

UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR



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

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

LABORATOIRE ATOMES LASERS

ANNEE: 2016-2017

THESE DE DOCTORAT

SPECIALITE: PHYSIQUE ATOMIQUE ET NUCLEAIRE

PRESENTEE PAR: M. BOUBACAR SOW

Energies des états singulets doublement excités $(nl)^2$ et des états singulets et triplets $nln'l$ et $nln'l'$ (avec $l = l'$ ou $l \neq l'$) de l'Hélium et des ions Héliumoïdes par l'introduction de nouvelles fonctions d'ondes à quatre termes de type Hylleraas

Soutenue le 24 Mai 2017 à 15H à la FST devant la commission d'examen:

Président:	Mamadi BIAYE	Professeur titulaire	FASTEF/UCAD
Rapporteurs :	Bassirou BA Babacar DIAKHATÉ	Professeur titulaire Professeur Assimilé	FST/UCAD FST/UCAD
Examineurs:	Cheikh SENE Djibril DIOP	Professeur titulaire Professeur titulaire	FST/UCAD FST/UCAD
Directeur de Thèse:	Ahmadou WAGUE	Professeur titulaire	FST/UCAD

Dédicaces

«Gloire et Louange à ALLAH»

A ma mère,

A ma mère,

A ma mère,

Vous nous avez laissé le souvenir d'une épouse modèle pour son mari et d'une maman chérie pour ses enfants.

Puisse Dieu vous accueille dans son paradis somptueux, promis aux croyants qui font preuve d'œuvres pieuses.

A mon père

A ma femme et à mes enfants

Mes Amis (es)

Mes Collègues

Tous ceux (ou toutes celles) qui, de près ou de loin, m'ont soutenu depuis mes débuts jusqu'à nos jours.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué à l'Institut de Technologie Nucléaire Appliquée (ITNA) sous la direction du Monsieur AHMADOU WAGUE, Professeur titulaire à la Faculté des sciences et technique de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar. Il a été un excellent Directeur de thèse, sachant me diriger par des conseils précis et clairs, tout en me laissant une grande liberté dans mon travail de recherche. Sa disponibilité et sa gentillesse ont permis à ces années de thèse de se dérouler dans une atmosphère agréable et motivante. Son habileté à extraire les idées physiques de problèmes extrêmement compliqués m'a souvent impressionné et a été pour moi une motivation supplémentaire. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour son soutien, son ouverture, sa disponibilité et toute l'assistance qu'il m'a apportée tout au long de ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur MAMADI BIAYE, Professeur titulaire et Doyen de la Faculté des Sciences et Technologies de l'Education et de la Formation (FASTEF) de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury malgré ses multiples charges. J'espère que mon humble contribution ouvrira de nouvelles brèches dans les contrées inexplorées de la science. Je voudrais ici lui témoigner ma profonde gratitude.

Je remercie sincèrement Monsieur CHEIKH SENE, Professeur titulaire et Chef du Département de Physique de la faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude pour le temps précieux qu'il m'accordé en acceptant de juger ce travail.

Mes remerciements vont aussi à l'endroit du Monsieur DJIBRIL DIOP, Professeur titulaire au Département de Physique de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar pour l'aide qu'il m'a apporté et pour avoir accepté de juger ce travail malgré ses multiples sollicitations.

Je remercie aussi sincèrement monsieur BASSIROU BA, Professeur titulaire et Directeur de l'Ecole Doctorale Physique Chimie Sciences de la Terre de l'Univers et de l'Ingénieur de la faculté des sciences et techniques de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude pour le temps précieux qu'il m'accordé en acceptant de juger ce travail.

Je voudrais également remercier Monsieur BABACAR DIAKHATE, Professeur Assimilé au Département Mathématique, de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de faire partie du jury de thèse et d'avoir consacré une partie de son temps à lire ce mémoire et pour les suggestions qu'il a pu faire.

