ij}^2 + r_i^2 - r_j^2}{r_i r_{ij}} \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r_{ij}} \right)$$

$$H_A = -\frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{1}{r_i^2} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_i^2} + \frac{\cot \vartheta_i}{r_i^2} \frac{\partial}{\partial \vartheta_i} + \frac{1}{r_i^2 \sin^2 \vartheta_i} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i^2} \right) \\ - \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \left(\frac{2r_j (\cos \vartheta_j \sin \vartheta_i - \cos \vartheta_i \sin \vartheta_j \cos(\varphi_i - \varphi_j))}{r_i r_{ij}} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_i \partial r_{ij}} \right) \\ - \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \left(\frac{2r_j \sin \vartheta_j \sin(\varphi_j - \varphi_i)}{r_i r_{ij} \sin \vartheta_i} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i \partial r_{ij}} \right)$$

A2 - Calcul des intégrales $G(\alpha / n)$ et $V(\alpha, \beta, m, n)$

$$G(\alpha / n) = \int_0^{\infty} r^n e^{-\alpha r} dr$$

$$V(\alpha, \beta / m, n) = \int_0^{\infty} r_1^m e^{-\alpha r_1} dr_1 \int_{r_1}^{\infty} r_2^n e^{-\beta r_2} dr_2.$$

Ces intégrales peuvent être calculées analytiquement ou en utilisant des relations de récurrence. Dans nos calculs nous avons utilisé la forme analytique de $G(\alpha / n)$ et des relations de récurrence pour l'intégrale $V(\alpha, \beta, m, n)$.

L'intégrale $G(\alpha / n)$ se met donc sous la forme suivante :

$$G(\alpha / n) = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$$

Les intégrales $V(\alpha, \beta, m, n)$ vérifient les relations de récurrence ci-dessous [Coolidge, Phys. Rev. 49, 688 (1936)]:

$$V(\alpha, \beta, 0, -1) = \frac{1}{\alpha} \log \frac{\alpha + \beta}{\beta}$$

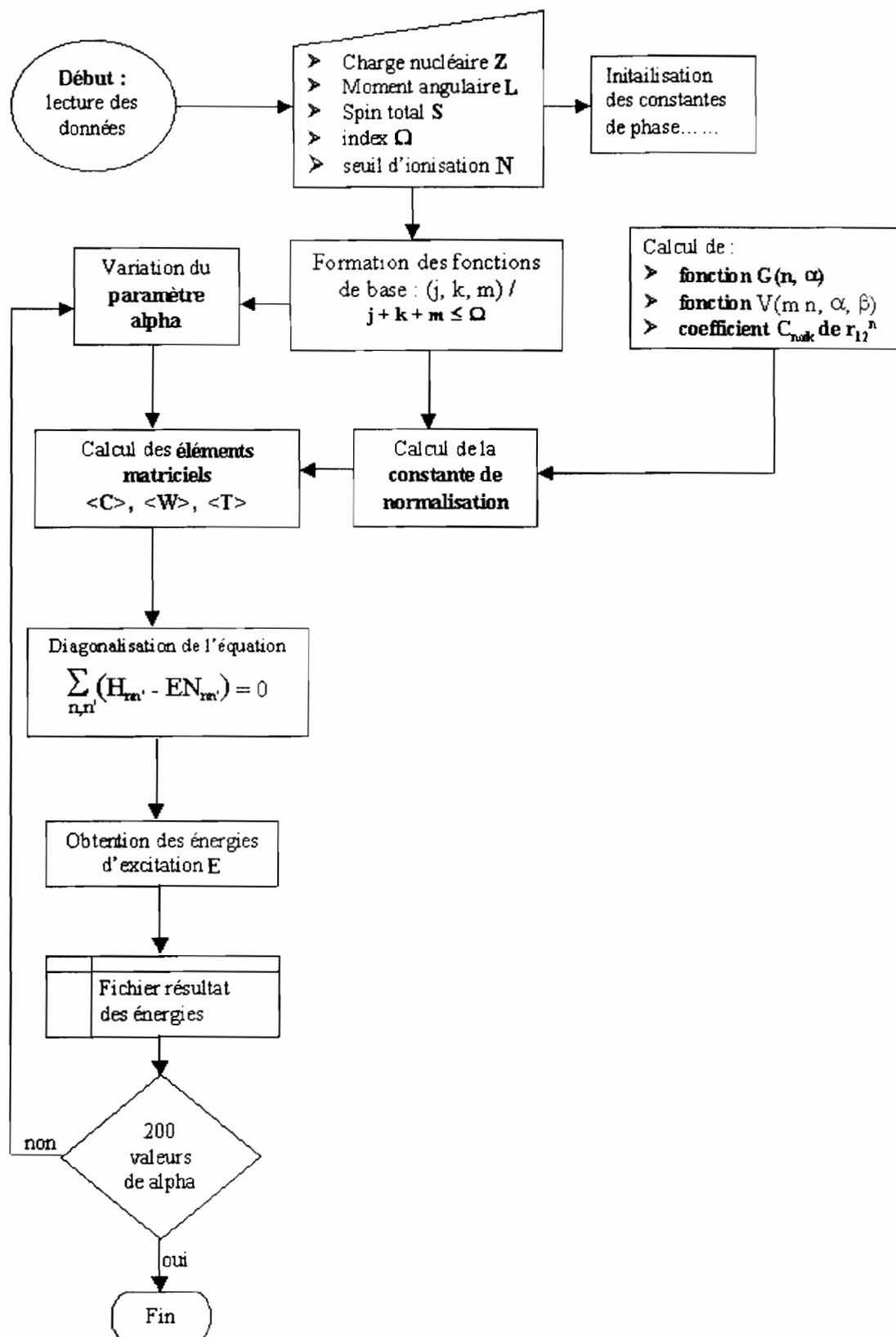
$$V(\alpha, \beta, 0, n) = (1/\alpha) [G(\beta / n) - G(\alpha + \beta / n)], \quad n \geq 0;$$

