

UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR

\*\*\*

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

\*\*\*

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



**THESE**

Présentée par

**M. Mamadi Biaye**

pour obtenir le titre de

**Docteur de 3<sup>ème</sup> cycle**

**ETUDE DE LA DYNAMIQUE DES CORRELATIONS  
ELECTRONIQUES DANS LES ETATS  $nl^2$  ( $n \leq 4$  et  $l \leq 3$ )  
DE L'HELIUM ET DES IONS HELIUMOIDES  
 $Li^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $C^{4+}$ ,  $N^{5+}$ ,  $O^{6+}$ ,  $F^{7+}$ ,  $Ne^{8+}$ ,  $Na^{9+}$ ,  $Mg^{10+}$**

Soutenue le 5 août 1997 devant la commission d'examen:

**Président :** M. M. Mansour Kane

**Examineurs :** M. Libasse Diop  
M. Lamine Ndiaye  
M. El Hadji Abib Ngom  
M. Sada Taminou Wane  
M. Ahmadou Wagué

Je dédie ce travail  
à mon épouse

## 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 voudrais ici lui témoigner mes sincères remerciements et ma profonde gratitude pour toute l'assistance qu'il m'a apportée.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Mansour Kane, Professeur 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 de présider le jury de la thèse.

Que le Professeur Libasse Diop, Doyen de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar trouve ici ma profonde gratitude pour le temps précieux qu'il m'a accordé en acceptant de juger ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Amadou Lamine Ndiaye, Chef du Département de Physique de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de le juger.

Je remercie sincèrement Monsieur Sada Taminou Wane, Maître de Conférences au Département de Physique de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de le juger.

Que Monsieur El Hadj Abib Ngom, Maître de Conférences à l'Ecole Supérieure Polytechnique de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de le juger.

Ce travail a été réalisé en partie grâce à une contribution matérielle et financière de l'Office de Activités Extérieures (OEA) du Centre International de Physique Théorique (ICTP) de Trieste en Italie. Je tiens à remercier très sincèrement le Professeur Gallieno Denardo, Directeur de l'OEA de ICTP à Trieste pour ce soutien important.

Je voudrais remercier très sincèrement Madame Ndèye Arame Boye Faye ,  
Maître Assistante au Département de Physique de la Faculté des Sciences et  
Techniques de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar, ainsi que Almamy Konté  
et Ababacar Sadikhe Ndao pour leurs précieux conseils et pour l'aide qu'ils  
m'ont apportée dans la maîtrise de l'outil informatique tout le long de ce travail.  
Je remercie également André Fickou et Amsata Ndiaye pour leurs précieux  
conseils.

Avant de terminer je tiens à 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 son Chef Monsieur  
Amadou Lamine Ndiaye, pour tout le soutien matériel et logistique dont j'ai  
bénéficié. J'en profite pour en remercier très sincèrement tous ses membres.

## Résumé de thèse

Titre : **Etude de la dynamique des corrélations électroniques dans les états  $nl^2$  ( $n \leq 4$  et  $l \leq 3$ ) de l'hélium et des ions héliumoides  $Li^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $C^{4+}$ ,  $N^{5+}$ ,  $O^{6+}$ ,  $F^{7+}$ ,  $Ne^{8+}$ ,  $Na^{9+}$ ,  $Mg^{10+}$ .**

Nature : Thèse de Doctorat 3<sup>ème</sup> cycle en Physique Atomique

Présentée par : M. Mamadi Biaye

Date de soutenance devant la commission d'examen : 5 Août 1997 à 16 heures

Lieu : Amphi 7 de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar.

### Composition du jury :

Président : M. M. Mansour Kane

Examineurs : M. Libasse Diop

M. Lamine Ndiaye

M. El Hadji Abib Ngom

M. Sada Taminou Wane

M. Ahmadou Wagué

Mots clés : corrélation électronique, supermultiplets, héliumoides, autoionisation .

### Résumé

Le Présent travail est consacré à l'étude de la dynamique des corrélations électroniques dans les états  $nl^2$  ( $n \leq 4$  et  $l \leq 3$ ) de l'hélium et des systèmes héliumoides  $Li^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $C^{4+}$ ,  $N^{5+}$ ,  $O^{6+}$ ,  $F^{7+}$ ,  $Ne^{8+}$ ,  $Na^{9+}$ ,  $Mg^{10+}$ .

Après une revue de quelques méthodes théoriques dans l'étude des énergies de l'état fondamental et des états doublement excités, nous abordons l'étude de la dynamique des corrélations électroniques dans les états  $nl^2$  de l'hélium et des systèmes héliumoides. Dans cette étude nous calculons, en utilisant la méthode de Hylleraas, les énergies cinétiques, les énergies d'interaction électron - électron, électron - noyau, ainsi que les énergies totales des états singulets  $1s^2\ ^1S$ ,  $2p^2\ ^1D$ ,  $3d^2\ ^1G$  et  $4f^2\ ^1I$  des systèmes à deux électrons cités ci-dessus. Les résultats que nous avons obtenus pour les énergies sont en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles. En plus nous avons touché un aspect important des corrélations électroniques dans les systèmes à deux électrons en montrant que l'espacement des séries de raies des états atomiques de même valence est identique au spectre de rotation des molécules linéaires triatomiques pour de faibles valeurs de la charge nucléaire  $Z$  :

# TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION .....	4
<b>CHAPITRE I.</b> REVUE DE QUELQUES METHODES DE CALCULS DES ENERGIES DE L'ETAT FONDAMENTAL ET DES ETATS DOUBLEMENT EXCITES $nln'l'$ ( $n \leq 4$ ) DE L'HELIUM ET DES SYSTEMES HELIUMOIDES. ....	7
I. 1. La méthode de diagonalisation .....	7
I. 2. La méthode de la théorie des groupes .....	12
I. 3. La méthode des coordonnées hypersphériques .....	16
I. 4. La théorie variationnelle des perturbations dépendant du temps . .	23
<b>CHAPITRE II.</b> ETUDE DE LA DYNAMIQUE DES CORRELATIONS ELECTRONIQUES DANS LES ETATS $nl^2$ ( $n \leq 4$ et $l \leq 3$ ) DES SYSTEMES HELIUMOIDES .....	27
II. 1. Calculs des éléments matriciels et de l'énergie totale des systèmes héliumoides .....	27
II.1.1. Forme des fonctions d'onde corrélées .....	27
II.1.1.1. Forme de la fonction d'onde corrélée à l'état fondamental .....	27
II.1.1.2. Forme des fonctions d'onde corrélées des états $2p^2, 3d^2$ , et $4f^2$ .....	29
II.1.2. La fonction d'onde totale du système atomique à deux électrons .....	30
II.1.3. Les calculs des éléments matriciels .....	32

<b>II.1.3.1.</b> Définition des opérateurs d'énergie cinétique, d'énergie d'interaction électron-noyau, et d'énergie d'interaction électron-électron . . . . .	32
<b>II.1.3.2.</b> Les éléments matriciels de la constante de normalisation . . . . .	33
<b>II.1.3.3.</b> Les éléments matriciels de l'opérateur de l'énergie cinétique entre les deux électrons . . . . .	33
<b>II.1.3.4.</b> Les éléments matriciels de l'opérateur de l'énergie d'interaction entre le noyau et les deux électrons . . . . .	35
<b>II.1.3.5.</b> Les éléments matriciels de l'opérateur de l'énergie d'interaction entre les deux électrons . . . . .	36
<b>II.2.</b> RESULTATS ET DISCUSSIONS . . . . .	39
CONCLUSION . . . . .	53
ANNEXES . . . . .	55
<b>Annexe 1 .</b> Les détails des calculs de l'élément matriciel de la constante de normalisation de la fonction d'onde de l'état fondamental et les résultats des calculs des éléments matriciels des constantes de normalisation et des énergies des états singulets $nl^2$ de l'hélium et des ions héliumoïdes . . . . .	55
<b>Annexe 2 .</b> Organigramme et programme principal relatif aux des calculs des énergies . . . . .	67
<b>A.2.1.</b> Organigramme du programme des calculs . . . . .	67

A.2.2. Programme principal relatif aux calculs des énergies ..... 68

BIBLIOGRAPHIE ..... 74

## INTRODUCTION

Nous assistons actuellement à un développement rapide des études sur les systèmes atomiques à deux électrons aussi bien à l'état fondamental que dans les états de double excitation électronique encore appelés états d'autoionisation [ 1 - 14 ]. L'intérêt de ces études consiste à mieux comprendre les phénomènes de corrélations électroniques dans les systèmes atomiques à deux électrons qui sont des systèmes grâce auxquels on peut tester de nouvelles méthodes expérimentales et théoriques pouvant s'étendre par la suite à des systèmes plus complexes. Ces études mettent en évidence l'importance et l'influence des phénomènes de corrélations électroniques dans l'état fondamental et dans les états de double excitation électronique de l'hélium et de sa série isoélectronique [ 7, 15 - 19 ].

Depuis les premiers travaux théoriques de Fano en 1961 [ 20 ] et les premières expériences de Madden et Codling [ 21 ] à l'aide du rayonnement synchrotron, sur l'observation des structures résonantes dans le spectre d'absorption de l'hélium, beaucoup de progrès ont été réalisés sur la compréhension des phénomènes de corrélations dans les atomes et les ions [16, 22 - 30 ].

A l'heure actuelle plusieurs études sont axées sur les calculs des énergies de l'état fondamental et des états doublement excités de l'hélium et des systèmes héliumoïdes en rapport avec l'importance des corrélations électroniques. Ces études utilisent principalement la méthode de diagonalisation [ 31 - 35 ], la méthode de la théorie des groupes [ 11 , 36 ], la méthode hypersphérique [ 6 , 37 - 40 ], la méthode de la rotation complexe [ 41 - 44 ], la méthode variationnelle combinée à la théorie des perturbations [ 12 , 13 ].

D'autres études mettant en exergue la part de l'importance des corrélations radiales par rapport aux corrélations angulaires, sont plus orientées sur les calculs des énergies d'interaction électron - électron [ 45 , 46 ].

Dans le présent travail nous avons effectué les calculs concernant les énergies cinétiques, les énergies d'interaction électron - noyau et les énergies d'interaction électron - électron des états  $nl^2$  ( $n \leq 4$ , et  $l \leq 3$ ), dans les systèmes atomiques à deux électrons avec ( $Z \leq 10$ ) aussi bien à l'état fondamental que dans les états doublement excités en utilisant la méthode de Hylleraas.

Pour les calculs à l'état fondamental nous avons utilisé une fonction d'onde de type Hylleraas. Cette fonction d'onde a été établie en négligeant tous les effets relativistes et magnétiques en tenant compte de l'effet d'écran par l'intermédiaire du paramètre variationnel  $\alpha$ , de l'écartement des deux électrons, de leur distance par rapport au noyau, par l'introduction des trois paramètres de corrélations électroniques ( $j, k, m$ ). Cette fonction d'onde a déjà été utilisée dans le calcul de l'énergie de l'état fondamental  $1s^2$  de l'hélium [ 47 , 54 ]. Dans notre travail, nous avons étendu ces calculs aux ions héliumoïdes de charges nucléaires  $Z \leq 12$  pour la description des processus des corrélations électroniques à l'état fondamental.

Dans les états doublement excités nous avons utilisé des fonctions d'onde des états singulets  $2p^2, 3d^2, 4f^2$  établies à partir d'une généralisation de la fonction d'onde à l'état fondamental de Hylleraas. Cette généralisation tient compte des effets de corrélations dus aux moments angulaires orbitaux des deux électrons.

A l'aide des fonctions d'onde de ce type, nous avons calculé les énergies cinétiques, les énergies d'interaction électron - noyau, les énergies d'interaction électron - électron ainsi que l'énergie totale des états singulets doublement excités  $2p^2, 3d^2, 4f^2$  de l'hélium et des ions héliumoïdes.

Dans nos calculs nous avons utilisé pour la première fois à notre connaissance pour l'obtention des paramètres des états doublement excités, un hamiltonien réel avec des bases de dimension relativement faible contenant treize (13) fonctions; tandis que dans d'autres calculs, comme la méthode de la rotation complexe, pour obtenir le même résultat on utilise un hamiltonien complexe en plus d'une base contenant au moins une centaine de fonctions [ 41 - 44 ]. Notre approche nous permet d'effectuer nos calculs sur un P C , ce qui n'est pas le cas des méthodes plus complexes exigeant de puissants et coûteux moyens de calculs [ 41 - 44 ] .

Le présent travail, à la suite de l'introduction , comporte deux chapitres:

- Dans le premier chapitre nous analysons quelques méthodes théoriques utilisées dans les études de l'état fondamental et des états doublement excités de l'hélium et des ions héliumoïdes en rapport avec les corrélations électroniques.

- Dans le deuxième chapitre nous abordons le calcul des énergies de l'état fondamental et des états doublement excités de l'hélium et des ions héliumoïdes en utilisant la méthode de Hylleraas. Dans la partie discussion nous comparons nos résultats non seulement à ceux obtenus par d'autres méthodes, mais aussi nous les interprétons à la lumière de certains aspects des corrélations électroniques étudiées dans le premier chapitre .

En conclusion nous tirons les principaux enseignements de ce travail avant d'en dégager les perspectives .

En annexes nous traitons les détails des calculs de l'élément matriciel de la constante de normalisation de la fonction d'onde de l'état fondamental, les résultats des calculs des expressions des éléments matriciels , l'organigramme des calculs et le programme principal relatif aux calculs des énergies.

## C H A P I T R E I

### REVUE DE QUELQUES METHODES DE CALCULS DES ENERGIES DE L'ETAT FONDAMENTAL ET DES ETATS DOUBLEMENTS EXCITES $nln'l'$ ( $n \geq 2$ ) DE L'HELIUM ET DES SYSTEMES HELIUMOIDES

#### I.1. La méthode de diagonalisation

Le fondement de la méthode de diagonalisation consiste à introduire dans les équations générales de la théorie unifiée des réactions nucléaires de Feshbach [ 48 ] certaines simplifications liées à une prise en compte approximative de l'interaction des niveaux d'autoionisation avec le spectre continu. Cette méthode a été utilisée avec succès dans l'étude de la photoabsorption et de la photoionisation résonante des systèmes atomiques à deux électrons sous le seuil d'excitation  $n = 2$  et  $n = 3$  de l'ion résiduel [ 31 - 35 ] . Dans son utilisation pratique la méthode de diagonalisation consiste à résoudre des systèmes d'équations algébriques pour la détermination des fonctions d'onde et des énergies des résonances autoionisantes . La détermination de ces fonctions d'onde ainsi que celle de l'état initial et du continuum permet de calculer les largeurs partielles et totales ainsi que la section efficace de la photoionisation . Cette section efficace au voisinage d'une résonance autoionisante isolée est définie par la relation suivante [ 31 ] :

$$\sigma = \sum |T_i|^2 \quad (1-1)$$

où  $T_i$  est l'amplitude partielle de photoionisation dans le canal  $i$  :

$$T_i = \langle \psi_{iE}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | D | \psi_o(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rangle \quad (1-2)$$

dans cette formule ,  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{r}'$  sont les coordonnées des deux électrons,  $D$  est l'opérateur du moment dipolaire.

$\psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  : est la fonction d'onde de l'état initial de l'atome.

$\psi_{iE}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  : représente la fonction d'onde d'énergie  $E$  de l'état final du système ion + photo-électron.

$i$  : définit l'ensemble des nombres quantiques décrivant le système .

Le calcul de l'amplitude partielle  $T_i$  revient à la résolution de l'équation de Schrödinger pour l'obtention de la fonction d'onde de l'état final  $\psi_{iE}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  :

$$H \psi_{iE}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = E \psi_{iE}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (I-3)$$

où  $H$  est l'hamiltonien total du système à deux électrons :

$$H = -(1/2) \Delta_{\mathbf{r}} - (1/2) \Delta_{\mathbf{r}'} - \frac{z}{r} - \frac{z}{r'} + \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (I-4)$$

On peut écrire l'hamiltonien  $H$  sous la forme :

$$H = H_0 + V \quad (I-5)$$

où  $H_0$  est l'hamiltonien d'ordre zéro et  $V$  l'opérateur de l'interaction électrostatique des électrons.

Comme dans la méthode de Fano [20 , 26 ] , on détermine  $\psi_{iE}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  en la décomposant de la manière suivante :

$$\Psi_{iE}(r, r') = A \sum_k \psi_k(r) U_{ik}(E, r') + \sum_{\mu} a_{\mu}(E) \phi_{\mu}(r, r') \quad (I-6)$$

où

$\hat{A}$  est l'opérateur d'antisymétrisation

$\psi_k(r)$  est la fonction d'onde déterminant l'état de l'ion résiduel.

$U_{ik}(E, r')$  est une fonction inconnue qu'il faut déterminer, elle décrit le mouvement de l'électron éjecté. La fonction  $\psi_k(r)$  satisfait aux relations suivantes :

$$\langle \psi_k(r) | \psi_{k'}(r) \rangle = \delta_{kk'} \quad (I-7)$$

$$\langle \psi_k(r) | H | \psi_{k'}(r) \rangle = \varepsilon_k \delta_{kk'} + V_{kk'} \quad (I-8)$$

$\phi_{\mu}(r, r')$  représente des fonctions d'ondes des états d'autoionisation. Ces fonctions sont obtenues par une transformation unitaire de l'hamiltonien total  $H$  dans le sous-espace des canaux fermés constitués par les états de double excitation électronique.

$$\phi_{\mu}(r, r') = \hat{A} \sum_{l, \mu} [ \alpha_{\mu} \psi_l(r) \psi_{\mu}(r') ] \quad (I-9)$$

$$\text{avec } \langle \phi_{\mu}(r) | H | \phi_{\nu'}(r) \rangle = E_{\nu} \delta_{\mu\nu} \quad (I-10)$$

Les coefficients  $\alpha_{\mu}$  sont déterminés par la résolution du système d'équations linéaires algébriques :

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

$E_0$  est l'énergie propre correspondant à l'hamiltonien d'ordre zéro.

$\chi_V$  sont les déterminants de Slater des états de configuration à deux électrons.