Je remercie M. Mouhamadou DIALLO. Vous m'avez inspiré ce travail et je suis gré tous les efforts auxquels vous avez consentis pour ma formation de mon mémoire de DEA . Soyez assuré de ma parfaite considération.

Je remercie sincèrement Mme Ndéye Arame Boye FAYE, Professeur Assimilé au Département de Physique de la faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar et Directeur de l'ARSN pour tous ses conseils.

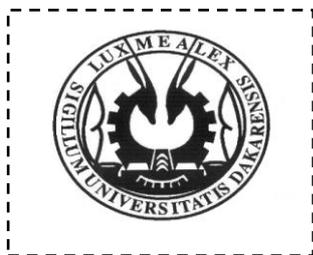
Mes vifs remerciements vont aussi à tous les professeurs de l'ITNA. Leurs enseignements de qualité font de nous des étudiants fidèles et dévoués à la quête perpétuelle du savoir.

J'associe à ces remerciements à, Dr. Alassane Traoré, Dr. Youssou Gning, Dr. Malick Sow, Dr. Modou Mbaye, M. Mamadou Sall, M. Babou Diop, M. Abdou Diouf, Mme Salma Sylla, M. Maurice faye, M. Talla Niang de l'ARSN pour leurs soutiens et conseils dans le cadre de ce travail.

J'exprime ma reconnaissance à tous les étudiants du laboratoire Atomes-Lasers ainsi tout le personnel administratif et technique de l'ITNA pour leur soutien moral pendant toute la durée de ce travail. L'ambiance du laboratoire et la disponibilité de tous les membres concourent à instaurer un cadre de recherche et d'échange fructueux.

Tous mes collègues du Lycée de Saly, du Lycée Demba Diop de Mbour, mes amis et camarades de promotion Doctorants de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar.

Enfin, je tiens à remercier ma femme. Elle a supporté patiemment mes sautes d'humeur, elle a su me soutenir et m'encourager dans mes moments de doute. Elle, mieux que quiconque, m'a apporté l'équilibre indispensable à ce travail de longue haleine.



UNIVERSITÉ CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR
 ECOLE DOCTORALE PHYSIQUE CHIMIE SCIENCES
 DE LA TERRE DE L'UNIVERS ET DE L'INGENIEUR
 DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
 FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
 THESE DE DOCTORAT
 Spécialité: Physique Atomique et Nucléaire

Resumé

Prénoms et Nom du Candidat: BOUBACAR SOW

Titre de la Thèse: Energies des états singulets doublement excités $(n\ell)^2$ et des états singulets et triplets $n\ell n'\ell'$ et $n\ell n'l'$ (avec $\ell = \ell'$ ou $\ell \neq \ell'$) de l'Hélium et des ions Héliumoïdes par l'introduction de nouvelles fonctions d'ondes à quatre termes de type Hylleraas..

Date et lieu de soutenance: 24 Mai 2017 à 15H à la FST

Jury: Président: MAMADI BIAYE
Membres: BASSIROU BA Rapporteur
 BABACAR DIAKHATE Rapporteur
 CHEIKH SENE Examineur
 DJIBRIL DIOP Examineur
 AHMADOU WAGUE Directeur deThèse

Resumé:

Le présent travail est consacré aux calculs des énergies des états singulets doublement excités $ns^2\ ^1S^e$, $np^2\ ^1D^e$, $nd^2\ ^1D^e$, $nf^2\ ^1I^e$ (avec $n \leq 10$) et des états doublement excités singulets et triplets convergent vers le seuil d'excitation $N = 2$ de type $2sns\ ^{+1,3}S^e$, $2snp\ ^{+1,3}P^0$, $2pnp\ ^{+1,3}D^e$ de l'Hélium et des ions Héliumoïdes ($z \leq 10$) en utilisant de nouvelles fonctions d'ondes de forme spéciale. Dans la première partie de ce travail, nous avons passé en revue sur l'étude des processus de Photoexcitation et de Photoionisation dans les ions multichargés et des sections efficaces de photoionisation. Le deuxième chapitre est réservé à une revue de quelques méthodes théoriques décrivant les systèmes atomiques à plusieurs électrons pour le calcul des énergies des états doublement excités. Ces méthodes sont composées entre autres de la méthode de diagonalisation, la Théorie des orbitales atomiques de Slater, la méthode variationnelle d'Hylleraas. Dans la troisième partie de ce travail, nous présentons le formalisme général de la méthode de la Constante d'Ecran par Unité de Charge Nucléaire qui nous a permis de calculer les énergies des états singulets doublement excités $ns^2\ ^1S^e$, $np^2\ ^1D^e$, $nd^2\ ^1D^e$, $nf^2\ ^1I^e$ en utilisant de nouvelles fonctions d'ondes de forme spéciale pour $2 \leq Z \leq 15$. En fin le quatrième chapitre porte sur le calcul des énergies par la procédure variationnelle de quelques états singulets et triplets doublement excités $2sns\ ^{+1,3}S^e$, $2snp\ ^{+1,3}P^0$, $2pnp\ ^{+1,3}D^e$ des systèmes atomiques à deux électrons en utilisant la fonction d'onde corrélée. Ces calculs ont été faits à l'aide d'un programme de calcul numérique écrit en Maxima. Les résultats que nous avons obtenus sont en général en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles et ont fait l'objet de deux publications internationale en Radiation Physics and Chemistry et American Journal of Modern Physics.

Mots clés: Photoexcitation, photoionisation, énergie, Constante d'Ecran par Unité de Charge Nucléaire, nouvelle fonction d'onde corrélée, ions, systèmes Héliumoïdes, états singulets, états triplets, autoionisation.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE-----	11
Chapitre I : Étude des Processus de Photoexcitation et de Photoionisation dans les ions multichargés -----	14
I. Photoionisation des Atomes et des Ions-----	16
I.1 Définitions - Formules Generales-----	16
I.2 Photoionisation directe, résonante et multiple-----	18
I.3 Expression de la section efficace de photoionisation-----	20
I.3.1 Formule générale-----	21
I.3.2 L'approximation dipolaire-----	23
I.3.3 Forces d'oscillateurs et autres grandeurs caractéristiques-----	25
I.4 Séries de Rydberg-----	26
I.4.1 Définition-----	26
I.4.2 Termes spectraux -----	27
II.1. Caractéristiques du montage expérimental-----	29
II.1.1 Introduction à l'expérience-----	29
II.1.2 Technique des faisceaux colinéaires-----	31
II.1.3 Description du montage expérimental d'ASTRID-----	32
II.1.4 Photons-----	33
II.1.4.1 Rayonnement synchrotron-----	33
II.1.4.2 Calibration de l'énergie des photons-----	33
II.1.4.3 flux de photons-----	34
II.1.5 Ions-----	35
II.1.5.1 Source à Résonance Cyclotronique Electronique (RCE)-----	35
II.1.5.2 Principe de fonctionnement d'une source RCE -----	35
Chapitre II : Méthodes théoriques -----	37
II.1 Méthode de Diagonalisation -----	38
II.2 Méthode des Coordonnées Hypersphériques-----	41
II.3 Méthode de Rotation Complexe-----	43
II.4 Théorie des Orbitales Atomiques de Slater-----	45
II.5 L'approximation "Close-Coupling"-----	48
II.6 La théorie R-Matrice-----	50
II.7 Méthode Variationnelle-----	52
II.8 Autres Methodes et Conclusion-----	54