$$V(\alpha, \beta, m, n) = (1/\alpha) [mV(\alpha, \beta, m-1, n) - G(\alpha + \beta / m+n)], \quad m \geq 1, m+n \geq 0;$$

$$V(\alpha, \beta, m, n) = (1/\beta) [G(\alpha + \beta / m+n) + nV(\alpha, \beta, m, n-1)], \quad m \geq 0, m+n \geq 0;$$

$$V(\alpha, \beta, m, n) = (1/(\alpha + \beta)) [mV(\alpha, \beta, m-1, n) + nV(\alpha, \beta, m, n-1)], \quad m \geq 1, m+n \geq 0.$$

A3 - Organigramme du programme



A4 - Programme

```

PROGRAM He_like
      USE fonctions_base
      USE elts_matriciels
      USE matrice_norme
      USE MSIMSLMD,ONLY:DGVLSP,DSVRGN,DFAC,DBINOM,DCONST
!-----
! Ce programme permet de calculer les énergies des états S doublement *
! excités de l'hélium (particulièrement les états Se (ou e désigne la *
! parité e= even = pair). *
! *
! La fonction d'onde utilisée est une fonction de type Hylleraas : *
!  $R1^J * R2^K * R12^M * EXP(-Alpha * (R1+R2))$  *
! R1: vecteur position de l'électron 1 / au noyau *
! R2: vecteur position de l'électron 2 / au noyau *
! R12: distance interelectronique *
! J,K et M forment les différents termes de la base *
! alpha est le paramètre variationnel non linéaire *
! *
!-----
!
IMPLICIT NONE
INTEGER :: i_lambda,n_base,i_e,j
REAL(8),DIMENSION(N):: Eval,E      ! E: Energie
!
      CALL entree_donnees              ! charge nucléaire nz
                                       ! moment angulaire nl
                                       ! spin n_spin
                                       ! index ndim
                                       ! seuil d'ionisation n_seuil
!
      CALL Initialisation              ! initialise des variables
                                       ! facteur de phase
                                       ! intégrales directe et d'échange
                                       ! multiplicateur des integrales
!
      CALL base(ndim,n_base)           ! appel du module fonction_base
                                       ! Formation des éléments trivalents (j,k,m) de la base
!
      OPEN(unit=11,file='enryd.dat') ! Ouverture du fichier énergie
!
boucle_lambda: DO i_lambda = -80,20    ! Variation du paramètre non linéaire alpha
!
                                       lambda = REAL(nz)/n_seuil + DPROD(REAL(i_lambda),0.01)
                                       lambda2 = 2.d0*lambda