Après plusieurs opérations intermédiaires sur lesquelles nous n'allons pas nous étendre, il a été montré que la fonction d'onde de l'état final du système ion-photoélectron peut être définie par l'expression suivante [ 31 ] :

$$\psi_{iE}(r, r') = \phi_j(E) + \frac{\langle \phi_\mu | V | \phi_i(E) \rangle}{E - E_\mu - (1/2)\Gamma_\mu} [\phi_\mu + i \Pi \sum_k \phi_k(E) \langle \phi_\mu(r) | V | \phi_k(r) \rangle] \quad (I-12)$$

$$\text{où } \Gamma_\mu = 2 \Pi \sum_i |\langle \phi_\mu(r) | V | \phi_i(E) \rangle|^2 \quad (I-13)$$

représente la largeur totale du niveau d'autoionisation.

$\phi_i(E)$  représente la fonction d'onde du spectre continu avec le couplage électrostatique d'ordre 1 dans le canal ouvert.

L'index de profil caractérisant la forme des raies de résonance est donné par la relation :

$$q = \frac{\langle \phi_\mu(r, r') | D | \psi_0(r, r') \rangle}{\Pi \sum_i \langle \phi_\mu(r) | V | \phi_k(E) \rangle \langle \phi_k(E) | D | \psi_0(r, r') \rangle} \quad (I-14)$$

La section efficace de photoabsorption au voisinage de la résonance est définie par :

$$\sigma = \sum |T_i|^2 = \sigma_b + \sigma_a \frac{q + \varepsilon}{1 + \varepsilon^2} \quad (\text{I-15})$$

$$\text{où } \varepsilon = \frac{E - E_\mu}{1/2 \Gamma_\mu} \quad (\text{I-16})$$

est l' écart relatif par rapport à la résonance.

$E_\mu$  : énergie de la résonance autoionisante.

$\sigma_a$  est la partie de la section efficace incluant les effets de l' interférence avec la résonance tandis que  $\sigma_b$  est la partie qui n'inclue pas les effets de l'interférence de la résonance avec le spectre continu.

$$\text{on définit : } \rho^2 = \frac{\sigma_a}{\sigma_a + \sigma_b} \quad (\text{I-17})$$

où  $\rho$  représente le coefficient de corrélation électronique.

Il 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 [ 31 ]

## 1. 2. La méthode de la théorie des groupes

Dans les états doublement excités des atomes il existe une forte interaction électron-électron qui se traduit par un important mixage des configurations. Pour la description de ces états le modèle des électrons indépendants est inapproprié. C'est ainsi que des méthodes théoriques plus adéquates telles que la méthode de la théorie des groupes et la méthode hypersphérique, ont été élaborées pour la description de ces états doublement excités.

La théorie des groupes étudie la destruction de symétrie dans les atomes, due à l'interaction coulombienne  $1/r_{12}$  des électrons [ 36 , 39 ] . A cet effet chaque configuration est déterminée par une série d'opérateurs ( $\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2, \mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ ) dans un sous-espace où on définit les nombres quantiques  $N$  et  $n$  où  $N$  est le nombre quantique des électrons internes et  $n$  le nombre quantique des électrons externes.

$\mathbf{l}_1$  et  $\mathbf{l}_2$  sont les vecteurs moments angulaires orbitaux des deux électrons .

$\mathbf{b}_1$  et  $\mathbf{b}_2$  sont les vecteurs de Runge-Lenz des deux électrons. Le module du vecteur de Runge-Lenz représente la valeur maximale de la distance de l'électron au foyer de l'ellipse de Kepler c'est à dire la valeur du demi grand axe de l'ellipse comme c'est indiqué sur la figure 1 , [ 39 ] .

les quatre vecteurs  $\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2, \mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$  sont appelés générateurs. Ils permettent la description du mixage des configurations.

On construit un autre générateur  $\mathbf{B}$  :

$$\mathbf{B} = \mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2 \quad (I - 18)$$

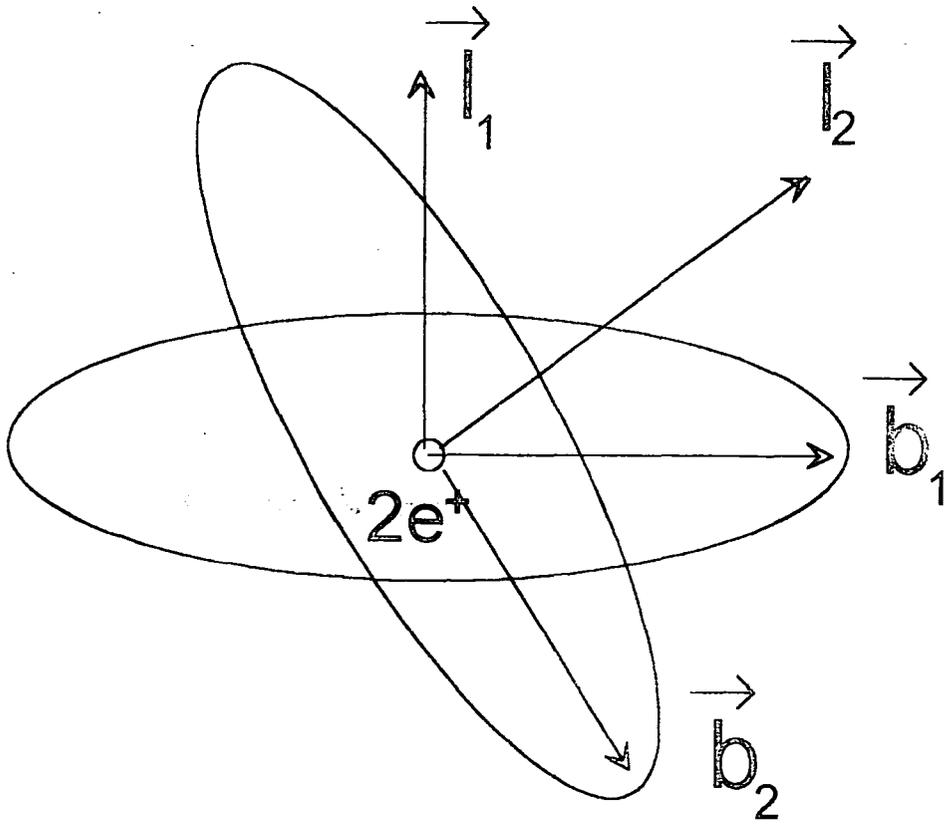


Figure 1 [ 39 ]. Les vecteurs moments angulaires orbitaux  $\mathbf{l}_1$ ,  $\mathbf{l}_2$  et de Runge-Lenz  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  des deux électrons .

Ce générateur mesure la distance interélectronique  $r_{12}$ . Le mixage des configurations est dû à la diagonalisation de l'opérateur  $\mathbf{B}^2$ . Les états résultants du mixage des configurations sont décrits par de nouveaux nombres quantiques  $P$  et  $T$  (i.e.  $K$  et  $T$  avec  $P = n - 1 + K$ ) à la place des générateurs  $l_1$  et  $l_2$ . Les états de nombres quantiques  $P$  et  $T$  résultant du mixage des configurations sont des combinaisons linéaires des états  $|N l_1 n l_2\rangle$ .

$$|N n P T\rangle = \sum_{l_1 l_2} |N l_1 n l_2\rangle \langle N l_1 n l_2 | N n P T \rangle \quad (I-19)$$

où  $\langle N l_1 n l_2 | N n P T \rangle$  représente les coefficients de Clebsch-Gordan. Ces coefficients sont associés aux quatre opérateurs des moments angulaires suivants des deux électrons :

$$J_1(1) + J_1(2) ; J_2(1) + J_2(2) ; J_1(1) + J_2(2) ; J_2(1) + J_1(2) \quad (I-20)$$

$$\text{où } J_1 = 1/2 (1 + b) \text{ et } J_2 = 1/2 (1 - b)$$

Les indices supérieurs(1) et 2) désignent respectivement l'électron (1) et l'électron (2).

L'introduction des nombres quantiques  $P$  et  $T$  (i.e.  $K$  et  $T$ ) est particulièrement importante à cause du fait que la matrice hamiltonienne des deux électrons dans le sous-espace contenant les nombres quantiques  $N, n$  est diagonale. Les éléments diagonaux  $E(K, T)$  de la matrice hamiltonienne sont très voisins du niveau d'énergie des deux électrons dans ce sous-espace.

L'importance des corrélations électroniques et du taux d'autoionisation des niveaux d'énergie est déterminée à partir des relations suivantes

$$|(l_1 \pm b_1) + (l_2 \pm b_2)|^2 = J^\pm (J^\pm + 1) \quad (I-21)$$

$$1/2 (n - l + K \pm T) = J^\pm \quad (I-22)$$

où  $J^+$  et  $J^-$  sont les moments angulaires liés aux corrélations positives et négatives selon l'importance des interactions électron-électron.

Le rapport des valeurs moyennes  $|\langle b \rangle| |\langle l \rangle|^{-1}$  indique le degré d'hybridation d'une orbitale (i.e. la valeur moyenne de la position d'un électron à partir de

$\langle r \rangle = 0$  dans la direction de  $\langle b \rangle$  [ 39 ]. Dans les deux types de mixage de configurations qui ont été étudiés à savoir : le cas des électrons occupant la même valence (intrashell state) et le cas des électrons occupant différentes valences (intershell state), la méthode de la théorie des groupes a permis de montrer que les spectres observés dans les états doublement excités sont identiques à ceux des molécules triatomiques  $XXY$  [ 38,39 ] où on observe des mouvements de rotation et de vibration. Ces spectres s'interprètent par les positions des deux électrons  $X$  et  $X$  par rapport au noyau  $Y$ .

Si la théorie des groupes permet de mieux rendre compte des corrélations angulaires, il n'en est pas de même pour les corrélations radiales (liées au mouvement de translation des électrons). Pour bien décrire ces deux types de corrélations en même temps, il faudra faire appel à la méthode des coordonnées hypersphériques.

### 1.3 . Méthode des coordonnées hypersphériques.

Cette méthode introduite par Macek [ 55 ], décrit les corrélations électroniques en terme de structures nodales des fonctions d'onde des deux électrons. Ce caractère nodal des fonctions d'onde permet de mettre en évidence les mouvements radial et angulaire des deux électrons dans les états doublement excités. Pour décrire ces mouvements, la fonction d'onde  $\psi (r_1, r_2)$  a été construite en utilisant les coordonnées hypersphériques indiquées sur la figure 2 [38 ].

$R = (r_1^2 + r_2^2)$  est l'hyperrayon

$\alpha = \arctan(r_2 / r_1)$  est l'hyperangle

$\theta_{12}$  est l'angle interélectronique

La corrélation angulaire est représentée par les courbes donnant la probabilité de distribution des positions des électrons  $|\psi (r_1, r_2)|^2$  en fonction de l'angle  $\theta_{12}$ .

La corrélation radiale est représentée par les courbes donnant la probabilité de distribution des électrons  $|\psi (r_1, r_2)|^2$  en fonction de l'angle  $\alpha$ .

La corrélation d'échange est représentée sur la figure 2 par les pointillés symétriques par rapport à  $r_1$  et à  $r_2$  . Elle correspond à l'angle  $\alpha = 45^\circ$

Le couplage dans les canaux de double excitation électronique est défini mathématiquement par l'équation :

$$\left[ \frac{d^2}{dR^2} - \frac{\lambda^2 + 15/4}{R^2} + \frac{C(\alpha, \theta_{12})}{R} + 2E \right] R^{5/2} \psi (r_1, r_2) = 0 \quad (I - 23)$$

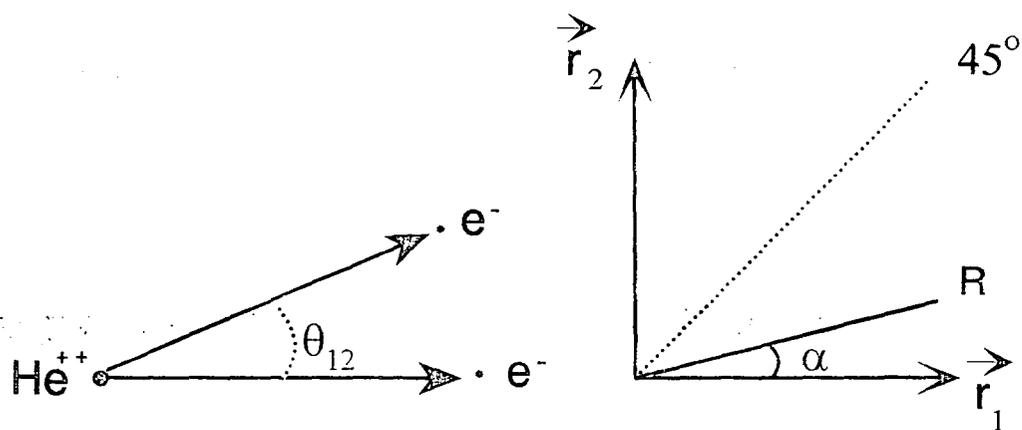


Figure 2 [38] Représentation des coordonnées hypersphériques  $R$ ,  $\alpha$  et  $\theta_{12}$  d'un système à deux électrons: He.

où:

$\lambda^2$  est le carré du moment angulaire dans la configuration d'espace.

$-C(\alpha, \theta_{12})/R$  représente le potentiel coulombien dans tout le système

Lorsque  $R$  tend vers zéro ou l'infini, la fonction  $\psi(r_1, r_2)$  peut être décomposée en un produit de deux fonctions :

$$\psi(r_1, r_2) = \phi(R, \Omega) \cdot F_\mu(R) \quad (I-24)$$

avec  $\Omega = (\alpha, r_1, r_2)$

$\phi(R, \Omega)$  est la fonction d'onde dans le canal  $\mu$ . Elle dépend des paramètres  $R$  et  $\Omega$  et contient toutes les informations concernant les corrélations électroniques dans le canal  $\mu$ . Elle introduit en particulier deux nombres quantiques :

- le nombre quantique de corrélation radiale  $n_{rc}$  qui indique le nombre de noeuds pour une valeur de  $\alpha$  donnée.
- le nombre quantique de corrélation angulaire  $n_{ac}$  qui mesure la force de corrélation angulaire.

Les fonctions d'onde  $\phi(R, \Omega)$  sont obtenues en résolvant l'équation de Schrödinger :

$$\left[ \frac{d^2}{d\alpha^2} - \frac{l_1^2}{\cos^2 \alpha} - \frac{l_2^2}{\sin^2 \alpha} + R C(\alpha, \theta_{12}) \right] \phi_\mu(R) = U_\mu(R) \phi_\mu(R) \quad (I-25)$$

où

$U_{\mu}(R)$  représente le potentiel effectif du mouvement radial des deux électrons dans le canal  $\mu$ . Elle dépend du paramètre  $R$ .

Les fonctions  $F_{\mu}(R)$  sont obtenues en résolvant l'équation radiale à une dimension en partant du potentiel  $U_{\mu}(R)$ .

A un canal  $\mu$  donné, correspond des nombres quantiques introduits par C.D.Lin [27, 51]:

$$\mu = \{N, (K, T)A, L, S \text{ et } \Pi\}$$

En effet dans le cas des états doublement excités, l'effet du couplage  $(L, S)$  entraîne un mixage de configuration tellement fort qu'il devient difficile de décrire la structure des nouveaux multiplets obtenus avec les anciens nombres quantiques  $n_1, n_2, l_1, l_2, S, L, M_L, M_S$ . Ces nouveaux multiplets sont des séries de raies qui apparaissent lors du mixage des configurations appartenant aux états atomiques de même valence (Intrashell state). Une classification de ces états doublement excités en multiplets permet de mettre en évidence un aspect important des corrélations électroniques: dans le multiplet  $[4,0]$  (figure 3) les spectres de raies sont identiques aux spectres de rotation des molécules linéaires triatomiques  $XYX$ ; mais le spectre du multiplet  $[4,0]$  devient de moins en moins semblable au spectre de rotation des molécules linéaires triatomiques  $XYX$  lorsque  $Z$  augmente [38,62]. Ces multiplets ont reçu le nom de supermultiplets. C'est pour définir, décrire et interpréter ces supermultiplets que les nombres quantiques  $K, T$ , et  $A$  ont été introduits [27]. Ainsi dans un canal donné, correspondent des supermultiplets définis par les nombres quantiques  $N, (K, T)A, L, S$ , et  $\Pi$ ,

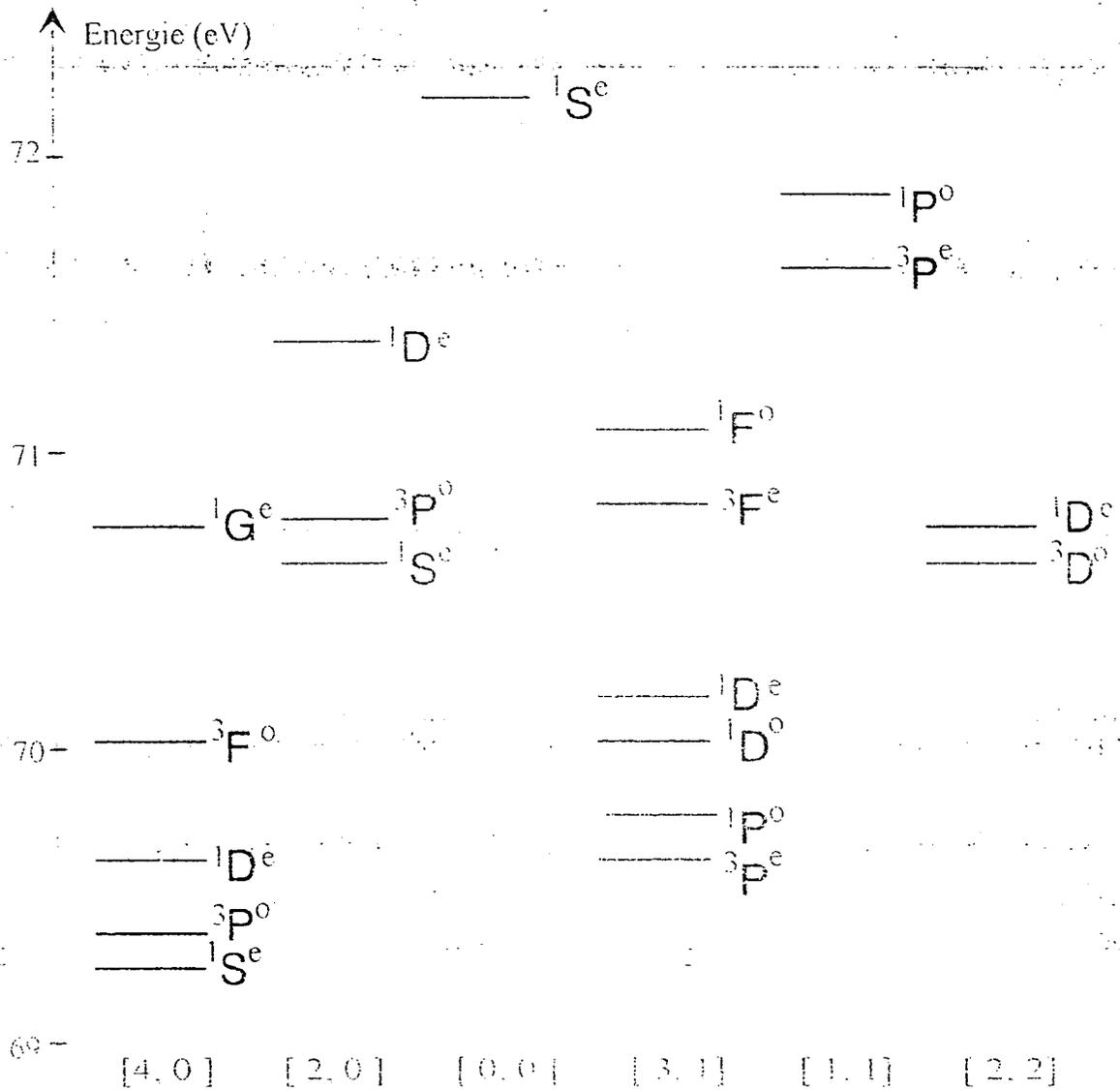


Figure 3. Classification suivant les multiplets  $[P, T]$  des états doublement excités de l'atome d'hélium pour les deux électrons de même nombre quantique de valence  $n = 3$  (d'après la référence [38]).

où

$n$  est le nombre quantique des électrons de valence.