Chapitre III: Calcul d'énergie des états singulets doublement excités $ns^2\ ^1S^e$, $np^2\ ^1D^e$, $nd^2\ ^1D^e$, $nf^2\ ^1I^e$ avec de nouvelles fonctions d'ondes corrélées de forme Speciale -----	57
III.1 Formalisme de la méthode de constante d'écran par unité de charge nucléaire-----	61
III.2 Principe de la détermination de la constante d'écran-----	63
III.2.1 Procédure variationnelle-----	63
III.2.2 Procédure semi-empirique-----	64
III.3 Procédure de calcul d'énergie des états singulets doublement excités $(nl)^2$ -----	66
III.4 Resultats et Discussions-----	71
Chapitre IV: Energies de quelques états singulets et triplets doublement excités $2sns\ ^{+1,3}S^e$, $2snp\ ^{+1,3}P^0$, $2pnp\ ^{+1,3}D^e$ des systèmes atomiques à deux électrons -----	84
IV.1 Etude Théorique de la méthode d'Hylleraas -----	86
IV.1.1 Le niveau fondamental-----	89
IV.1.2 Les états excités-----	92
IV.1.3 La fonction d'onde-----	93
IV.2 Procédure de calculs-----	95
IV.3 Resultats et Discussions-----	99
Conclusion Générale -----	115
Références Bibliographiques -----	117
Annexes -----	126
<u>Annexe A</u> : l'énergie de l'état fondamental de l'Hélium en utilisant la fonction d'onde à 2 termes-----	126
<u>Annexe B</u> :Volume d'intégration et la constante de Normalisation-----	128
<u>Annexe C</u> : Calcul détaillé de la valeur propre $E(\alpha) = H(\alpha)$ avec une fonction d'onde d'essai -----	132
<u>Annexe D</u> : Calcul des énergies totales des états doublement excités $(ns^2)^1S^e$ -----	137
<u>Annexe E</u> : Calcul des énergies totales des états doublement excités $(np^2)^1P^0$, $(nd^2)^1G^e$, $(nf^2)^1I^e$ -----	139
<u>Annexe F</u> : Calcul des énergies totales des états doublement excités $2sns\ ^{+1,3}S^e$, $2snp\ ^{+1,3}P^0$, $2pnp\ ^{+1,3}D^e$ -----	141
<u>Annexe G</u> :Publications-----	143

Liste des Tableaux

Tableau 1: Termes spectraux -----	28
Tableau 2 : Parités de quelques séries de Rydberg des systèmes atomiques à deux électrons-----	29
Tableau 3 : récapitulatif des caractéristiques de l'onduleur d'ASTRID-----	33
Tableau 4: Contribution des autres électrons à la constante d'écran-----	47
Tableau 5 : Energies de l'état fondamental dans les systèmes héliumoïdes $2 \leq Z \leq 10$. -----	73
Tableau 6 : Comparaison de nos résultats sur le calcul des énergies des états fondamentaux des systèmes héliumoïdes ($2 \leq Z \leq 10$) avec les résultats théoriques d'autres auteurs. -----	73
Tableau 7 : Energies totales des états doublement excités $(ns^2)^1S^e$ ($n \leq 10$) dans les systèmes héliumoïdes ($Z \leq 8$).-----	74
Tableau 8 : Energies totales des états doublement excités $(np^2)^1D^e$ ($n \leq 10$) dans les systèmes héliumoïdes ($Z \leq 8$).-----	75
Tableau 9 : Energies totales des états doublement excités $(nd^2)^1G^e$ ($n \leq 10$) dans les systèmes héliumoïdes ($Z \leq 8$).-----	76
Tableau 10 : Energies totales des états doublement excités $(nf^2)^1I^e$ ($n \leq 10$) dans les systèmes héliumoïdes ($Z \leq 8$).-----	77
Tableau 11 : Comparaison de nos résultats sur le calcul des énergies des états doublement excités $2s^2\ ^1S, 2p^2\ ^1D, 3s^2\ ^1S, 3p^2\ ^1D, 3d^2\ ^1G, 4p^2\ ^1D, 4d^2\ ^1D, 4f^2\ ^1I$ de l'Hélium et des ions Héliumoïdes de charges $2 \leq Z \leq 7$ avec les résultats théoriques d'autres auteurs.-----	78
Tableau 12: Energies des états doublement excités $2sns\ ^{+1,3}S^e$ de l'hélium et des ions héliumoïdes ($Z = 2 - 10$) avec d'autres résultats.-----	101
Tableau 13: Energies des états doublement excités $2snp\ ^+1P^0$ de l'hélium et des ions héliumoïdes ($Z = 2 - 10$) avec d'autres résultats. -----	102
Tableau 14: Energies des états doublement excités $2snp\ ^+3P^0$ de l'hélium et des ions héliumoïdes ($Z = 2 - 10$) avec d'autres résultats.-----	103