```

```

CALL eltmatrix(n_base)           ! appel du module elts_matriciels
                                ! Calcul des éléments matriciels
!
CALL DGVLSP (n_base, hmat,n , xnmat, n, EVAL)
! GVLSP :Calcule toutes les valeurs propres de l'équation généralisée aux
! valeurs propres  $Az = \lambda Bz$ , avec B symétrique.
!
CALL DSVRGN (n_base, eval, E)
! Arrange en ordre croissant les éléments d'un tableau.
!
WRITE(*,*) (E(i_e),i_e=1,n_base)
!
WRITE(11,'(F6.4,1X,125F16.11)')lambda,(E(j),j=1,n_base)
                                ! Ecriture des fichiers énergie
!
END DO boucle_lambda

```

CONTAINS

SUBROUTINE Entree_donnees

```

-----
! Ce sous programme retourne les valeurs
! de la charge du noyau Z :nz
! du moment angulaire L : nl
! du moment spinal S : n_spin
! de l'index ndim
! et du seuil d'ionisation n_seuil
-----
PRINT*,'Introduire la charge du noyau Z avec 1 <= Z <= 10 ?'
READ* , nz
PRINT*,'Introduire le moment angulaire L(0 pour S et 1 pour P)'
READ*,nl
PRINT*,'Introduire le spin S (0 pour singulet et 1 pour triplet)'
READ*,n_spin
PRINT*,'Donner l'index tel que ndim = j + k + m '
READ* , ndim
PRINT*,'Quel est le seuil d'ionisation'
READ*,n_seuil
END SUBROUTINE Entree_donnees

```

SUBROUTINE Initialisation

```

-----
! Ce sous programme initialise des données qui
! dépendent du moment angulaire
! n_d:index pour éléments matriciel direct
! n_e:index pour éléments matriciel d'échange
! n_s:facteur de phase
! const_d:multiplicateur de l'intégrale directe
! const_e:multiplicateur de l'intégrale d'échange
-----

```

```

SELECT CASE(nl)
  CASE(0)                ! cas ou L=0 (etat S)
    n_d = 1
    n_e = n_d
    n_s = (-1)**n_spin
    const_d = 4.*DCONST("pi")**2
    const_e = const_d
    RETURN
  CASE(1)                ! cas ou L=1 (etat P)
    n_d = 1
    n_e = 2
    n_s = (-1)**n_spin
    const_d = (16./3.)*DCONST("pi")**2
    const_e = const_d/3.
END SELECT
END SUBROUTINE Initialisation
!
END PROGRAM He_like

```

```

MODULE fonctions_base
!
IMPLICIT NONE
INTEGER, PARAMETER :: N =200      ! nombre max de termes de la base
INTEGER::nz          ! charge du noyau
INTEGER::nl          ! moment angulaire L
INTEGER::n_spin      ! moment spinal S
INTEGER::n_seuil     ! seuil d'ionisation
INTEGER::ndim        ! ndim:index de la base
INTEGER::n_d         ! index pour éléments matriciel direct
INTEGER::n_e         ! index pour éléments matriciel échange
INTEGER::n_s         ! facteur de phase
INTEGER,DIMENSION(N)::jn,kn,mn    ! indices de la base
INTEGER::nb         ! nombre de bases
REAL(8)::const_d    ! multiplicateur de l'intégrale directe
REAL(8)::const_e    ! multiplicateur de l'intégrale échange
REAL(8)::lambda,lambda2 ! paramètre variationnel
!
CONTAINS
!
      SUBROUTINE Base(ndim,nb)
!-----
! Sous programme retournant les différents termes appartenant aux bases
! variables locales : jb, kb, mb,index_base
! variables à retourner : jn, kn, mn, nb
!-----
INTEGER:: ndim,nb,jb, kb, mb, index_base,i
!
      index_base = ndim - 1      ! valeur de index_base
      nb = 0