$N$  définit la limite de dissociation des canaux.

$\Pi$  est la parité.

$(K, T)^A$  définit un groupe de nombres quantiques de corrélation.

Les nombres quantiques  $A = \pm 1, 0$  décrivent les corrélations radiales. L'existence des supermultiplets n'est possible que si  $A = \pm 1$

Pour  $A = +1$  : translation (étirement) symétrique par rapport au noyau.

Pour  $A = -1$  : translation (étirement) antisymétrique par rapport au noyau.

Pour  $A = 0$ , il n'y a pas de supermultiplets. Ce cas est identique à l'excitation d'un seul électron.

Les régions internes ( $R$  petit) sont décrites par les nombres quantiques  $A$ .

Les nombres quantiques  $K$  et  $T$  décrivent les corrélations angulaires. Les canaux possédant les mêmes  $(K, T)^{\pm}$  avec différentes valeurs de  $L$  décrivent des structures de rotation. Dans le cas où les valeurs de  $L$  sont identiques tandis que  $S$  et  $\Pi$  sont différents, il y a une dégénérescence approchée des énergies propres.

Les régions asymptotiques ( $R$  grand) sont décrites par  $K$  et  $T$ . Le nombre quantique  $T$  décrit de façon approximative l'orientation relative entre les orbitales des deux électrons. Si les deux électrons sont dans le même plan, on aura  $T = 0$ .

L'introduction par Macek [ 55 ] de l'approximation adiabatique en coordonnées hypersphériques a permis de calculer de façon précise les énergies des états doublement excités dans l'hélium et les ions héliumoïdes multichargés.

Ces calculs concernent les énergies des états doublement excités  $nS n'S$  des systèmes héliumoïdes [ 50 ] et des calculs sur la dépendance de l'énergie et des fonctions d'onde de la charge nucléaire  $Z$  dans les ions héliumoïdes doublement excités [ 52 ]. Les calculs ont été effectués par I. K. Dmitrieva et G. I. Plindov.

D'autres calculs sur la base de la méthode des coordonnées hypersphériques [ 37 - 40 ] ont permis d'étudier les corrélations électroniques , de classer les supermultiplets, et d'obtenir les énergies des états doublement excités dans les systèmes héliumôides .

#### I.4. Théorie variationnelle des perturbations dépendant du temps

Dans la théorie variationnelle des perturbations dépendantes du temps en anglais : a time dependent variation - perturbation theory ( T D V P T ), on

considère l'évolution en fonction du temps de la fonction d'onde  $\Psi$  du système atomique initialement à l'état fondamental correspondant à l'hamiltonien  $H^0$  qui peut s'écrire sous la forme suivante: [ 12 , 13 ]:

$$H^0(r, t) = G(r) \exp(-i\omega t) + G^*(r) \exp(i\omega t) \quad (I-26)$$

Dans cette expression

$\omega$  est fréquence de la fonction de perturbation

$G(r)$  est la partie de la perturbation spatiale tenant compte de la structure symétrique des perturbations et opérant simultanément aussi bien sur les coordonnées radiales que sur les coordonnées angulaires des deux électrons .

$r$  représente les coordonnées  $r_1$  et  $r_2$  des deux électrons .

la fonction  $G(r)$  admet la forme générale :

$$G(r) = \lambda \cdot [ f(r_1, r_2) \cdot F(\Omega_1, \Omega_2) + f(r_2, r_1) \cdot F(\Omega_2, \Omega_1) ] \quad (I-27)$$

où

$\lambda$  est un paramètre décrivant l'importance des perturbations

$f(r_1, r_2)$  et  $f(r_2, r_1)$  sont des opérateurs à deux particules agissant sur les fonctions radiales des deux électrons .Chacun d'eux peut être mis sous la forme

d'un produit de deux opérateurs agissant chacun sur une coordonnée de l'un des électrons :

$$f(r_1, r_2) = h(r_1) \cdot h'(r_2) \quad (I-28)$$

La partie angulaire de  $G(r)$  est représentée par l'opérateur  $F(\Omega_1, \Omega_2)$  qui s'écrit sous la forme :

$$F(\Omega_1, \Omega_2) = Y_{10}(1) \cdot Y_{1'0}(2) \quad (I-29)$$

où  $Y_{lm}$  est une harmonique sphérique

L'action de ces deux opérateurs se traduit par une double excitation correspondant aux états excités de moments angulaires orbitaux  $l$  et  $l'$  des électrons 1 et 2 .

L'évolution en fonction du temps de la fonction d'onde totale perturbée  $\phi$  en présence d'une perturbation périodique , s'écrit au premier ordre de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \phi = N [ & \Psi + \delta \Psi^- \exp(-i \omega t) \\ & + \delta \Psi^+ \exp(i \omega t) ] \exp(i E_0 t) \end{aligned} \quad (I-30)$$

où

$N$  est constante de normalisation que l'on peut déterminer au second ordre .

$\Psi$  est la fonction d'onde totale non perturbée de l'état fondamental et d'énergie  $E_0$ .

$\delta \Psi^\pm$  est la perturbation sur la fonction d'onde au premier ordre

La partie angulaire de la fonction  $\delta \Psi^\pm$  est proportionnelle à  $G \Psi$  et la partie radiale peut s'écrire sous la forme :

$$\delta \Psi^\pm = \sum C^\pm \eta_j(1, 2) \quad (I-32)$$

où

$\eta_j(1, 2)$  sont des fonctions de bases tenant compte des corrélations radiales.

Les coefficients inconnus  $C^\pm$  sont déterminés par la condition d'optimisation:

$$\partial J(\phi) / \partial C^\pm = 0 \quad (I-33)$$

où

$J(\phi)$  est une valeur moyenne définie par :

$$J(\phi) = 1/T \int \langle \phi | H_0 + H' - i \partial / \partial t | \phi \rangle dt$$

Dans cette équation  $T$  est la période du champ externe.

Sur la base de cette méthode D. Ray et P. K. Mukherjee ont calculé les énergies des états doublement excités  $^1 S^e$ ,  $^1 D^e$  et  $^1 G^e$  de l'hélium et des ions  $Li^+$ ,  $Be^{2+}$  et  $B^{3+}$  [12]

Avant de terminer cette revue des méthodes théoriques il est utile de mentionner qu'il existe plusieurs autres méthodes parmi lesquelles on peut citer les études faites par F. Arias de Saavedra et al [ 53 ] sur le comportement des densités de charge d'un électron et de la densité de charge interélectronique dans les états S doublement excités .Ces études nous serviront plus tard dans la discussion des résultats que nous avons obtenus.

## C H A P I T R E II

### ETUDE DE LA DYNAMIQUE DES CORRELATIONS ELECTRONIQUES DANS LES ETATS $nl^2$ ( $n \leq 4$ et $l \leq 3$ ) DE L'HELIUM ET DES SYSTEMES HELIUMOIDES

#### II . 1 CALCULS DES ELEMENTS MATRICIELS ET DE L'ENERGIE TOTALE DES SYSTEMES HELIUMOIDES

##### II .1.1. Formes des fonctions d'onde corrélées

##### II .1.1.1 Forme de la fonction d'onde corrélée à l'état fondamental

L'étude de la forme de la fonction d'onde corrélée de l'état fondamental dans le présent travail est basé sur la méthode de Hylleraas [47 , 54 ] . Pour l'obtention de cette fonction d'onde, comme hamiltonien de la série isoélectronique de l'hélium à l'approximation L S , nous utilisons l'expression suivante:

$$H = - \frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Z e^2}{|r_1|} - \frac{Z e^2}{|r_2|} + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \quad (\text{II -1})$$

où Z est la charge du noyau

Dans l'expression de l'hamiltonien , on a négligé tous les effets magnétiques et relativistes , de même que le mouvement du noyau . S'il n'y avait pas d'interaction entre les électrons , pour l'hamiltonien d'ordre zéro, on peut déterminer analytiquement la fonction d'onde de l'état fondamental  $\phi (r_1 , r_2 )$

de l'hélium et de sa série isoélectroniques . Cette fonction d'onde a la forme suivante :

$$\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \exp \left[ - Z / r_0 (r_1 + r_2) \right] \quad (\text{II} - 2)$$

où  $r_0$  est le rayon de Bohr .

$$r_1 = |\mathbf{r}_1| \quad \text{et} \quad r_2 = |\mathbf{r}_2|$$

Mais en tenant compte de l'interaction électron-électron le calcul des valeurs propres de l'hamiltonien total, revient, en utilisant les fonctions  $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , au calcul au premier ordre de la théorie des perturbations de l'interaction électron - électron . Ce calcul permet d'obtenir une certaine estimation de l'énergie de liaison . Cette estimation peut être améliorée si on tient compte de l'effet d'écran entre les électrons . Pour résoudre ce problème , on remplace dans l'expression de la fonction d'onde  $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  de l'hamiltonien d'ordre zéro , la charge  $Z$  par la charge nucléaire effective  $Z' = Z / \alpha$  qui tient compte de l'effet d'écran ,  $\alpha$  étant un paramètre variationnel . On obtient ainsi une fonction d'onde

$\phi'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  définie par l'expression suivante :

$$\phi'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \exp \left[ - (Z / (r_0 \alpha)) \times (r_1 + r_2) \right] \quad (\text{II} - 3)$$

On peut encore améliorer l'estimation de l'énergie de liaison des électrons grâce à la méthode de Hylleraas [ 47 , 54 ] . Dans cette méthode les fonctions de base

$\Phi (r_1, r_2)$  de Hylleraas sont obtenues à partir des fonctions  $\phi^c (r_1, r_2)$  de la manière suivante :

$$\Phi (r_1, r_2) = (r_1 + r_2)^j (r_1 - r_2)^k |r_1 - r_2|^m \times \phi^c (r_1, r_2) \quad (\text{II} - 4)$$

où

$j$  et  $k$  sont des paramètres qui tiennent compte respectivement de la proximité et de l'éloignement des deux électrons du noyau .

$m$  est le paramètre tenant compte de la distance entre les deux électrons

avec  $(j, k, m > 0)$

Les fonctions de base de Hylleraas  $\Phi (r_1, r_2)$  ne sont pas orthogonales entre elles . En faisant varier les paramètres  $j, k, m$ , ainsi que le paramètre variationnel  $\alpha$ , on arrive à obtenir une bonne estimation de l'énergie de liaison tout en traduisant mieux l'effet de la corrélation électronique:

Pour le paramètre  $k$ , seules les valeurs paires sont permises, étant donné la symétrie spatiale de la fonction d'onde à l'état fondamental .

Les fonctions de base pour lesquelles  $m > 0$  permettent d'apprécier le degré de répulsion entre les électrons.

### II.1.1.2 Formes des fonctions d'onde corrélées des états $2p^2, 3d^2$ et $4f^2$

Les fonctions d'ondes  $\Phi_{jkm} (r_1, r_2)$  des états singulets doublement excités  $2p^2, 3d^2$  et  $4f^2$  que nous utilisons ici sont des fonctions d'onde de type

Hylleraas, obtenues à partir d'une généralisation de la fonction d'onde de Hylleraas de l'état fondamental des systèmes atomiques à deux électrons.

Ces fonctions d'ondes peuvent se mettre sous la forme générale :

$$\Phi_{j k m} (r_1, r_2) = (2 r_1 2 r_2)^{n-1} (r_1 + r_2)^j \times (r_1 - r_2)^k \\ \times |r_1 - r_2|^m \times \exp [-\lambda (r_1 + r_2)] \quad (\text{II} - 5)$$

où  $n$  est le nombre quantique principal

les valeurs 2, 3 et 4 de  $n$  correspondent respectivement aux états  $2p^2$ ,  $3d^2$  et  $4f^2$

$$\lambda = Z / (n r_0 \alpha) \quad (\text{II} - 6)$$

$r_0$  est le rayon de Bohr

$\alpha$  est le paramètre variationnel

$Z$  est la charge du noyau

Les paramètres  $j$ ,  $k$ ,  $m$  sont les mêmes que ceux définis dans la fonction d'onde de l'état fondamental

### II. 1.2. La fonction d'onde totale du système atomique à deux électrons

Par la méthode de Hylleraas la fonction d'onde totale  $\psi (r_1, r_2)$  du système atomique à deux électrons dans une base de dimension  $D$  à l'état fondamental comme dans les états singulets doublement excités  $2p^2$ ,  $3d^2$  et  $4f^2$  est une combinaison linéaire des fonctions de base  $\Phi_{j k m} (r_1, r_2)$  et elle s'écrit de la manière suivante :

$$\psi (r_1, r_2) = \sum_{j, k, m} a_{j k m} \Phi_{j k m} (r_1, r_2) \quad (\text{II} - 7)$$

où  $a_{j k m}$  sont des coefficients à déterminer

Les fonctions de base  $\Phi_{j k m} ( r_1, r_2 )$  décrivant aussi bien l'état fondamental que les états singulets doublement excités peuvent se mettre sous la forme générale suivante :

$$\Phi_{j k m} ( r_1, r_2 ) = ( 2 r_1 2 r_2 )^{n-1} ( r_1 + r_2 )^j \times ( r_1 - r_2 )^k \\ \times | r_1 - r_2 |^m \times \exp [ -\lambda ( r_1 + r_2 ) ] \quad ( \text{II} - 8 )$$

Pour l'obtention des coefficients  $a_{j k m}$  il faut résoudre l'équation de Schrödinger dans une base non orthogonale. Cette résolution conduit à l'équation générale aux valeurs propres suivante :

$$\sum_{v, v'} ( H_{J K M} - E N_{J K M} ) a_{j k m} = 0 \quad ( \text{II} - 9 )$$

où

$v$  et  $v'$  constituent l'ensemble des paramètres  $( j, k, m )$  et  $( j', k', m' )$

$J = j + j'$  ;  $K = k + k'$  ;  $M = m + m'$

$N_{J K M}$  sont des éléments matriciels de la constante de normalisation  $N$

$H_{J K M}$  sont des éléments matriciels de l'hamiltonien total  $H$

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

Les calculs des expressions des éléments matriciels  $N_{J K M}$  et  $H_{J K M}$  permettent la résolution de l'équation précédente et l'obtention de la valeur propre  $E$  de l'énergie du système atomique à deux électrons .