- Tableau 15:** Energies des états doublement excités $2pnp\ ^{+1,3}D^e$ de l'Hélium et des ions Hélioïdes ($Z = 2 - 10$) avec d'autres résultats.-----104
- Tableau 16:** Comparaison des énergies des états doublement excités $2s3s\ ^{+1}S^e, 2s4s\ ^{+1}S^e$ de l'hélium et des ions hélioïdes ($Z = 2 - 10$) avec d'autres résultats. -----105
- Tableau 17:** Comparaison des énergies des états doublement excités $2s3s\ ^{+3}S^e, 2s4s\ ^{+3}S^e$ de l'hélium et des ions hélioïdes ($Z = 2 - 10$) avec d'autres résultats.-----106
- Tableau 18:** Comparaison des énergies des états doublement excités $2s2p\ ^{+1}P^0, 2s3p\ ^{+1}P^0, 2s4p\ ^{+1}P^0$ de l'hélium et des ions hélioïdes ($Z = 2 - 10$) avec d'autres résultats.-----107
- Tableau 19:** Comparaison des énergies des états doublement excités $2s2p\ ^{+3}P^0, 2s3p\ ^{+3}P^0, 2s4p\ ^{+3}P^0$ de l'hélium et des ions hélioïdes ($Z = 2 - 10$) avec d'autres résultats.-----108
- Tableau 20:** Comparaison des énergies des états doublement excités $2p3p\ ^{+1}D^e, 2p4p\ ^{+1}D^e$ de l'hélium et des ions hélioïdes ($Z = 2 - 10$) avec d'autres résultats-----109
- Tableau 21:** Comparaison des énergies des états doublement excités $2p3p\ ^{+3}D^e, 2p4p\ ^{+3}D^e$ de l'hélium et des ions hélioïdes ($Z = 2 - 10$) avec d'autres résultats.-----110

TABLE DES FIGURES

Figure I.1 : Spectre typique de photoionisation -----	17
Figure I.2 : Illustration schématique des processus de photoionisation directe (A), photoionisation résonante (B) et photoionisation multiple (C) sur un schéma de niveaux de l'atome de bore.-----	19
Figure I.3 : Représentation des principales techniques utilisées pour étudier l'interaction entre un rayonnement X-UV et des ions.-----	30
Figure I.4 : Vue 3D du dispositif expérimental installé à ASTRID-----	32
Figure I.5 : Spectre d'ionisation du krypton dans la région 89-95 eV obtenu à l'aide de la cellule à Gaz.-----	34
Figure III.1 et III.2 : Comparaison de nos résultats sur le calcul des énergies des états doublement excités $(2s^2)^1S^e$ et $(3s^2)^1S^e$ -----	80
Figure III.3 et III.4 : Comparaison de nos résultats sur le calcul des énergies des états doublement excités $(2p^2)^1D$ et $(3p^2)^1D$ -----	81
Figure III.5 et III.6 : Comparaison de nos résultats sur le calcul des énergies des états doublement excités $(3d^2)^1G$ et $(4p^2)^1D$ -----	82
Figure III.7 et III.8 : Comparaison de nos résultats sur le calcul des énergies des états doublement excités $(4d^2)^1G$ et $(4f^2)^1I$ -----	83
Figure IV.1 : Angle θ_{12} intervenant dans la partie angulaire de fonction d'onde de Hylleraas.-----	88
Figure IV.2 : courbe de variation de l'énergie totale E d'un système atomique à deux électrons en fonction du paramètre variationnel non linéaire α et de la dimension D de l'espace des états.-----	89
Figure IV.3 : Comparaison des énergies des états doublement excités $2s3s^+1S^e$ et $2s3s^+3S^e$ -----	111
Figure IV.4 : Comparaison des énergies des états doublement excités $2s4s^+1S^e$ et $2s4s^+3S^e$ -----	111
Figure IV.5 : Comparaison des énergies des états doublement excités $2s2p^+1P^0$ et $2s2p^+3P^0$ -----	112
Figure IV.6 : Comparaison des énergies des états doublement excités $2s3p^+1P^0$ et $2s3p^+3P^0$ -----	112