```

```

boucle_jb : DO jb = 0,index_base ! boucle du 1er terme de la base
            boucle_kb : DO kb = 0,index_base! boucle du 2eme terme de la base
            SELECT CASE(nl)
            CASE(0) ! etat S
            IF(kb.GT.jb.OR.kb.GT.(index_base - jb)) CYCLE boucle_kb
            CASE(1) ! etat P
            IF(kb.GT.(index_base - jb)) CYCLE boucle_kb
            END SELECT
            boucle_mb : DO mb = 0,index_base ! boucle du 3eme terme de la base
            IF(mb.GT.(index_base - jb - kb)) CYCLE boucle_mb

            nb = nb+1
            jn(nb) = jb
            kn(nb) = kb
            mn(nb) = mb

            END DO boucle_mb
        END DO boucle_kb
    END DO boucle_jb
    WRITE(*,*)(jn(i),kn(i),mn(i),i=1,nb)
    PRINT*,'nombre de bases = ',nb
    PRINT*,'pause base'
    READ*
    RETURN
END SUBROUTINE Base
!
END MODULE fonctions_base

```

```

MODULE elts_matriciels
    USE fonctions_base
    USE matrice_norme
IMPLICIT NONE
REAL(8),DIMENSION(N,N):: xnmat,cmat,tmat,wmat,hmat,amat
!
CONTAINS
!
    SUBROUTINE Eltmatrix(n_base)
!-----
! Sous programme calculant les éléments matriciels de l'hamiltonien
! variables locales : mm,mp,co,xnd,xne,chatd,chate,whatd,whate,thatd,thate
! variables externes :jn,kn,mn,nbase
! fonctions appelées :xn,chat,what,that,hmat
! variables recherches :j1,k1,m1,j2,k2,m2,xnmat,cmat,wmat,tmat,hmat
!-----
        REAL(8) :: xnd,xne,chatd,chate,whatd,whate,thatd,thate
        INTEGER::mm,mp,n_base,j1,k1,m1,j2,k2,m2
!    DATA co/1.d-14/ ! facteur d'échelle
!

```

```

! WRITE(*,'(6A3,2X,6A12)')j1,'k1','m1','j2','k2','m2', &
!                                     'XNMAT','CMAT','WMAT','TMAT','hmat'
print*,'nl=',nl
  boucle_mm : DO mm = 1,n_base
    J1 = JN(mm)
    K1 = KN(mm)+nl
    M1 = MN(mm)
    boucle_mp : DO mp = 1,mm
      J2 = JN(mp)
      K2 = KN(mp)+nl
      M2 = MN(mp)
! Calcul des éléments matriciels directs
! Matrice norme
  xnd = XN(j2,k2,m2,n_d)          ! xnd:terme direct
  xne = XN(k2,j2,m2,n_e)          ! xne:terme échange
  xnmat(mm, mp) = xnd + n_s*xne
  xnmat(mp, mm) = xnmat(mm,mp)
! Matrice énergie d'interaction noyau-electron
  chatd = CHAT(j2,k2,m2,n_d)      ! chatd:terme direct
  chate = CHAT(k2,j2,m2,n_e)      ! chate:terme échange
  cmat(mm,mp) = -2.*nz*(chatd + n_s*chate)
  cmat(mp,mm) = cmat(mm,mp)
! Matrice énergie d'interaction electron-electron
  whatd = WHAT(j2,k2,m2,n_d)      ! whatd:terme direct
  whate = WHAT(k2,j2,m2,n_e)      ! whate:terme échange
  wmat(mm,mp) = 2.*(whatd + n_s*whate)
  wmat(mp,mm) = wmat(mm,mp)
! Matrice énergie cinétique
  thatd = THAT(j2,k2,m2,n_d)+THAN(j2,k2,m2,n_d,n_e)  ! thatd:terme direct
  thate = THAT(k2,j2,m2,n_e)+THAN(k2,j2,m2,n_e,n_d)  ! thate:terme d'ecahnge
  Tmat(mm,mp) = -(thatd + n_s*thate)
  Tmat(mp,mm) = Tmat(mm,mp)
! Matrice hamiltonien
  hmat(mm,mp) = cmat(mm,mp)+wmat(mm,mp)+tmat(mm,mp)
  hmat(mp,mm) = hmat(mm,mp)
! Ecriture des indices et éléments matriciels correspondants
! WRITE(*,'(6I3,2X,5F12.7)')j1,k1,m1,j2,k2,m2,      &
!             co*XNMAT(mm,mp),co*CMAT(mm,mp),co*WMAT(mm,mp), &
!             co*TMAT(mm,mp),co*hmat(mp,mm)
  END DO boucle_mp
END DO boucle_mm
!
CONTAINS
FUNCTION Xn(j2_xn,k2_xn,m2_xn,n_p) RESULT(xn_res)
-----
! Sous programme de la matrice norme
! variables locales:j_xn,k_xn,m_xn
! fonction appelée:xnn
! variables sortantes:xn_res
-----