### II . 1.3. Le calcul des éléments matriciels

#### II .1.3.1 Definition des opérateurs d'énergie cinétique , d'énergie d'interaction électron-noyau et d'énergie d'interaction électron -électron

On peut décomposer l'hamiltonien  $H$  en trois termes permettant de séparer l'énergie cinétique , l'énergie d'interaction électron-noyau et l'énergie de la corrélation entre les électrons:

$$H = T + C + W \quad (\text{II} - 10)$$

dans cette expression

$$T = - \frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) \quad (\text{II} - 11)$$

est l'opérateur de l'énergie cinétique des électrons,

$$C = - Z e^2 / r_1 - Z e^2 / r_2 \quad (\text{II} - 12)$$

est l'opérateur de l'énergie d'interaction électron-noyau

et

$$W = e^2 / |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \quad (\text{II} - 13)$$

est l'opérateur de l'énergie d'interaction entre les 2 électrons

### II.1.3.2. Les éléments matriciels de la constante de normalisation

Les éléments matriciels  $N_{J K M}$  de la constante de normalisation sont définis par l'expression suivante:

$$\begin{aligned}
 N_{J K M} &= \langle \Phi_{j k m} \mid \Phi_{j' k' m'} \rangle \\
 &= \int d^3 r_1 d^3 r_2 \Phi_{j k m} (r_1, r_2) \times \Phi_{j' k' m'} (r_1, r_2) \\
 &= \int d^3 r_1 d^3 r_2 (2 r_1 2 r_2)^{2n-2} (r_1 + r_2)^{j+j'} \times (r_1 - r_2)^{k+k'} \\
 &\quad \times |r_1 - r_2|^{m+m'} \times \exp[-2 \lambda (r_1 + r_2)] \quad (\text{II} - 14)
 \end{aligned}$$

### II.1.3.3 Les éléments matriciels de l'opérateur de l'énergie cinétique des deux électrons

Les éléments matriciels  $T_{j k m j' k' m'}$  de l'énergie cinétique sont définis par :

$$\begin{aligned}
 T_{j k m j' k' m'} &= \langle \Phi_{j k m} \mid T \mid \Phi_{j' k' m'} \rangle \\
 &= (h^2 / 2 m) T'_{j k m j' k' m'} \quad (\text{II} - 15)
 \end{aligned}$$

où

$$T'_{j k m j' k' m'} = \langle \Phi_{j k m} \mid -(\Delta_1 + \Delta_2) \mid \Phi_{j' k' m'} \rangle \quad (\text{II} - 16)$$

$$\begin{aligned}
T_{j k m j' k' m'}^2 &= - \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 (2 r_1 2 r_2)^{n-1} (r_1 + r_2)^j \\
&\times (r_1 - r_2)^k \times |r_1 - r_2|^m \\
&\times \exp[-\lambda (r_1 + r_2)] \times (\Delta_1 + \Delta_2) \\
&\times (2 r_1 2 r_2)^{n-1} (r_1 + r_2)^{j'} \times (r_1 - r_2)^{k'} \\
&\times |r_1 - r_2|^{m'} \times \exp[-\lambda (r_1 + r_2)]
\end{aligned}$$

On peut écrire  $T_{j k m j' k' m'}^2$  sous la forme générale suivante :

$$T_{j k m j' k' m'}^2 = T_{j k m j' k' m'}^2 (1s^2) + T_{j k m j' k' m'}^2 (n) \quad (\text{II - 17})$$

où

$$\begin{aligned}
T_{j k m j' k' m'}^2 (1s^2) &= - \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 (r_1 + r_2)^j \times (r_1 - r_2)^k \\
&\times |r_1 - r_2|^m \times (2 r_1 2 r_2)^{2n-2} \\
&\times (\Delta_1 + \Delta_2) (r_1 + r_2)^{j'} \\
&\times (r_1 - r_2)^{k'} \times |r_1 - r_2|^{m'} \quad (\text{II - 18})
\end{aligned}$$

$$T_{j k m j' k' m'}^2 (n) = - \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 (r_1 + r_2)^{j+j'} \times (r_1 - r_2)^{k+k'}$$

$$\times | \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 |^{m+m'} \times (2 r_1 2 r_2)^{n-1} \times (\Delta_1 + \Delta_2) (2 r_1 2 r_2)^{n-1}$$

$$(II-19)$$

#### II .1.3.4. Les éléments matriciels de l'opérateur de l'énergie d'interaction entre le noyau et les 2 électrons

Les éléments matriciels  $C_{JKM}$  de l'opérateur de l'énergie d'interaction entre le noyau et les deux électrons sont définis par :

$$C_{JKM} = \langle \Phi_{jkm} | C | \Phi_{j'k'm'} \rangle = -Z e^2 C'_{JKM} \quad (II-20)$$

où

$$C'_{JKM} = \langle \Phi_{jkm} | (1/r_1 + 1/r_2) | \Phi_{j'k'm'} \rangle$$

$$C'_{JKM} = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \Phi_{jkm} (r_1, r_2) (1/r_1 + 1/r_2)$$

$$\times \Phi_{j'k'm'} (r_1, r_2) \quad (II-21)$$

$$C'_{JKM} = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 (2 r_1 2 r_2)^{2n-2} (1/r_1 + 1/r_2)$$

$$\times (r_1 + r_2)^{j+j'} \times (r_1 - r_2)^{k+k'} \times | \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 |^{m+m'}$$

$$\times \exp [-2 \lambda (r_1 + r_2)] \quad (II-22)$$

### II.1.3.5. Les éléments matriciels de l'opérateur de l'énergie d'interaction entre les deux électrons

Les éléments matriciels  $W_{JKM}$  de l'opérateur de l'énergie d'interaction entre les deux électrons sont définis par :

$$W_{JKM} = \langle \Phi_{jkm} | W | \Phi_{j'k'm'} \rangle = e^2 W'_{JKM} \quad (\text{II-23})$$

où

$$W'_{JKM} = \langle \Phi_{jkm} | (1 / | \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 | ) | \Phi_{j'k'm'} \rangle$$

$$W'_{JKM} = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \Phi_{jkm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) (1 / | \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 | ) \cdot \\ \times \Phi_{j'k'm'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

$$W'_{JKM} = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 (2 r_1 2 r_2)^{2n-2} (1 / | \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 | ) \\ \times (r_1 + r_2)^{j+j'} \times (r_1 - r_2)^{k+k'} \times | \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 |^{m+m'} \\ \times \exp [ - 2 \lambda (r_1 + r_2) ] \quad (\text{II-24})$$

$$W'_{JKM} = N_{JK,M-1} \quad (\text{II-25})$$

Les détails des calculs sur toutes les expressions des éléments matriciels que nous venons de définir ainsi que les résultats des calculs, se trouvent à

### **l'Annexe 1 .**

Les éléments matriciels  $H_{J K M}$  de l'hamiltonien total du système atomique à deux électrons sont définis par :

$$H_{J K M} = \langle \Phi_{j k m} | H | \Phi_{j' k' m'} \rangle \quad (\text{II - 26})$$

On obtient les éléments matriciels de l'hamiltonien total comme la somme des trois éléments matriciels précédents :

$$H_{J K M} = T_{j k m j' k' m'} + C_{J K M} + W_{J K M} \quad (\text{II - 27})$$

A partir de plusieurs bases d'états électroniques  $(j, k, m)$  de dimension  $D$  variable avec le paramètre variationnel  $\alpha$ , on peut calculer les énergies  $E$  de l'état fondamental et des états doublement excités en se conformant au théorème de Hylleraas et de Undheim [54]. D'après ce théorème pour le calcul des valeurs propres de l'énergie on procède de la manière suivante :

Pour une dimension  $D$  bien déterminée de la base définie par les valeurs des paramètres  $(j, k, m)$ , on fait varier le paramètre  $\alpha$  jusqu'à l'obtention de la plus petite valeur propre de l'énergie définie par le minimum de la courbe

$E = f(\alpha, D)$  correspondant aux énergies des états  $1s^2 \ ^1S$ ,  $2p^2 \ ^1D$ ,  $3d^2 \ ^1G$  et  $4f^2 \ ^1I$  respectivement pour  $n = 1$ ,  $n = 2$ ,  $n = 3$  et  $n = 4$ . En outre il faut que la courbe  $E = f(\alpha, D)$  présente un plateau au fur et à mesure que la dimension  $D$  augmente : figure 4 [ 54 ]. Ces deux conditions réunies permettent d'obtenir la valeur propre  $E$  de l'hamiltonien qui se rapproche le plus de la valeur exacte.

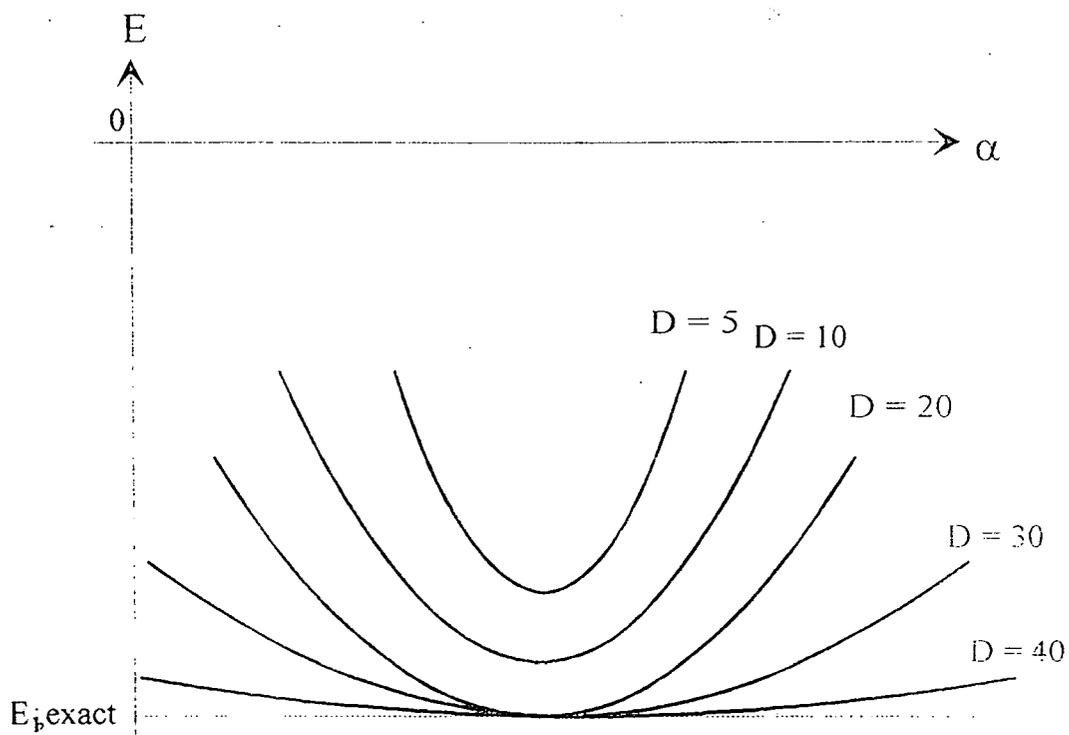


Figure 4. Courbes de l'énergie totale  $E$  en fonction du paramètre variationnel  $\alpha$  pour les dimensions  $D$  d'un système atomique à deux électrons. (d'après la référence [54])

## II.2.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

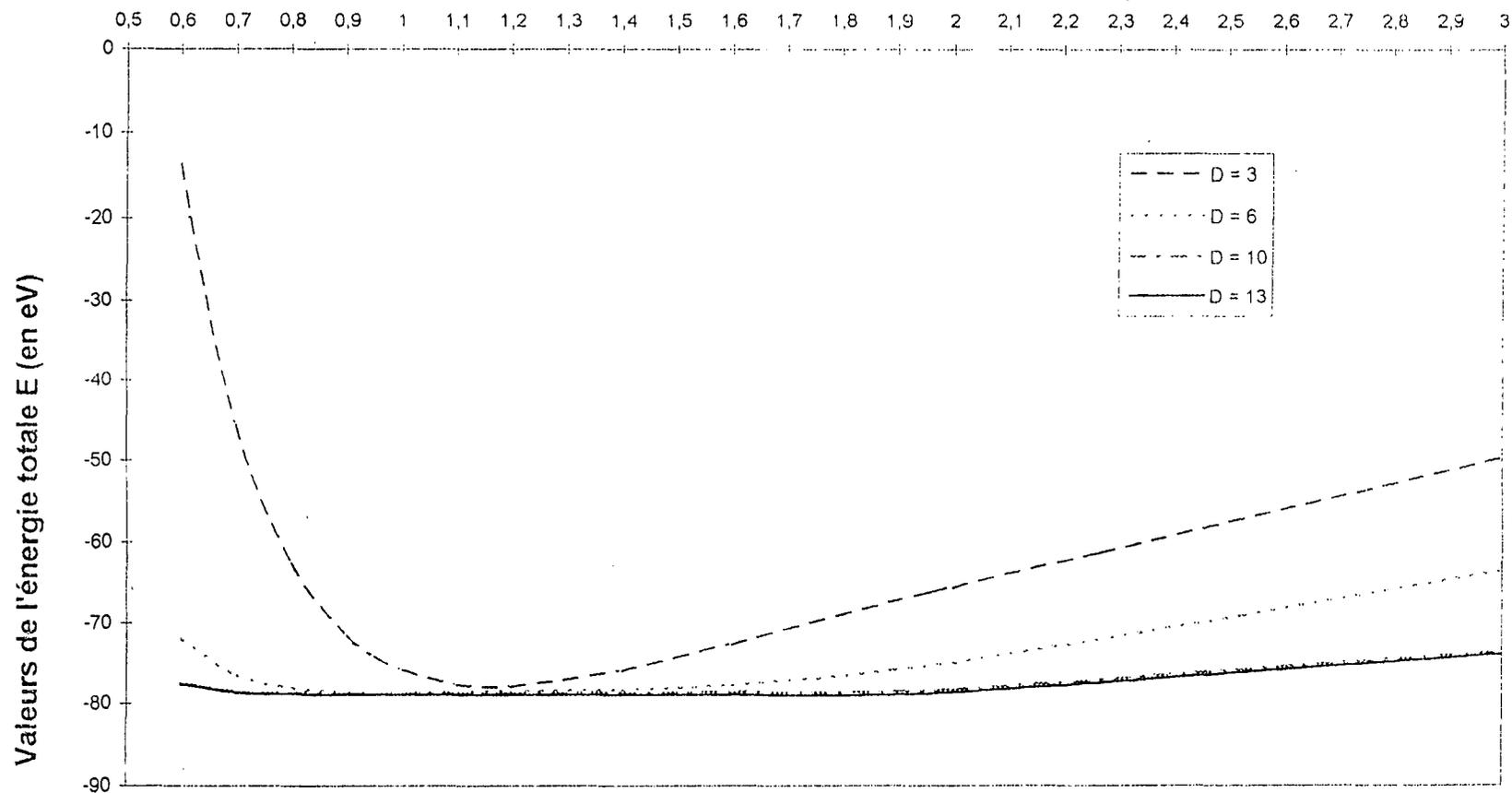
Nous présentons dans cette partie les résultats de notre étude sur l'état fondamental  $1s^2 \ ^1S$  et les états singulets doublement excités  $2p^2 \ ^1D$ ,  $3d^2 \ ^1G$  et  $4f^2 \ ^1I$  de l'hélium et des ions héliumoïdes  $Li^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $C^{4+}$ ,  $N^{5+}$ ,  $O^{6+}$ ,  $F^{7+}$ ,  $Ne^{8+}$ ,  $Na^{9+}$  et  $Mg^{10+}$ .

Les calculs effectués dans ce travail ont été faits sur la base d'un programme déjà élaboré par Schmid et ses collaborateurs [ 47 ]. Dans nos calculs nous avons fait varier la dimension  $D$  des fonctions de base de 3 à 13. Cette dimension est définie par les valeurs des paramètres  $(j, k, m)$  satisfaisants à la condition  $j + k + m \leq 3$ . La valeur minimale de l'énergie pour laquelle  $E = f(\alpha)$  présente un plateau (voir figure 4) correspond à la dimension  $D=13$  où la valeur de l'énergie est stabilisée.

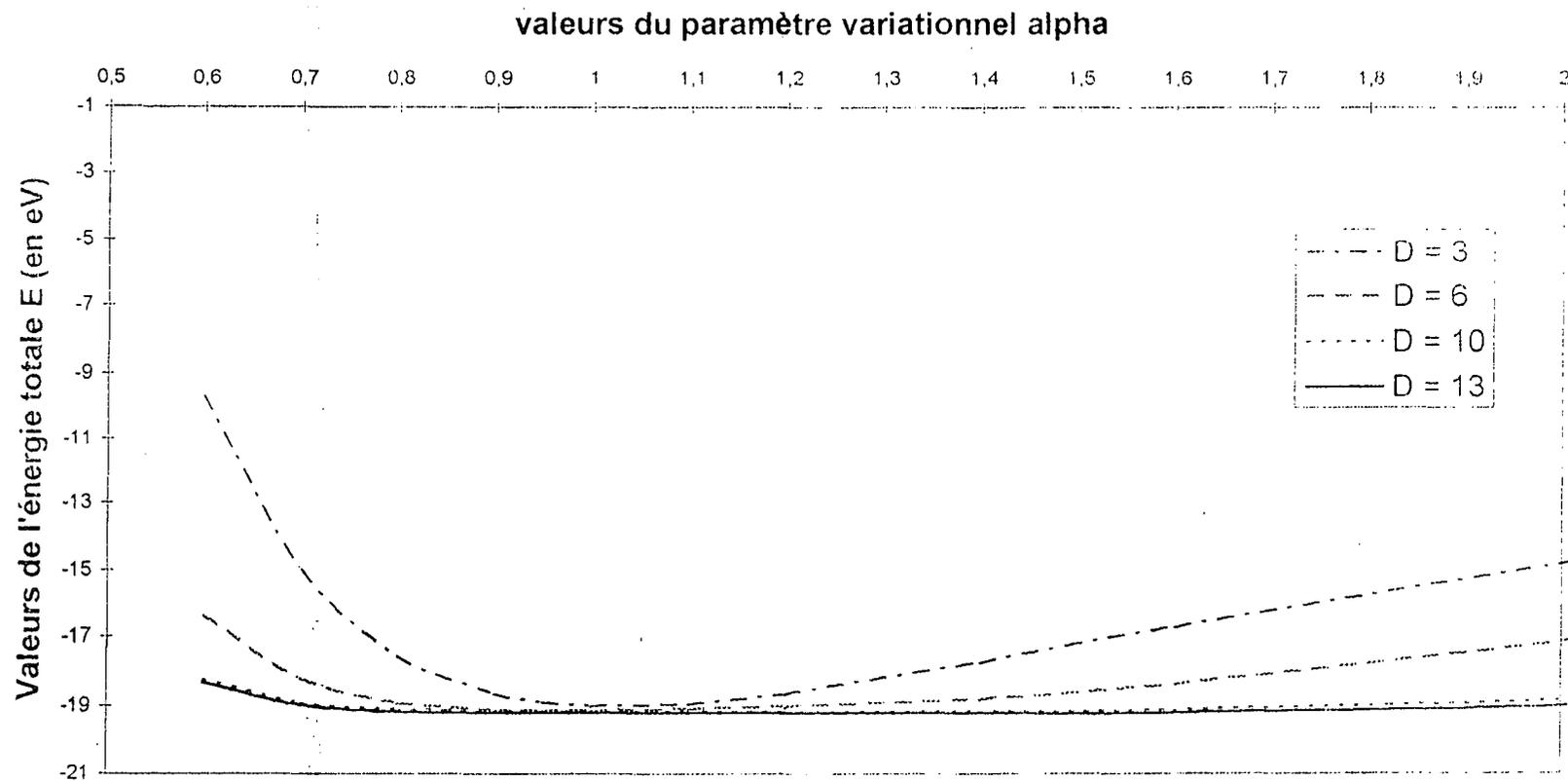
Les figures 5, 6, 7 et 8 montrent les courbes  $E = f(\alpha)$  pour l'état fondamental  $1s^2 \ ^1S$  et les états singulets  $2p^2 \ ^1D$ ,  $3d^2 \ ^1G$ ,  $4f^2 \ ^1I$  de He. Nous remarquons que pour chacun de ces états les courbes présentent un plateau lorsque  $D=13$ . Dans certains cas on remarque que les courbes pour lesquelles  $D=10$  et  $D=13$  sont pratiquement confondues. Ces résultats sont aussi valables pour les ions héliumoïdes étudiés. La valeur minimale de l'énergie atteinte est donc très proche de la valeur exacte conformément au théorème de Hylleraas et de Udheim [ 54 ].

Les figures 9, 10, et 11 montrent les courbes de variation de l'énergie cinétique  $\langle T \rangle$ , de l'énergie d'interaction électron-noyau  $\langle C \rangle$  et de l'énergie d'interaction électron-électron  $\langle W \rangle$  des états  $1s^2 \ ^1S$ ,  $2p^2 \ ^1D$ ,  $3d^2 \ ^1G$ ,  $4f^2 \ ^1I$  en fonction de la charge nucléaire  $Z$ .

### Valeurs du paramètre variationnel alpha



**figure 5** .Les courbes  $E = f(\alpha)$  de l'énergie totale  $E$  en fonction du paramètre variationnel  $\alpha$  pour les dimensions  $D = 3, 6, 10$  et  $13$  de l'état  $1s^2$  de l'hélium



**Figure 6:** Les courbes de  $E = f(\alpha)$  de l'énergie totale  $E$  en fonction du paramètre variationnel  $\alpha$  pour les dimensions  $D = 3, 6, 10$  et  $13$  de l'état  $2p^2$  de l'hélium

Paramètre variationnel alpha

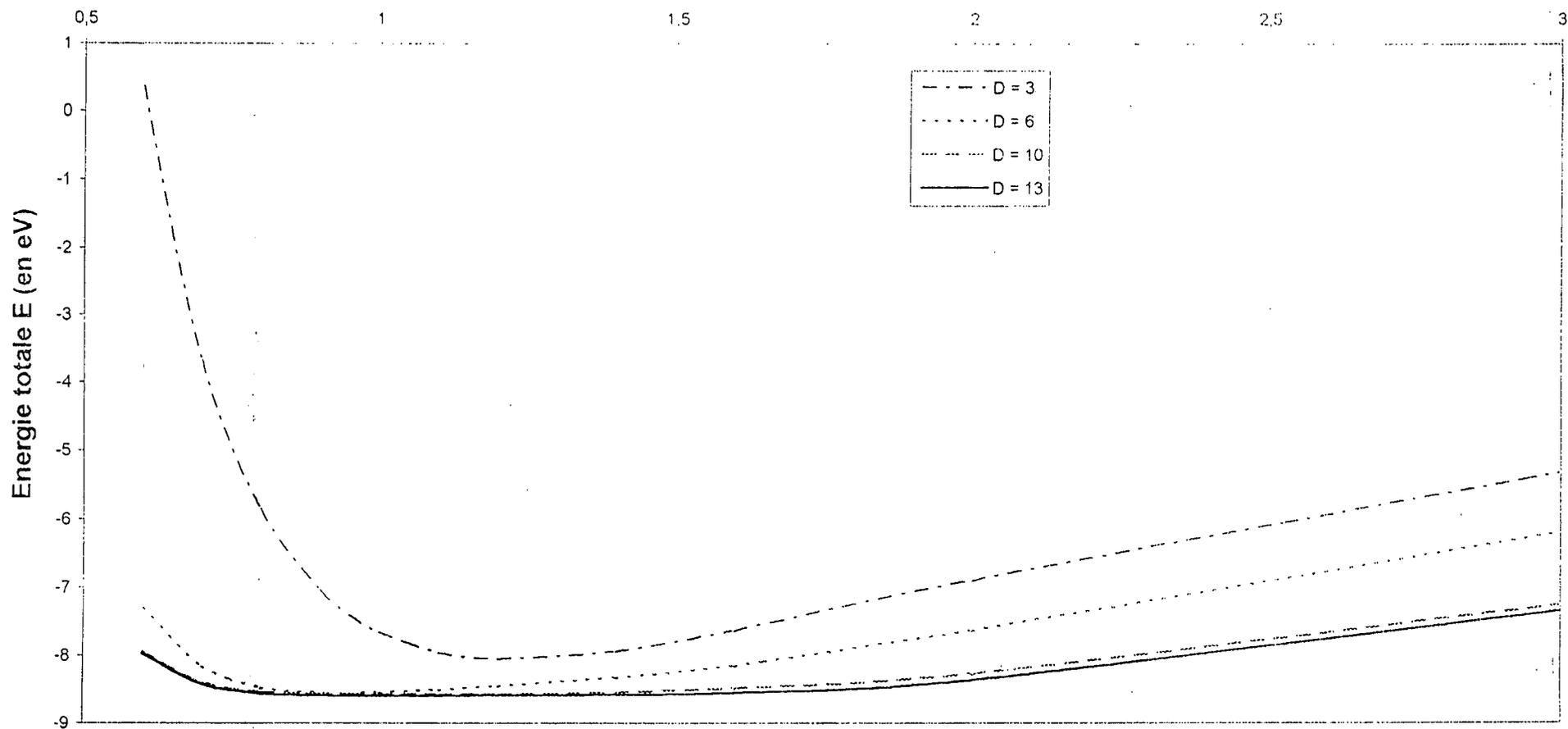
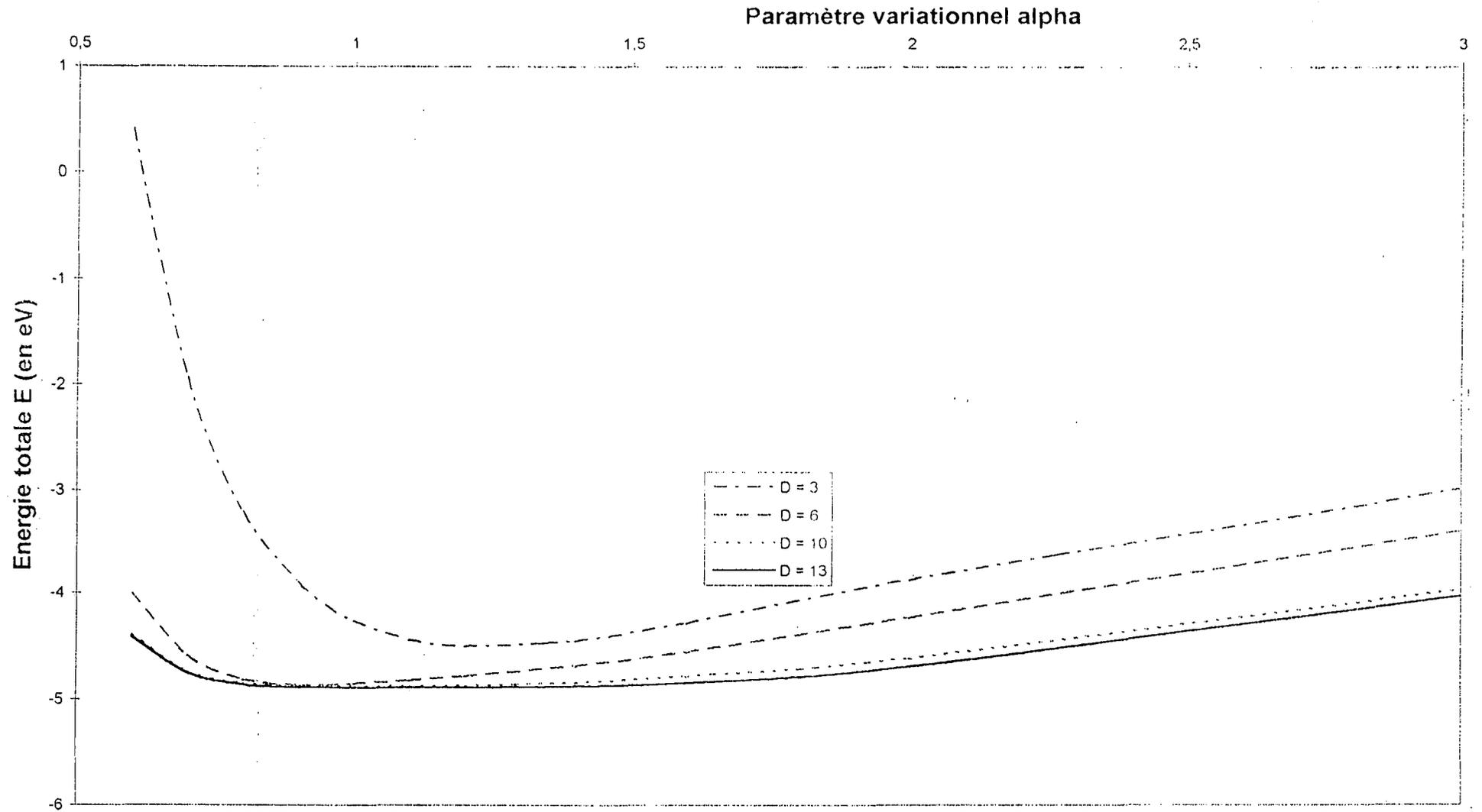
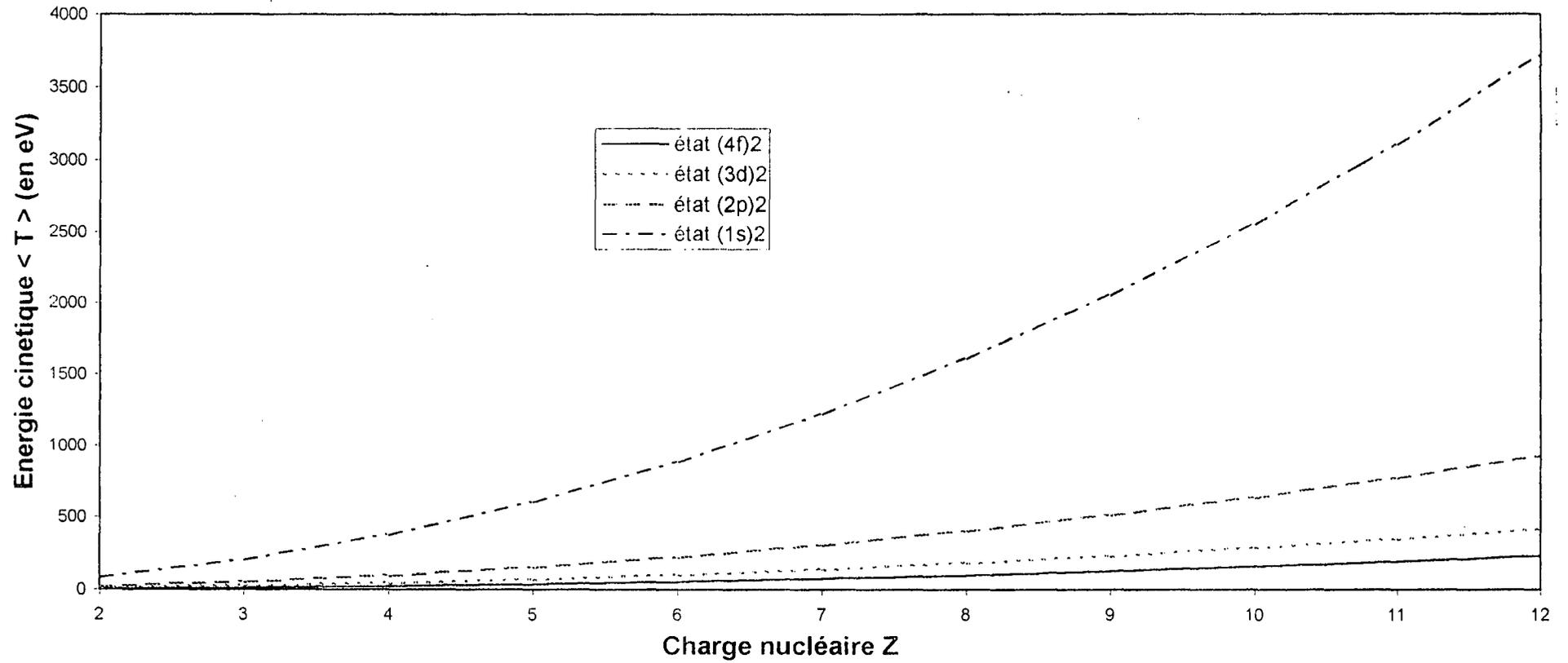


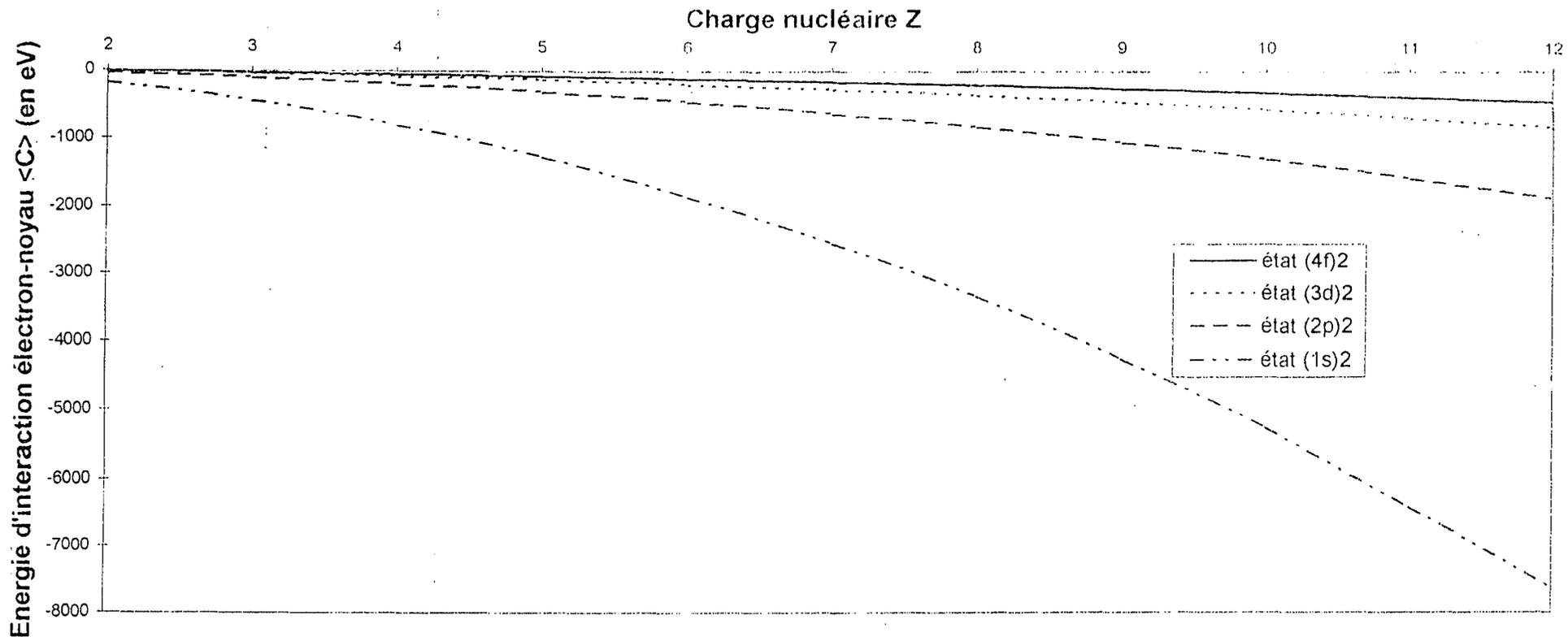
Figure 7 . Les courbes de l'énergie totale E en fonction du paramètre variationnel alpha pour les dimensions  $D = 3, 6, 10$  et  $13$  de l'état  $(3d)^2$  de l'hélium



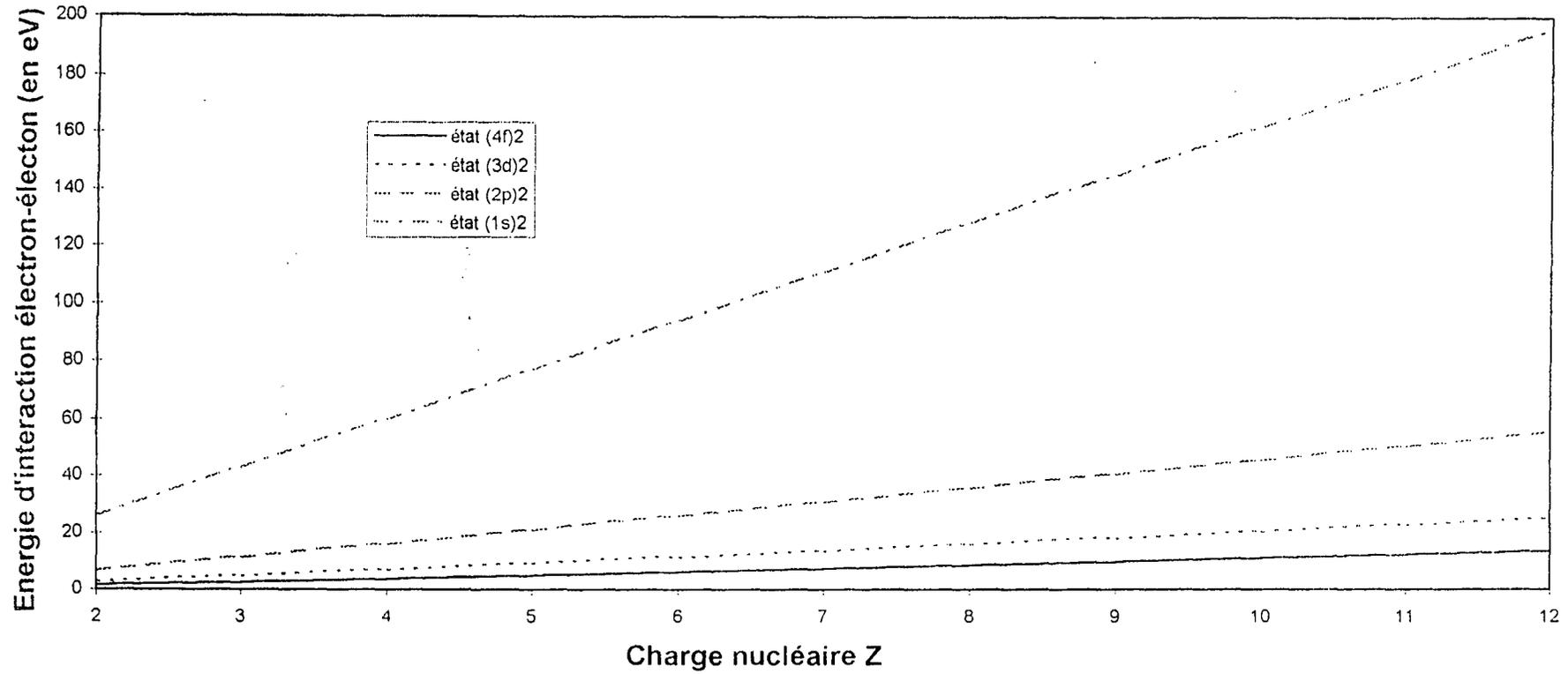
**Figure 8** . Les courbes de  $E = f(\alpha)$  de l'énergie totale  $E$  en fonction du paramètre variationnel  $\alpha$  pour les dimensions  $D=3,6,10$  et  $13$  de l'état  $4f^2$  de l'hélium



**Figure 9** .Les courbes de l'énergie cinétique  $\langle T \rangle$  en fonction de la charge nucléaire Z



**Figure 10 .** Les courbes de l'énergie d'interaction électron-noyau  $\langle C \rangle$  en fonction de la charge nucléaire  $Z$



**Figure 11 . Les courbes de l'énergie d'interaction électron-électron  $\langle W \rangle$  en fonction de la charge nucléaire Z**

La figure 9 montre une augmentation de l'énergie cinétique  $\langle T \rangle$  avec la charge  $Z$  du noyau et une diminution de cette énergie lorsqu'on va vers les états de plus en plus excités. Ceci est conforme à la formule qui définit l'énergie cinétique, puisque la distance  $r$  entre l'électron et le noyau augmente avec  $Z$  et  $n$ .