```

```

      INTEGER::j2_xn,k2_xn,m2_xn,j_xn,k_xn,m_xn,n_p
      REAL(8)::xn_res
!
j_xn = j1 + j2_xn
k_xn = k1 + k2_xn
m_xn = m1 + m2_xn
xn_res = xnn(j_xn,k_xn,m_xn,n_p)
END FUNCTION Xn
!

FUNCTION Chat(j2_c,k2_c,m2_c,n_p) RESULT(chat_res)
!-----
! Sous programme de la matrice énergie d'interaction noyau-electron
!   variables locales:j_c,k_c,m_c
!   fonction appelée:xnn
!   variables sortantes:chat_res
!-----
      INTEGER::j2_c,k2_c,m2_c,j_c,k_c,m_c,n_p
      REAL(8)::chat_res
!
j_c = j1 + j2_c
k_c = k1 + k2_c
m_c = m1 + m2_c
chat_res = xnn(j_c-1,k_c,m_c,n_p) + xnn(j_c,k_c-1,m_c,n_p)
END FUNCTION Chat
!

FUNCTION What(j2_w,k2_w,m2_w,n_p) RESULT(what_res)
!-----
! Subroutine de la matrice énergie d'interaction electron-electron
!   variables locales:j_w,k_w,m_w
!   fonction appelée:xnn
!   variables sortantes:what_res
!-----
      INTEGER::j2_w,k2_w,m2_w,j_w,k_w,m_w,n_p
      REAL(8)::what_res
!
j_w = j1 + j2_w
k_w = k1 + k2_w
m_w = m1 + m2_w
what_res = xnn(j_w,k_w,m_w-1,n_p)
END FUNCTION What
!

FUNCTION That(j2_t,k2_t,m2_t,n_p) RESULT(that_res)
!-----
! Sous programme de la partie radiale de l'énergie cinétique
!   variables locales:j_t,k_t,m_t
!   fonction appelée:Xnn
!   variable calcule:that_res
!-----

```

```

        INTEGER::j2_t,k2_t,m2_t,j_t,k_t,m_t,n_p
        REAL(8)::that_res
        j_t = j1 + j2_t
        k_t = k1 + k2_t
        m_t = m1 + m2_t
!
that_res = 2.d0*(lambda**2)*Xnn(j_t,k_t,m_t,n_p) - lambda*(2.d0*j2_t+m2_t+2.d0) &
        * Xnn(j_t-1,k_t,m_t,n_p) - lambda*(2.d0*k2_t+m2_t+2.d0)*Xnn(j_t,k_t-1,m_t,n_p) &
        + j2_t*(j2_t+m2_t+1.d0)*Xnn(j_t-2,k_t,m_t,n_p) + k2_t*(k2_t+m2_t+1.d0) &
* Xnn(j_t,k_t-2,m_t,n_p) + m2_t*(j2_t+k2_t+2.d0*(m2_t+1))*Xnn(j_t,k_t,m_t-2,n_p) &
- m2_t*(j2_t*Xnn(j_t-2,k_t+2,m_t-2,n_p) + k2_t*Xnn(j_t+2,k_t-2,m_t-2,n_p)) &
- lambda*(Xnn(j_t+1,k_t,m_t-2,n_p) - Xnn(j_t-1,k_t+2,m_t-2,n_p)) &
        + Xnn(j_t,k_t+1,m_t-2,n_p) - Xnn(j_t+2,k_t-1,m_t-2,n_p)))
!
END FUNCTION That
!
        FUNCTION Than(j2_a,k2_a,m2_a,n_1,n_2) RESULT(than_res)
!-----
!   Sous programme de la partie angulaire de énergie cinétique
!   variables locales:j_a,k_a,m_a
!   fonction appelée:Xnn
!   variable calcule:that_res
!-----
!
        INTEGER::j2_a,k2_a,m2_a,n_1,n_2,j_a,k_a,m_a
        REAL(8)::than_res
!
        IF(n_1.EQ.n_2) THEN
            than_res = 0.d0
        else
            j_a = j1 + j2_a
            k_a = k1 + k2_a
            m_a = m1 + m2_a
!
            than_res = -(m2_a+2.d0)*Xnn(j_a,k_a-2,m_a,n_1) &
                    -(2.d0)*m2_a*(Xnn(j_a+1,k_a-1,m_a-2,n_2)) &
                    -0.5d0*Xnn(j_a+2,k_a-2,m_a-2,n_1) &
                    -0.5d0*Xnn(j_a,k_a,m_a-2,n_1)
            END IF
!
        END FUNCTION Than
!
END SUBROUTINE Eltmatrix
END MODULE elts_matriciels