La figure 10 montre une diminution de l'énergie d'interaction électron - noyau  $\langle C \rangle$  lorsque  $Z$  augmente pour un état atomique donné et une augmentation de cette énergie pour un système atomique donné lorsque l'on va vers les états de plus en plus excités. Ces résultats sont conformes à la formule donnant cette énergie et sont en bon accord avec un aspect des corrélations électroniques mis en évidence par Arias de Saavedra et al [ 53 ] : les corrélations électroniques diminuent la probabilité des électrons de se trouver près du noyau dans les états excités.

La figure 11 montre une augmentation de l'énergie d'interaction électron-électron  $\langle W \rangle$  avec  $Z$  pour un état atomique donné et une diminution de cette énergie pour chaque système atomique lorsque l'on va vers les états de plus en plus excités ; ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus par Arias De Saavedra et al [ 53 ] .

Nous présentons dans les tableaux 1, 2, 3, 4, les résultats de nos calculs pour les différents états excités, ainsi que pour l'état fondamental.

Pour les états  $1s^2 \ ^1S$ ,  $2p^2 \ ^1D$  et  $3d^2 \ ^1G$  de l'hélium, nous remarquons une excellente concordance entre nos valeurs et celles de Hicks and al et Moore [ 57,60 ] (valeurs expérimentales), Bhatia and al [ 58 ], Herrick and al [36] ; pour les systèmes atomiques  $Li^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $B^{3+}$  la concordance avec les résultats théoriques de D. Ray and al [ 12 ] et expérimentaux de Moore [ 60 ] est assez bonne.

**Tableau 1.** Etat  $1s^2 \ ^1S$ . Valeurs ( en eV ) de l' énergie cinétique  $\langle T \rangle$ , de l' énergie d'interaction électron-noyau  $\langle C \rangle$ , de l' énergie d'interaction électron-électron  $\langle W \rangle$ , de l' énergie totale E de l'hélium et des ions héliumoïdes de charge  $Z \leq 12$

	nos valeurs numériques				valeurs exp.[60 ]	Park and al[61]
	$\langle T \rangle$	$\langle C \rangle$	$\langle W \rangle$	E	E	E
He	79.0055	-183.7619	25.7414	-79.0148	-79.0	-78.6130
Li <sup>+</sup>	198.1022	-438.8697	42.6656	-198.1018	-196.8	
Be <sup>2+</sup>	371.5995	-802.8215	59.6232	-371.5987	-370.4	
B <sup>3+</sup>	599.5126	-1275.6254	76.5990	-599.5137	-598.4	
C <sup>4+</sup>	881.8501	-1857.2853	93.5851	-881.8500	-880.9	
N <sup>5+</sup>	1218.6064	-2547.7927	110.5771	-1218.6091		
O <sup>6+</sup>	1609.7940	-3347.1589	127.5731	-1609.7917		
F <sup>7+</sup>	2055.3994	-4255.3693	144.5715	-2055.3983		
Ne <sup>8+</sup>	2555.4320	-5272.4331	161.5718	-2555.4292		
Na <sup>9+</sup>	3109.9418	-6398.4008	178.5761	-3109.8828		
Mg <sup>10+</sup>	3718.7415	-7633.0827	195.5785	-3718.7625		

**Tableau 2 . Etat  $2p^2\ ^1D$  . Valeurs (en eV) de l' énergie cinétique  $\langle T \rangle$  ,de l' énergie d'interaction électron-noyau  $\langle C \rangle$  , de l' énergie d'interaction électron-électron  $\langle W \rangle$  , de l' énergie totale E de l'hélium et des ions héliumoïdes de charge  $Z \leq 12$ .**

	nos valeurs numériques				D . Ray and al [ 12 ]	Hicks and al [ 57 ]	Bathia and al [ 58 ]
	$\langle T \rangle$	$\langle C \rangle$	$\langle W \rangle$	E	E	E	E
He	19.1857	-44.9144	6.5426	-19.1859	-18.6781	-19.1135	-19.1026
Li <sup>+</sup>	48.3954	-107.9254	11.1346	-48.3954	-46.1327		
Be <sup>2+</sup>	91.1523	-198.1718	15.8672	-91.1522	-88.5697		
B <sup>3+</sup>	147.4867	-315.6455	20.6713	-147.4873	-144.5834		
C <sup>4+</sup>	217.4159	-460.3457	25.5163	-217.4134			
N <sup>5+</sup>	300.9364	-632.2593	30.3863	-300.9365			
O <sup>6+</sup>	398.0581	-831.3910	35.2730	-398.0597			
F <sup>7+</sup>	508.7855	-1057.7419	40.1713	-508.7851			
Ne <sup>8+</sup>	633.1135	-1311.3052	45.0779	-633.1138			
Na <sup>9+</sup>	771.0457	-1592.0830	49.9908	-771.0465			
Mg <sup>10+</sup>	922.5827	-1900.0747	54.9083	-922.5837			

**Tableau 3 . Etat  $3d^2 \ ^1G$  . Valeurs ( en eV) de l' énergie cinétique  $\langle T \rangle$ , de l' énergie d'interaction électron-noyau  $\langle C \rangle$  , de l' énergie d'interaction électron-électron  $\langle W \rangle$  , de l' énergie totale E de l'hélium et des ions héliumoïdes de charge  $Z \leq 12$**

	nos valeurs numériques				D. Ray and al [ 12 ]	Herrick and al [ 36 ]
	$\langle T \rangle$	$\langle C \rangle$	$\langle W \rangle$	E	E	E
He	8.5825	-19.9774	2.8107	-8.8541	-8.4798	-8.3546
Li <sup>+</sup>	21.5402	- 47.8417	4.7518	-21.5496	-19.8669	
Be <sup>2+</sup>	40.4984	-87.8028	6.8061	- 40.4983	-38.6692	
B <sup>3+</sup>	65.4575	-139.8477	8.9328	-65.4573	-63.4976	
C <sup>4+</sup>	96.4386	-203.9885	11.1091	-96.4406		
N <sup>5+</sup>	133.4553	-280.2318	13.3203	-133.4561		
O <sup>6+</sup>	176.5076	-368.5726	15.5566	-176.5083		
F <sup>7+</sup>	225.5998	- 469.0116	17.8115	-225.6002		
Ne <sup>8+</sup>	280.7332	-581.5475	20.0805	-280.7337		
Na <sup>9+</sup>	341.9087	-706.1796	22.3606	-341.9102		
Mg <sup>10+</sup>	409.1301	-842.9100	24.6493	-409.1305		

**Tableau 4 . Etat  $4f^2 \ ^1I$  . Valeurs (en eV) de l' énergies cinétique  $\langle T \rangle$ , de l' énergie d'interaction électron-noyau  $\langle C \rangle$ , de l' énergie d'interaction électron-électron  $\langle W \rangle$ , de l' énergie totales E de l'hélium et des ions héliumoïdes de charge  $Z \leq 12$**

	nos valeurs numériques			
	$\langle T \rangle$	$\langle C \rangle$	$\langle W \rangle$	E
He	4. 8867	- 11.3218	1. 5484	- 4. 8866
Li <sup>+</sup>	12. 2182	- 27. 0098	2. 5755	-12. 2160
Be <sup>2+</sup>	22. 8897	- 49. 4498	3. 6617	-22.8983
B <sup>3+</sup>	36. 9541	- 78. 7011	4. 7972	-36. 9497
C <sup>4+</sup>	54. 3769	-114.7259	5. 9693	-54. 3796
N <sup>5+</sup>	75. 1957	-157.5622	7. 1721	-75.1943
O <sup>6+</sup>	99. 3951	-207.1921	8. 3988	- 99.3981
F <sup>7+</sup>	126. 9939	-263.6331	9. 6452	-126.9939
Ne <sup>8+</sup>	157. 9827	-326.8741	10. 9075	-157.9838
Na <sup>9+</sup>	192. 3679	-396.9203	12. 1828	-192.3694
Mg <sup>10+</sup>	230. 1507	-473.7716	13. 4691	-230.1518

Les énergies des états singulets doublement excités  $2p^2 \ ^1D$ ,  $3d^2 \ ^1G$  et  $4f^2 \ ^1I$  de l'hélium et des systèmes héliumoïdes, entrent dans la classification des multiplets (séries de raies) pour les électrons de même valence  $n$ . Cette classification met en évidence un aspect important des corrélations électroniques à savoir : l'espacement des niveaux d'énergie des multiplets des états atomiques de même valence  $n$ , est identique à celui des spectres de rotation des molécules linéaires triatomiques  $XYX$  [37,38,62], figure 3.

En effet dans les états doublement excités de charge nucléaire  $Z$  faible où les interactions électron-électron sont du même ordre de grandeur que les interactions électron-noyau, et donc importantes, les deux électrons ont toujours une forte tendance à se trouver opposer l'un à l'autre de part et d'autre du noyau ( $\alpha = \Pi/4$  et  $\theta_{12} = \Pi$  : figure 2), [37,38,62]. Il en résulte une répartition linéaire de la densité de charge électronique identique à celle que l'on observe dans une molécule linéaire triatomique  $XYX$  [37,38,62]. Cette ressemblance disparaît au fur et à mesure que la charge nucléaire  $Z$  augmente [37,38,62] à cause du fait que les interactions électron-électron devenant de plus en plus négligeable devant les interaction électron-noyau, les deux électrons ont surtout tendance à se trouver du même côté du noyau.

Ces aspects des corrélations électroniques sont en bon accord avec les résultats que nous avons obtenus dans les tableaux 2,3,4. En effet ces tableaux montrent que l'énergie d'interaction électron-électron  $\langle W \rangle$  est du même ordre de grandeur que l'énergie d'interaction électron-noyau  $\langle C \rangle$  en valeur absolue pour l'hélium. Lorsque  $Z$  augmente on remarque que cette énergie  $\langle W \rangle$  devient de plus en plus négligeable devant l'énergie  $\langle C \rangle$  en valeur absolue.

## CONCLUSION

Dans le présent travail sur la base de la méthode de Hylleraas, nous avons étudié la dynamique des corrélations électroniques dans les états singulets  $nl^2$  de l'hélium et des ions héliumoïdes  $Li^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $C^{4+}$ ,  $N^{5+}$ ,  $O^{6+}$ ,  $F^{7+}$ ,  $Ne^{8+}$ ,  $Na^{9+}$  et  $Mg^{10+}$ . Dans ces études nous avons calculé les énergies cinétiques, les énergies d'interaction électron - électron, électron - noyau et les énergies totales de l'état fondamental  $1s^2\ ^1S$  et des états singulets doublement excités  $2p^2\ ^1D$ ,  $3d^2\ ^1G$  et  $4f^2\ ^1I$ . Les résultats que nous avons obtenus ont fait l'objet de comparaison avec des résultats théoriques et expérimentaux disponibles. Nous pouvons tirer de ces investigations les déductions suivantes:

1) Pour l'état fondamental et les états doublement excités les calculs numériques que nous avons effectués sur les énergies cinétiques, les énergies d'interaction électron-électron et électron -noyau ainsi que les énergies totales de l'hélium et des systèmes héliumoïdes étudiés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

2) Pour les calculs des énergies des états singulets doublement excités  $2p^2\ ^1D$ ,  $3d^2\ ^1G$ ,  $4f^2\ ^1I$ , nous avons utilisé pour la première fois à notre connaissance sur la base de la méthode de Hylleraas, un hamiltonien réel alors que la plupart des méthodes théoriques telles que la méthode de la rotation complexe ou la théorie variationnelle des perturbations dépendant du temps [ 12, 41, 56 ] utilise un hamiltonien complexe pour obtenir les mêmes résultats. En plus pour aboutir aux mêmes résultats que ceux obtenus par d'autres méthodes, nous avons utilisé des bases de faible dimension contenant treize (13) fonctions, au lieu de 332 comme c'est le cas quand on utilise la méthode de la rotation complexe.

3) Deux aspects importants des corrélations électroniques sur l'énergie d'interaction électron-électron ont été mis en évidence : l'énergie d'interaction électron-électron  $\langle W \rangle$  augmente avec la charge nucléaire  $Z$  pour un état atomique donné ; et diminue lorsque le nombre quantique principal  $n$  augmente pour chaque système atomique étudié .

4) Pour les états singulets doublement excités  $2p^2 \ ^1D, 3d^2 \ ^1G$  et  $4f^2 \ ^1I$  nous avons révélé un aspect important des corrélations électroniques : l'espacement des séries de raies (multiplets) qui apparaissent lors du mixage des configurations des états atomiques de même valence sont identiques aux spectres de rotation des molécules linéaires triatomiques pour de faibles valeurs de  $Z$ . Mais cet espacement devient de moins en moins identique à celui des spectres de rotation lorsque  $Z$  augmente .

5) En fin les résultats que nous avons obtenus sur base de la méthode de Hylleraas peuvent aider au déchiffrement des spectres des ions multichargés notamment ceux des systèmes héliumoides ( $Z \leq 12$ ) . Dans des travaux futurs il serait intéressant d'explorer une possible extension des études que nous venons de faire aux autres états doublement excités ( $nln'l'$ ) en utilisant des bases de dimension encore plus faible et des fonctions d'essai qui exigeraient éventuellement la combinaison de la méthode de Hylleraas à d'autres méthodes de calculs .

## ANNEXES

**Annexe 1 . Les détails des calculs de l'élément matriciel de la constante de normalisation de la fonction d'onde de l'état fondamental et les résultats des calculs des éléments matriciels des énergies de l'hélium et des ions héliumôides**

Nous mettons dans cet annexe les détails des calculs de l'élément matriciel de la constante de normalisation  $N_{JKM}$  de la fonction d'onde de l'état fondamental  $1s^2$ , les résultats des calculs des éléments matriciels des énergies et des constantes de normalisation des fonctions d'onde des états doublement excités  $2p^2$ ,  $3d^2$  et  $4f^2$ . Soit  $N_{JKM}$  l'élément matriciel de la constante de normalisation de l'état fondamental  $1s^2$  définie par

$$\begin{aligned}
 N_{JKM} &= \langle \Phi_{jkm} \mid \Phi_{j'k'm'} \rangle \\
 &= \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \Phi_{jkm} (r_1, r_2) \times \Phi_{j'k'm'} (r_1, r_2) \\
 &= \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 (r_1 + r_2)^{j+j'} \times (r_1 - r_2)^{k+k'} \times |r_1 - r_2|^{m+m'} \\
 &\quad \times \exp [-2 \lambda (r_1 + r_2)] \qquad (A_1 - 1)
 \end{aligned}$$

L'intégrale dépend uniquement de  $r_1$  et de  $r_2$ , ainsi que de l'angle  $\gamma$  entre  $r_1$  et  $r_2$

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

en posant  $J = j + j'$  ;  $K = k + k'$  ;  $M = m + m'$  (A<sub>1</sub>-2)

$$\begin{aligned}
 N_{JKM} = & 8 \Pi^2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{-1}^1 d(\cos \gamma) \\
 & \times r_1^2 r_2^2 (r_1 + r_2)^J \times (r_1 - r_2)^K \\
 & \times (r_1^2 + r_2^2 - 2 r_1 r_2 \cos \gamma)^{M/2} \\
 & \times \exp [ - 2 \lambda (r_1 + r_2) ] \quad (A_1 - 3)
 \end{aligned}$$

posons  $u = \cos \gamma$  ;  $v = r_1 + r_2$  ;  $w = r_1 - r_2$  (A<sub>1</sub>-4)

l'intégrale devient :

$$\begin{aligned}
 N_{JKM} = & 8 \Pi^2 \int_0^\infty dv \int_{-v}^v dw \int_{-1}^1 du \\
 & \times ((v^2 - w^2) / 4)^2 v^J w^K \\
 & \times ((v^2 + w^2 - u (v^2 - w^2)) / 2)^{M/2} \\
 & \times \exp [ - 2 \lambda v ] \quad (A_1 - 5)
 \end{aligned}$$

L'intégrale sur  $u$  donne :

$$N_{JKM} = \Pi^2 / (M+2) \int_0^\infty dv \int_{-v}^v dw (v^2 - w^2)$$

$$\times v^J w^K (v^{M+2} - |w|^{M+2}) \times \exp[-2 \lambda v] \quad (A_1-6)$$

L'intégrale sur  $w$  donne :

$$\begin{aligned} N_{JKM} &= \Pi^2 / (M+2) \int dv \left[ 1 / (K+1) \right. \\ &\quad \left. - 1 / (K+3) - 1 / (K+M+3) \right. \\ &\quad \left. + 1 / (K+M+5) \right] v^{J+K+M+5} \\ &\quad \times \exp[-2 \lambda v] \quad (A_1-7) \end{aligned}$$

L'intégrale sur  $v$  donne :

$$\begin{aligned} N_{JKM} &= 2 \Pi^2 / (M+2) \left[ 1 / (K+1) - 1 / (K+3) \right. \\ &\quad \left. - 1 / (K+M+3) + 1 / (K+M+5) \right] \\ &\quad \times (J+K+M+5)! (1/2 \lambda)^{J+K+M+6} \quad (A_1-8) \end{aligned}$$

pour  $K = 0, 2, 4, \dots$

$$N_{JKM} = 0 \quad \text{pour} \quad K = 1, 3, 5, \dots \quad (A_1-9)$$

Les calculs des autres éléments matriciels de l'état fondamental  $1s^2$  et ceux des états doublement excités : les éléments matriciels de la constante de normalisation  $N_{JKM}$ , de l'énergie cinétique  $T_{jkmj'k'm'}$ , des énergies d'interaction électron - noyau  $C_{JKM}$  et électron -électron  $W_{JKM}$ , se font de la même manière. ...

Les autres éléments matriciels de l'état  $1s^2$  sont :

$$C_{JKM} = -Ze^2 (8 \Pi^2 / (M + 2)) [1 / (K + 1) - 1 / (K + M + 3)] \times (J + K + M + 4)! (1 / 2 \lambda)^{J+K+M+5}$$

pour  $K = 0, 2, 4 \dots$

$$C_{JKM} = 0 \quad \text{pour } K = 1, 3, 5 \dots$$

$$W_{JKM} = e^2 N_{JK, M-1}$$

$$T_{jkmj'k'm'} (1s^2) = (h^2/2m) [2 [ \lambda^2 N_{JKM} - J \lambda N_{J-1, KM} + j j' N_{J-2, KM} + k k' N_{J, K-2, M} + m m' N_{JK, M-2} ] + 1/2 [-M \lambda (C_{JKM} - C_{J, K+2, M-2}) + (m j' + m' j) (C_{J-1, KM} - C_{J-1, K+2, M-2}) + (m k' + m' k) (C_{J+1, K, M-2} - C_{J-1, KM}) ]]$$

Etat 2p<sup>2</sup>

$$\begin{aligned}
N_{JKM} = & 2 \Pi / ( M + 2 ) [ 1 / ( K + 1 ) \\
& - 1 / ( K + 3 ) - 1 / ( K + M + 3 ) \\
& + 1 / ( K + M + 5 ) - 2 / ( K + 3 ) \\
& + 2 / ( K + 5 ) + 2 / ( K + M + 5 ) \\
& - 2 / ( K + M + 7 ) + 1 / ( K + 5 ) \\
& - 1 / ( K + 7 ) - 1 / ( K + M + 7 ) \\
& + 1 / ( K + M + 9 ) ] ( J + K + M + 9 ) ! \\
& \times ( 1 / 2 \lambda )^{J+K+M+10} \quad \text{Pour } K = 0, 2, 4, \dots
\end{aligned}$$

Pour  $K = 0, 2, 4$

$N_{JKM} = 0$  pour  $K = 1, 3, 5 \dots$

$$\begin{aligned}
C_{JKM} = & -Z e^2 [ (8 \Pi / (M+2)) [1 / (K+1) \\
& - 1 / (K+M+3) - 2 / (K+3) \\
& + 2 / (K+M+5) + 1 / (K+5) \\
& - 1 / (K+M+7) ] (J+K+M+8) ! \\
& \times (1 / 2 \lambda)^{J+K+M+9} ] \quad \text{pour } K=0, 2, 4 \dots
\end{aligned}$$

$$C_{JKM} = 0 \quad K = 1, 3, 5 \dots$$

$$W_{JKM} = e^2 N_{JK, M-1}$$

$$\begin{aligned}
T_{jkmj'k'm'} = & T_{jkmj'k'm'} (1s^2) + (h^2 / 2m) [ 64 \Pi^2 / (M+2) \\
& \times [ 1 / (K+1) - 1 / (K+3) - 1 / (K+M+3) \\
& + 1 / (K+M+5) + 1 / (K+3) \\
& - 1 / (K+5) - 1 / (K+M+5) \\
& + 1 / (K+M+7) ] (J+K+M+7) !
\end{aligned}$$

$$\times (1 / 2 \lambda)^{J+K+M+8} ]$$

**Etat 3d<sup>2</sup>**

$$\begin{aligned}
 N_{JKM} = & 2 \Pi^2 / (M + 2) [ 1 / (K + 1) \\
 & - 1 / (K + 3) - 1 / (K + M + 3) \\
 & + 1 / (K + M + 5) - 4 / (K + 3) \\
 & + 4 / (K + 5) - 4 / (K + M + 5) \\
 & + 4 / (K + M + 7) + 6 / (K + 5) \\
 & - 6 / (K + 7) - 6 / (K + M + 7) \\
 & + 6 / (K + M + 9) - 4 / (K + 7) \\
 & + 4 / (K + 9) + 4 / (K + M + 9) \\
 & - 4 / (K + M + 11) + 1 / (K + 9) \\
 & - 1 / (K + 11) - 1 / (K + M + 11) \\
 & + 1 / (K + M + 13) ] (J + K + M + 13)!
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_{JKM} &= -Z e^2 \left[ (8 \Pi^2 / (M+2)) \left[ 1 / (K+1) \right. \right. \\
&\quad - 1 / (K+M+3) - 4 / (K+3) \\
&\quad + 4 / (K+M+5) + 6 / (K+5) \\
&\quad - 6 / (K+M+7) - 4 / (K+7) \\
&\quad + 4 / (K+M+9) + 1 / (K+9) \\
&\quad \left. \left. - 1 / (K+M+11) \right] (J+K+M+12)! \right. \\
&\quad \left. \times (1/2 \lambda)^{J+K+M+13} \right]
\end{aligned}$$

$$W_{JKM} = e^2 N_{JK, M-1}$$

$$\begin{aligned}
T_{jkmj'k'm'} &= T_{jkmj'k'm'} (1s^2) + (h^2/2m) \left[ 72 \Pi^2 / (M+2) \right. \\
&\quad \times \left[ 1 / (K+1) - 1 / (K+3) - 1 / (K+M+3) \right. \\
&\quad \left. + 1 / (K+M+5) - 1 / (K+3) \right. \\
&\quad \left. \left. + 1 / (K+5) + 1 / (K+M+5) \right] \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - 1 / ( K + M + 7 ) - 1 / ( K + 5 ) \\
& + 1 / ( K + 7 ) + 1 / ( K + M + 7 ) \\
& - 1 / ( K + M + 9 ) + 1 / ( K + 7 ) \\
& - 1 / ( K + 9 ) - 1 / ( K + M + 9 ) \\
& + 1 / ( K + M + 11 ] \times ( J + K + M + 11 ) ! \\
& \times ( 1 / 2 \lambda )^{J+K+M+12} ]
\end{aligned}$$

**Etat 4f<sup>2</sup>**

$$\begin{aligned}
N_{JKM} &= 2 \Pi^2 / ( M + 2 ) [ 1 / ( K + 1 ) \\
& - 1 / ( K + 3 ) - 1 / ( K + M + 3 ) \\
& + 1 / ( K + M + 5 ) - 6 / ( K + 3 ) \\
& + 6 / ( K + 5 ) + 6 / ( K + M + 5 ) \\
& - 6 / ( K + M + 7 ) + 15 / ( K + 5 )
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - 15 / ( K + 7 ) - 15 / ( K + M + 7 ) \\
& + 15 / ( K + M + 9 ) - 20 / ( K + 7 ) \\
& + 20 / ( K + 9 ) + 20 / ( K + M + 9 ) \\
& - 20 / ( K + M + 11 ) + 15 / ( K + 9 ) \\
& - 15 / ( K + 11 ) - 15 / ( K + M + 11 ) \\
& + 15 / ( K + M + 13 ) - 6 / ( K + 11 ) \\
& + 6 / ( K + 13 ) + 6 / ( K + M + 13 ) \\
& - 6 / ( K + M + 15 ) + 1 / ( K + 13 ) \\
& - 1 / ( K + 15 ) - 1 / ( K + M + 15 ) \\
& + 1 / ( K + M + 17 ) ] ( J + K + M + 17 ) ! \\
& \times ( 1 / 2 \lambda )^{J+K+M+18}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_{JKM} = & -Z e^2 \left[ (8 \Pi^2 / (M+2)) \left[ 1 / (K+1) \right. \right. \\
& - 1 / (K+M+3) - 6 / (K+3) \\
& + 6 / (K+M+5) + 15 / (K+5) \\
& - 15 / (K+M+7) - 20 / (K+7) \\
& + 20 / (K+M+9) + 15 / (K+9) \\
& - 15 / (K+M+11) - 6 / (K+11) \\
& + 6 / (K+M+13) + 1 / (K+13) \\
& \left. \left. - 1 / (K+M+15) \right] (J+K+M+16) ! \right. \\
& \left. \times (1 / 2 \lambda)^{J+K+M+17} \right]
\end{aligned}$$

$$W_{JKM} = e^2 N_{JK, M-1}$$

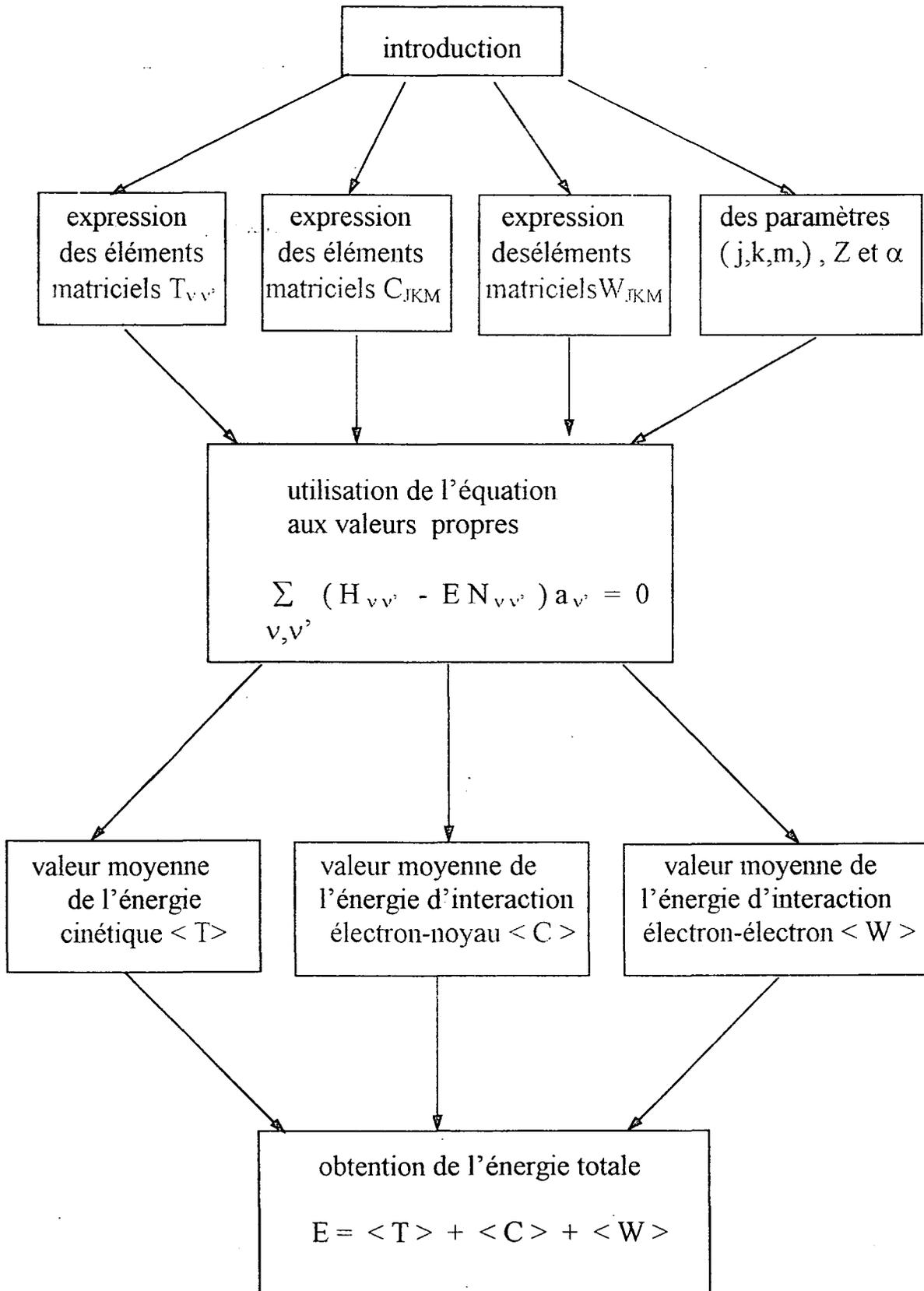
$$\begin{aligned}
T_{jkmj'k'm'} = & T_{jkmj'k'm'} (1s^2) + (h^2 / 2m) [ 24 N_{JKM} \\
& + 96 \Pi^2 / (M+2)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times [ (1/(K+1)) - 1/(K+3) - 1/(K+M+3) ) \\
& + 1/(K+M+5) - 3/(K+3) \\
& + 3/(K+5) + 3/(K+M+5) \\
& - 3/(K+M+7) + 2/(K+5) \\
& - 2/(K+7) - 2/(K+M+7) \\
& + 2/(K+M+9) + 2/(K+7) \\
& - 2/(K+9) - 2/(K+M+9) \\
& + 2/(K+M+11) + 3/(K+M+11) \\
& - 3/(K+M+13) + 1/(K+11) \\
& - 1/(K+13) - 1/(K+M+13) ) \\
& + 1/(K+M+15) ] \times (J+K+M+15)! \\
& \times (1/2\lambda)^{J+K+M+16} ]
\end{aligned}$$

## Annexe 2 . Organigramme et programme principal relatif aux calculs des énergies

### Annexe 2.1

### ORGANIGRAMME DU PROGRAMME DES CALCULS



**Annexe 2.2 Programme principal relatif aux calculs des énergies de l'état fondamental et des états doublement excités de l'hélium et des ions héliumoïdes**

Le programme principal en Fortran a été initialement conçu par Schmid and al [ 47 ] pour le calcul des énergies de l'état fondamental  $1s^2$  de l'hélium. Nous l'avons étendu aux calculs des énergies de l'état fondamental  $1s^2$  des ions héliumoïdes et des états singulets doublement excités  $2p^2$ ,  $3d^2$  et  $4f^2$  de l'hélium et des ions héliumoïdes. Les calculs ont été effectués à l'aide d'un micro-ordinateur IBM PS/2 selon l'organigramme précédent. Nous avons établi les fonctions d'onde  $\Phi$  qui décrivent l'état fondamental et les états singulets doublement excités. Ces fonctions qui ont la forme générale suivante :

$$\Phi = (2 R_1 2 R_2)^{n-1} (R_1 + R_2)^J (R_1 - R_2)^K | R_1 - R_2 |^M$$

$$\exp\{-Z (R_1 + R_2) / n \alpha R_0\}$$

ont été injectées dans le programme principal pour le calcul des énergies des différentes interactions. L'algorithme du programme principal modifié avec les fonction d'onde  $\Phi$  est le suivant:

Programme principal

```

C Here R1 and R2 are the position vectors of the two electrons.
C n is the principal quantum number
C --Fixed quantities--
C R0: BOHR radius in units of 1 (R0=0.52917D0)
C {DOUBLE PRECISION constant}
C EQUAD: Elementary charge squared, in units of 1eV
C (EQUAD=14.4D0)
C {DOUBLE PRECISION constant}
C NMAX: Maximum dimension of the function basis (NMAX=20)
C {INTEGER constant}
C --Input quantities--
C NDIM: Dimension of the function basis (NDIM ó NMAX)
C {INTEGER variable}
C J,K,M: Labels of the basis states
C {INTEGER variables}

```

```

C   Z:   Nuclear charge number Z
C       {INTEGER variable}
C   ALPHA:  $\alpha$  Variational parameter ( (ratio of nuclear charge number
C           to effective nuclear charge number)
C   --Output quantities--
C   E:   Energy eigenvalues in units of 1 eV
C       {DOUBLE PRECISION array of dimension (NMAX)}
C   ERWC: Expectation value of the COULOMB energy
C         (nucleus-electrons)
C         {DOUBLE PRECISION variable}
C   ERWT: Expectation value of the kinetic energy
C         {DOUBLE PRECISION variable}
C   ERWW: Expectation value of the interaction energy of the
C         electrons
C         {DOUBLE PRECISION variable}
C   ERWH: Expectation value of the HAMILTON operator
C         {DOUBLE PRECISION variable}
C         (All expectation values are for the ground state and
C         in units of 1 eV)
C   --Subprograms called--
C   EIGENX, CURSOR {SUBROUTINES}
C   NN, THAT, CHAT, WHAT {DOUBLE PRECISION FUNCTION}

```

---

```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DOUBLE PRECISION NN, NMAT, NORM
INTEGER Z
PARAMETER (NMAX=20, EQUAD=14.40D0, R0=0.52917D0)
DIMENSION JN(NMAX), KN(NMAX); MN(NMAX)
DIMENSION E(NMAX), HF4(NMAX), HF5(NMAX), HF6(NMAX)
DIMENSION HF1(NMAX,NMAX), HF2(NMAX,NMAX),
HF3(NMAX,NMAX)
DIMENSION CMAT(NMAX,NMAX), TMAT(NMAX,NMAX),
WMAT(NMAX,NMAX)
DIMENSION AMAT(NMAX,NMAX), HMAT(NMAX,NMAX),
NMAT(NMAX,NMAX)
DOUBLE PRECISION LAMBDA
COMMON /LAMCOM/LAMBDA

```

```

* >>>>>Input/output
CHARACTER CONT*1
CALL CURSOR(1)
WRITE(*,'(T29,A)')

```

```

WRITE(*,'(T29,A)')
WRITE(*,'(T29,A/2(T2/))')
WRITE(*,'(T11,A/6(T2/))')
&'THE GROUND AND EXCITED STATE OF THE HELIUM ATOM AND
HELIUM-LIKE IONS
  BY THE HYLLERAAS METHOD'
WRITE(*,'(T2,A)')
&'Please input values for the following quantities:'
1000 CONTINUE
WRITE(*,'(T2/T2,A)') 'Nuclear charge number Z (Z > 0): Z = '
READ(*,*,IOSTAT=IOS) Z
IF((Z.LE.0).OR.(IOS.NE.0)) THEN
  WRITE(*,'(T2,A/)') 'Input error !'
  GOTO 1000
ENDIF
2000 CONTINUE
WRITE(*,'(T2,A)') 'Should the elektron-elektron interaction
&be included (Y/N) ? '
READ(*,'(A1)') CONT
IF(INDEX('Yy ',CONT).NE.0) THEN
  IEE=1
ELSEIF(INDEX('Nn',CONT).NE.0) THEN
  IEE=0
ELSE
  GOTO 2000
ENDIF
3000 CONTINUE
WRITE(*,'(T2,A,I2,A)')
&'Dimension NDIM of the basis (1 ó NDIM ó ',NMAX,'): NDIM = '
READ(*,*,IOSTAT=IOS) NDIM
IF((NDIM.LT.1).OR.(NDIM.GT.NMAX).OR.(IOS.NE.0)) THEN
  WRITE(*,'(T2,A/)') 'Input error !'
  GOTO 3000
ENDIF
WRITE(*,'(T2,A)')
&'Labels J,K,M of the basis states (J,K,M _ 0; J+K+M ó 3): '
DO 7000 NR=1,NDIM
4000 CONTINUE
WRITE(*,'(T2/T41,A,I2,A)') 'for state no. ',NR,' : J = '
READ(*,*,IOSTAT=IOS) JN(NR)
IF((JN(NR).LT.0).OR.(JN(NR).GT.3).OR.(IOS.NE.0)) THEN
  WRITE(*,'(T2,A/)') 'Input error !'
  GOTO 4000