```

```

MODULE matrice_norme
!
  USE fonctions_base
  USE fonction_Gaux
  USE fonction_Vaux
  USE coefficient
!
IMPLICIT NONE
!
CONTAINS
!
  FUNCTION Xnn(j_xnn,k_xnn,m_xnn,n_p) RESULT(xnn_res)
!-----
! Fonction calculant la matrice norme
! sous programme appele: Vint
! variable calcule:xnn_res
!-----
    INTEGER::n_p,j_xnn,k_xnn,m_xnn
    REAL(8)::xnn_res,x_vint
!
    IF(m_xnn.LE.(-2)) THEN
      xnn_res = 0.D0
    ELSE
      SELECT CASE(n_p)
        CASE(1)
          CALL VINT(j_xnn,k_xnn,m_xnn,0,x_vint)
          xnn_res = const_d*x_vint
          RETURN
        CASE(2)
          CALL VINT(j_xnn,k_xnn,m_xnn,1,x_vint)
          xnn_res = const_e*x_vint
        END SELECT
    ENDIF
  END FUNCTION Xnn

  SUBROUTINE VINT(j_v,k_v,m_v,m_q,vint_res)
!-----
! Module calculant intégrale I
!-----
    INTEGER::m_q,j_v,k_v,m_v,i_b,i_v,nbv,l_v,i4,j4,ip,jp
    REAL(8)::vint_res,vvaux,cmv,xv
!   REAL(8),PARAMETER::pi = 3.1415926535D0,pi2=4.d0*pi**2
    INTEGER::ivm(100)
    REAL(8)::aev(50)
!
    quel_m_v:IF(m_v.EQ.2*(m_v/2)) THEN      ! m_v pair
      vvaux = 0.d0
      DO i_b = 1,m_v/2-m_q+1
        i_v = i_b -1
        vvaux = vvaux + coeff(m_v,m_q,i_v)*      &

```

```

        G_aux(j_v+m_q+2*i_v+2,lambda2)*          &
        G_aux(k_v+m_v-m_q-2*i_v+2,lambda2)
    END DO
    vint_res = vvaux
    RETURN
ELSE quel_m_v
    nbv = 0
    DO l_v = 0,(m_v+1)/2,1
        cmv = Coeff(m_v,m_q,l_v)
        CALL Deuvint(j_v,k_v,m_v,m_q,l_v,cmv,nbv)
    END DO
! SORTIE DES RESULTATS
    xv = 0.d0
    DO i4 = 1, nbv
        j4 = 1 + 2*(i4-1)
        ip = ivm(j4)
        jp = ivm(j4+1)
        xv = xv + aev(i4)*V_aux(ip,jp,lambda2,lambda2)
    END DO
    vint_res = xv
END IF quel_m_v
RETURN

CONTAINS

!-----
SUBROUTINE Deuvint(jd,kd,md,m_q,i_v,cmv,nbv)
!-----
!      jd: somme des indices j1 et j2
!      kd: somme des indices k1 et k2
!      md: somme des indices m1 et m2
!      m_q: indice sommation sur q
!      i_v: boucle i_v
!      cmv: coefficient
!      nbv: nombre d'integrales calculees
!-----
    INTEGER:: iuv(2,2),jd,m_q,i_v,kd,md,ic,is,nbv,ia
    REAL(8):: cmv
    iuv(1,1) = jd + m_q + 2 + 2*i_v
    iuv(1,2) = kd + md + 2 - m_q - 2*i_v
    iuv(2,1) = kd + m_q + 2 + 2*i_v
    iuv(2,2) = jd + md + 2 - m_q - 2*i_v
    DO ic = 1, 2
        is = 1 + 2*(ic-1) + 2*nbv
        ivm(is) = iuv(ic,1)
        ivm(is+1) = iuv(ic,2)
        ia = ic + nbv
        aev(ia) = cmv
    END DO
    nbv = nbv + 2