```

```

ENDIF
5000 CONTINUE
WRITE(*,'(T61,A)') 'K = '
READ(*,*,IOSTAT=IOS) KN(NR)
IF((KN(NR).LT.0).OR.(KN(NR).GT.3-JN(NR)).OR.(IOS.NE.0)) THEN
WRITE(*,'(T2,A/)') 'Input error !'
GOTO 5000
ENDIF
6000 CONTINUE
WRITE(*,'(T61,A)') 'M = '
READ(*,*,IOSTAT=IOS) MN(NR)
IF((MN(NR).LT.0).OR.(MN(NR).GT.3-JN(NR)-KN(NR))
& .OR.(IOS.NE.0)) THEN
WRITE(*,'(T2,A/)') 'Input error !'
GOTO 6000
ENDIF
7000 CONTINUE
8000 CONTINUE
WRITE(*,'(T2,A)') 'Variational parameter ALPHA (0.0 < ALPHA < 6.0
&): ALPHA = '
READ(*,*,IOSTAT=IOS) ALPHA
IF((ALPHA.LE.0.D0).OR.(ALPHA.GE.6.D0).OR.(IOS.NE.0)) THEN
WRITE(*,'(T2,A/)') 'Input error !'
GOTO 8000
ENDIF
* <<<<<<

H2M=0.5D0*R0*EQUAD
LAMBDA=Z/(4*R0*ALPHA)
DO 30 N=1,NDIM
J1=JN(N)
K1=KN(N)
M1=MN(N)
DO 20 NP=1,N
J2=JN(NP)
K2=KN(NP)
M2=MN(NP)
J=J1+J2
K=K1+K2
M=M1+M2
NMAT(N,NP)=NN(J,K,M)
NMAT(NP,N)=NMAT(N,NP)
TMAT(N,NP)=H2M*THAT(J1,K1,M1,J2,K2,M2)

```

```

    TMAT(NP,N)=TMAT(N,NP)
    CMAT(N,NP)=-Z*EQUAD*CHAT(J,K,M)
    CMAT(NP,N)=CMAT(N,NP)
    WMAT(N,NP)=IEE*EQUAD*WHAT(J,K,M)
    WMAT(NP,N)=WMAT(N,NP)
    HMAT(N,NP)=CMAT(N,NP)+WMAT(N,NP)
&      +TMAT(N,NP)
    HMAT(NP,N)=HMAT(N,NP)
20  CONTINUE
30  CONTINUE
    CALL
EIGENX(HMAT,NMAT,NMAX,NDIM,E,AMAT,HF1,HF2,HF3,HF4,HF5,HF6
)
    ERWT=0.D0
    ERWC=0.D0
    ERWW=0.D0
    DO 50 N=1,NDIM
    DO 40 NP=1,NDIM
    ERWT=ERWT+AMAT(N,1)*TMAT(N,NP)*AMAT(NP,1)
    ERWC=ERWC+AMAT(N,1)*CMAT(N,NP)*AMAT(NP,1)
    ERWW=ERWW+AMAT(N,1)*WMAT(N,NP)*AMAT(NP,1)
40  CONTINUE
50  CONTINUE
    ERWH=ERWT+ERWC+ERWW

* >>>>>Input/output
    CALL CURSOR(1)
    WRITE(*,'(T2,A/T2,A,F6.3,A)')
&'Results for the ground state, i.e. for the',
&'lowest eigenstate (recall: ALPHA =',ALPHA,'):'
    WRITE(*,'(T2/T2,A)')      +-----+
    WRITE(*,'(T2,A,F11.6,A)') 'Energy eigenvalue  $\bar{E}$  =', E(1),' eV $\bar{Y}$ '
    WRITE(*,'(T2,A)')      +-----+
    WRITE(*,'(T2/T2,A)') 'Expectation values:'
    WRITE(*,'(T2,A,T40,A,F11.6,A)')
&' Kinetic energy','<T> = ',ERWT,' eV'
    WRITE(*,'(T2,A,T40,A,F11.6,A)')
&' Electron-nucleus interaction','<C> = ',ERWC,' eV'
    WRITE(*,'(T2,A,T40,A,F11.6,A)')
&' Electron-electron interaction','<W> = ',ERWW,' eV'
    WRITE(*,'(T2,A,T40,A,F11.6,A)')
&' Hamilton operator','<H> = ',ERWH,' eV'
    WRITE(*,'(T2/T2,A)')'Basis states used and pertaining components o

```

```

&f the eigenvector:'
WRITE(*,'(T2/T2,A)')
&'      Y J K M      Components of eigenvector'
WRITE(*,'(T2,A)')
&' -----+-----'
DO 9000 NR=1,NDIM
  IF(NR.EQ.7) THEN
    WRITE(*,'(T2/T2,A)') 'Continue ? Please press ENTER key ...'
    READ(*,'(A1)') CONT
  ENDIF
  WRITE(*,'(T5,A,I2,A,I2,I5,I5,F24.6)')
  &' State no. ',NR,' Y ',JN(NR),KN(NR),MN(NR),AMAT(NR,1)
9000 CONTINUE
10000 CONTINUE
  WRITE(*,'(T2/T2,A)') 'Rerun program with different values for ALPH
&A (Y/N) ? '
  READ(*,'(A1)') CONT
  IF(INDEX('Yy ',CONT).NE.0) THEN
    GOTO 8000
  ELSEIF(INDEX('Nn',CONT).EQ.0) THEN
    GOTO 10000
  ENDIF
11000 CONTINUE
  WRITE(*,'(T2/T2,A)') 'Rerun program with different basis states
&(Y/N) ? '
  READ(*,'(A1)') CONT
  IF(INDEX('Yy ',CONT).NE.0) THEN
    GOTO 3000
  ELSEIF(INDEX('Nn',CONT).EQ.0) THEN
    GOTO 11000
  ENDIF
12000 CONTINUE
  WRITE(*,'(T2/T2,A)')
  &'Rerun program with completely new values (Y/N) ? '
  READ(*,'(A1)') CONT
  IF(INDEX('Yy ',CONT).NE.0) THEN
    GOTO 1000
  ELSEIF(INDEX('Nn',CONT).EQ.0) THEN
    GOTO 12000
  ENDIF
  WRITE(*,'(T2//T2,A//)') 'Program ends !'
* <<<<<
  END

```

## BIBLIOGRAPHIE

1. N . A . B . Faye , A . Wagué . Doubly excited state resonances of helium - like nitrogen ion  $N^{5+}$  near the  $N = 3$  threshold of  $N^{6+}$  . Z . Phys . D 31 , 37 - 40 (1994) .
2. N . A . B . Faye and A . Wagué . Resonant photoionization of  $O^{6+}$  below the  $N = 3$  threshold of the reduced ion . J . Phys . B : At . Opt . Phys . 28 (1995) 1735 -1741 .
3. M . Biaye . Dynamique des corrélations électroniques dans les systèmes atomiques à deux électrons . Mémoire de D . E . A . Université Cheikh Anta Diop , Dakar (1993 )
- 4 . R . I . Hall , L . Avaldi , G . Dawber , M . Zubek , K . Ellis and G . C . King . Photoionization phenomena near the double - ionization threshold of helium . J . Phys . B : At . Mol . Opt . Phys . 24 , p 115 - 125 (1991)
- 5 . . K . Dmitrieva and G . I . Plindov . Doubly excited inner - shell states of positive ions : exact energy values and wave functions in the large  $n$  limit . Optics and Spectroscopy . Vol . 77, N . 6 , 1994 , pp 785 - 789 .
- 6 . A . Artemyev , R . Grobe , and J . H . Eberly . Hyperspherical - coordinate approach to one dimensional models of two - electron quantum systems . Physical Review A , Vol . 51 , No 1 , January 1995 .

7. I. A. Ivanov . Analytic properties of the exact energy of the ground state of a two electrons atom as function of  $1/Z$  . Physical Review A . Vol 52 , N 3 september ( 1995 )
8. B. B. Nadezhdin and E. A. Oks . Simple quasiclassical model of heliumlike and lithiumlike ion . Opt . Spectrosk . Vol . 68 , p . 22 - 28 (1990 )
9. A. Wagué . Calculation of photo - electrons angular distribution asymetry parameter  $\beta_{2p}$  near the  $(3s3p)^1P$  resonance of He . Z . Phys. D - atoms , molecules and clusters **8** , p. 251 - 254 ( 1988 )
10. A. Wagué . Application of diagonalisation approximation to the  $n = 3$  resonant photoionization of helium - like systems . Z . Phys. D - atoms , molecules and clusters **6** , p. 337 - 344 ( 1987 )
11. A. R. P. Rau . Groupe theoretical treatment of strongly correlated atomic dynamics . Rep . Prog . Phys . **53** , p . 181 - 220 (1990 )
12. D. Ray and P. K. Mukherjee . Doubly excited  $^1S^e$  ,  $^1D^e$  and  $^1G^e$  states of He ,  $Li^+$  ,  $Be^{2+}$  and  $B^{3+}$  . J . Phys . B : At . Mol . Opt . Phys . N . 19 , p . 1241 - 1249 ( 1991 )
13. D. Ray , B. Kundu , P. K. Mukherjee , K. Ohtsuki and K. Ohno . Phys . Lett . 136 A 423 ( 1989 )
14. A. L. Godunov , N. V. Novikov , V. S. Senashenko . Charge signe dependence of autoionization resonance profile produced by protons and anti - protons . Physics letters A . Vol . 145 , p . 437 - 440 (1990 )

- 15 . M . E . Kellman and D . R . Herrick . Rotor -like spectra for some doubly excited two electrons states . J. Phys . B : vol 11 , N 24 (1978)
- 16 . U. Fano . Correlation of two excited electrons . Report prog . Physcs . Vol 46, p .97 -165 (1983 )
- 17 . S . Watanabe , C . D . Lin . Demonstration of molecule - like modes of doubly excited states in hyperspherical coordinates . Phy. Rev . A , Vol . 34 , N . 2 (1986 )
- 18 . I . A . Ivanov and U . I . Safronova . Calculation of the correlation part of the energy of two - electron system . Opt . Spectrosk . Vol . 75 , p . 506 - 516 (1993)
- 19 . O . V . Konstantinov , Sh . K . Nasibulaev and O . A . Ponomarev . Angular and radial correlation of ground state of the atomic helium isoelectronic sequence . Opt . Spectrosk . Vol . 68 . p . 248 - 250 ( 1990 )
- 20 . U . Fano . Effects of configurationd interaction on intensities and phase shifts . Phys . Rev . Vol . 124 (1961)
- 21 . R . P . Madden and K . Codling , Phys. Rev. Lett. **10** , 516 (1963 )
- 22 . U . Fano , J . W . Cooper , F . Prats . Classification of two electron excited levels of Helium . Phys . Review Letters , vol 10 , N .12 , p . 518 - 521 (1963 )
- 23 . Hans A . Bether , Edwin E . Salpeter . Quantum mechanics of one - and two electron atoms . Plenum Publishing corporation , New York (1977 )

- 24 . P . K . Carrol and E . T . Kennedy . Doubly excited autoionization resonances in the absorption spectrum of  $\text{Li}^+$  formed in a Laser - produced plasma . Physical Review Letters vol. 38 , Number 19 May (1977 )
- 25 . P . L . Altick and E . Neal Moore . Configuraron interaction in helium continuum . Phys. Rev. Vol . 147 , N . 1 , p . 59 - 65 ( 1966 )
- 26 . U . Fano . Doubly excited states of atoms . Atomic physics . Plenum press New York (1969 )
- 27 . C . D . Lin , Phys. Rev. A **10** , 1986 (1974 )
- 28 . C . D . Lin , Phys. Rev. A **25** , 76 ( 1982 ) ; **26** , 2305 ( 1982 ) ;  
**27** , 22 ( 1983 ) ; **25** , 1535 ( 1982 )
- 29 . Lester Lipsky , Russell Anania and M . J . Conneely . Energy levels and classifications of doubly excited states in two electrons systems with nuclear charge  $Z = 1 , 2 , 3 , 4 , 5$  below the  $N = 2$  and  $N = 3$  thresholds . Academic press Inc . 127 - 141 Août (1977 )
- 30 . W . Shearer - Izumi . Lifetimes of doubly excited states of atomic Helium . Atomic Data and Nuclear Data tables . Vol . 20 , N . 6 December ( 1977 )
- 31 . A . Wagué . Etude théorique des processus de photoabsorption des système atomiques à deux électrons . Thèse d'état , physique atomique , Université Paul Sabatier , Toulouse (1984)
- 32 . V . V . Balashov , S . I . Grishanova , I . M . Kruglova and V . S . Senashenko . Resonance photoionization of helium and helium - like ions , Opt . Spektrosk . T . 28 , p . 859 - 868 (1970 )

- 33 . V . S . Senashenko , A . Wagué . Resonance photoabsorption of the helium atom in the vicinity of the  $(3s3p)^1 P$  resonance . J . Phys . B : Atom . Molec . Phys . , Vol . 12 , N . 8 ( 1979 )
- 34 . V . V . Balashov . Excitation des états d'autoionisation atomique par des électrons rapides . Physique des collisions atomiques et électroniques ( extraits de la VII<sup>e</sup> conférence de toute l'union ) . Leningrad, p . 121 - 149 ( 1978 )
- 35 . V . S . Senashenko . Photoprocessus dans les systèmes atomiques à peu d'électrons . Physique des collisions atomiques et électroniques ( extraits de la VII<sup>e</sup> conférence de toute l'union ) . Leningrad, p . 150 - 160 ( 1978 )
- 36 . D . R . Herrick and O . Sinanoglu . Phys. Rev. A **11** , 97 ( 1975 )
- 37 . C . D . Lin . Classification and supermultiplet structure of doubly excited states . Physical Review A ; Vol 29 , N 3 ( 1984 )
- 38 . D . R . Herrick and M . E . Kellman . Novel supermultiplet energies levels for doubly excited He . Physical Review A . vol 21 , N 2 ( 1980 )
- 39 . D . R . Herrick , M . E . Kellman and R . D . Poliak . Supermultiplet classification of higher intrashell doubly excited states of H<sup>-</sup> and He . Phys . Review A . Vol 22 . N 4 ( 1980 )
- 40 . J . Mahecha Gomez . Semiclassical hyperspherical matrix elements for helium doubly excited states . LAMP - ICTP . January ( 1994 ) Review A . Vol 34 . N. 4 ( 1980 )

- 41 . Y . K . Ho . The  $n = 4$  resonances for  $H^-$ , He and  $Li^+$  systems . J . Phys. B : Atom. Molec . Phys . , Vol. 12 , N . 18 ( 1979 )
- 42 . E . Balslev and J . M . Combes . Commun . Math . Phy . Vol . 22 , p . 280 - 294 ( 1971 )
- 43 . C . Cerjan , R . Hedges , C . Holt , W . P . Reinhardt , K . Scheibner and J . J . Wendoloski . Int . J . Quantum Chem . vol . 14 , p . 393 - 418 ( 1978 )
- 44 . R . Yaris and P . Winkler . J . Phys . B : Atom . Molec . Phys . Vol . 8 , p . 1475 - 1480 ( 1978 )
- 45 . K . E . Banyard and D . R . T . Keeblet . Components of electron correlations within a CI description of He ( $2p^2 \ ^3P$ ) - like ions . J . Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. vol. 28 , p. 4215 - 4231 ( 1995 )
- 46 . R . L . Boada , V . V . Karasev , and L . N . Labzovskii . Calculations for He - like atoms by the Kohn - sham method with a second order correlation potential . Opt. Spectrosk. vol. 70 , p . 8 - 12 ( 1991 )
- 47 . E . W . Schmid , G . Spitz , W . Losch . Théoretical physics on the personal computer .Brelin Heidelberg , New York , London , Paris , Tokyo ( 1987 )
- 48 . H . Feshbach . Unified theory of nuclear reactions . Ann . Phys. Vol . 5 , p . 357 - 390 ( 1958 )
- 49 . A . Wagué . Electron correlation processes in atomic doubly excited states ionization . LAMP Seminar ICTP - Trieste ( 1990 )

50 . I . K . Dmitrieva and G . I . Plindov . Relationships in the spectra of two electron excitations of the He isoelectronic series . Opt . Spectrosc ( USSR ) 64 (2) p . 274 - 281 February ( 1988 )

51 . U . Fano and C . D . Lin . Correlation of excited electrons . Atomic physics 4 , Plenum Press New York (1975 )

52 . I . K . Dmitrieva and G . I . Plindov . Doubly excited states of positive ions : dependences of energies and wave functions on nuclear charge  $Z$  . J . Phy . B : At . Mol . Opt . Phys . Vol . 28 , p. 11 - 22 ( 1995 )

53 . F . Arias de Saavedra , I . Porras , E . Buendia and F . J . Galvez . Correlated one and two electrons densities of low - lying states in helium - like atoms . J . Phys . B : at . Mol . Opt . Phys . 28 ( 1995 )

54 . E . Hylleraas and B . Undheim . Z . Phys. **65** , 759 ( 1930 )

55 . J . H . Macek . J . Phys . B. **1** , 831 ( 1968 )

56 . Y . K . Ho . Phys . Let . Vol . 79A (1980 )

57 . P . J . Hicks and J . Comer . J . Phys. B : Atom . Mol . Phys. **8** 1866 (1975)

58 . A . K . Bhatia . Phys . Rev. A **6** 120 ( 1972 )

59 . A . K . Bhatia and A . Temkin . P Auto-Ionization States of He and H . Phys . Rev. Vol. 182 , N . 1 (1969 )

60. C . E . Moore . Atomic energy levels . Natl. Bur. Stand.(U.S.) Natl. Stand.Ref. Data Ser. No. 35 (U. S. GPO , Washington , D.C. , Vol I ( 1971)

61. Chang-Hwan Park , A . F . Starace , Jiang Tan and Chii-Don Lin . Electric-dipole matrix-element formulas in hyperspherical coordinates with applications to H and He . Phys. Rev. A Vol.33 , N. 2 (1986 )

62. M . E . Kellman and D . R . Herrick . Rotor-like spectra for some doubly excited two-electrons states . J . Phys. B : Vol. 11 , N . 24 (1978 )