```

```

RETURN
END SUBROUTINE Deuvint
END SUBROUTINE Vint
!
END MODULE matrice_norme

MODULE fonction_Vaux
!
USE fonction_Gaux
IMPLICIT NONE
!
CONTAINS
!

RECURSIVE FUNCTION V_aux(m_v,n_v,alpha_v,bet) RESULT(v_aux_res)
-----
! Programme de calcul de la fonction auxiliaire Vmn
!  $V_{mn}(\alpha, \beta) = \int_0^{\infty} x^{m_v} \exp(-\alpha x) dx \cdot$ 
!  $\int_x^{\infty} y^{n_v} \exp(-\beta y) dy$ 
-----
REAL(8):: v_aux_res,alpha_v,bet
INTEGER:: n_v,m_v
!
SELECT CASE(n_v)
CASE(:-2)
STOP 'valeurs de n inacceptables'
CASE(-1)
choix1_m_v:IF(m_v < 0) THEN
STOP 'm_v negatif'
ELSE IF(m_v == 0) THEN
v_aux_res=(1./alpha_v)*DLOG((alpha_v+bet)/bet)
ELSE IF(m_v > 0) THEN
v_aux_res=(1./alpha_v)*(m_v*V_aux(m_v-1,n_v,alpha_v,bet) &
- G_aux(m_v+n_v,alpha_v+bet))
END IF choix1_m_v
CASE(0:)
choix2_m_v:IF(m_v >= 0) THEN
v_aux_res=(1./bet)*(n_v*V_aux(m_v,n_v-1,alpha_v,bet) &
+ G_aux(m_v+n_v,alpha_v+bet))
ELSE IF(m_v < 0) THEN
STOP 'm_v negatif'
END IF choix2_m_v
IF(v_aux_res >= 1.D307) STOP 'V_aux underflows'
END SELECT
END FUNCTION V_aux
!
END MODULE fonction_Vaux

```

```

MODULE fonction_Gaux
!
IMPLICIT NONE
!
CONTAINS
!
  FUNCTION G_aux(n_g,alpha_g) RESULT(g_alpha_n)
!-----
!   Module EVALUANT L'INTEGRATION de EXP(-A*X)*X**N
!-----
    REAL(8)::g_alpha_n
    INTEGER::n_g
    REAL(8)::alpha_g,dfac
!
    g_alpha_n=DFAC(n_g)/alpha_g**(n_g+1)
    IF(g_alpha_n >= 1.D307) STOP 'g_alpha_n underflows'
  END FUNCTION G_aux
!
END MODULE fonction_Gaux

MODULE coefficient
!
IMPLICIT NONE
CONTAINS
  FUNCTION Coeff(nt_coeff,iq_coeff,it_coeff) RESULT(coeff_res)
!-----
!   Sous-programme calculant Coeff
!-----
    INTEGER::nt_coeff,iq_coeff,it_coeff,jmin_coeff,j_coeff,j1_coeff,j2_coeff
    REAL(8)::coeff_res,coeff_0,coeff_iq,pr,dbinom
!
    coeff_0 = Dbinom(nt_coeff+2,2*it_coeff+1)/Real(nt_coeff+2)
!   Condition sur iq
    IF(iq_coeff.EQ.0) THEN
      coeff_res = coeff_0
    ELSE
      coeff_iq = (2*iq_coeff+1.)*coeff_0
      jmin_coeff = MIN(iq_coeff-1,INT((nt_coeff+1)/2))
      j1_coeff=jmin_coeff+1
      pr=1.
      DO j_coeff = 1,j1_coeff
        j2_coeff=j_coeff-1
        pr=pr*REAL(2*it_coeff-nt_coeff+2*j2_coeff)/ &
          REAL(2*it_coeff+2*iq_coeff-2*j2_coeff+1)
      END DO
      coeff_res = coeff_iq*pr
    ENDIF
    RETURN
  END FUNCTION Coeff
END MODULE coefficient

```