Figure IV.7: Comparaison des énergies des états doublement excités $2s4p \ ^1P^0$ et $2s4p \ ^3P^0$ -----	113
Figure IV.8: Comparaison des énergies des états doublement excités $2p3p \ ^1D^e$ et $2p3p \ ^3D^e$ -----	113
Figure IV.9: Comparaison des énergies des états doublement excités $2p4p \ ^1D^e$ et $2p4p \ ^3D^e$ -----	114

INTRODUCTION GENERALE

Le présent travail est consacré au calcul des énergies des états singulets doublement excités $(n\ell)^2$ et des états singulets et triplets $n\ell n'\ell$ et $n\ell n'\ell'$ (avec $\ell = \ell'$ ou $\ell \neq \ell'$) de l'Hélium et des ions Héliumoides par l'introduction de nouvelles fonctions d'ondes à quatre termes de type Hylleraas.

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

Les premières méthodes de calculs approchés utilisant le principe variationnel de Ritz, furent appliquées au traitement de l'état fondamental de l'atome d'Hélium par Kellner [1] puis avec un grand succès par Hylleraas [2].

Quant aux états doublement excités de l'atome d'Hélium, ils furent observés pour la première fois (1928) par Compton et al [3] puis, plus tard par Kruger [4]. Ces observations concernaient deux raies spectrales de longueur d'onde 309,04 Å et 320,38 Å. La première de ces raies put être identifiée par Kruger qui l'attribua à la transition $(1s2p)^3P \rightarrow (2p2)^3P$ de l'atome d'Hélium. Ce résultat obtenu par Kruger fut confirmé théoriquement par les travaux de Wu [5].

Cependant, il faut noter que les expériences systématiques sur l'étude des résonances atomiques furent réalisées à partir de 1960 avec le développement du rayonnement synchrotron qui permit à Madden et Codling [6,7] de réaliser des expériences de photo absorption dans l'ultraviolet lointain sur divers gaz rares tels que He, Ne, Ar, Kr et Xe.

Ainsi, depuis les premières expériences de Madden et Codling [6,7] et les travaux théoriques de Cooper, Fano et Prats [8], l'étude des états doublement excités de l'atome l'Hélium et de sa série isoélectronique fut l'intension de plusieurs approches théoriques [9,10,11,12].

L'intérêt de premier plan que revêt l'étude de ces états doublement excités s'explique depuis longtemps, par le désir des chercheurs de comprendre les divers processus de collision et de rayonnement se produisant dans les plasmas (gaz ionisé) chaud de laboratoire et stellaire [13,14]. C'est ainsi qu'une grande attention fut portée particulièrement sur l'étude des états symétriques doublement excités $(nl)^2$ de l'atome l'Hélium et des ions Hélioïdes où les deux électrons ont la même valeur du nombre quantique principal n et où les effets de corrélation électronique peuvent être prépondérant comme l'ont prouvé les travaux de Fano [15].

Bien que beaucoup d'efforts ont été déployés durant ces dernières années dans la mise au point de plusieurs méthodes théoriques pour la description des systèmes atomiques à deux électrons, il reste encore possible de faire d'autres études dans ce domaine afin de tester de nouvelles méthodes théoriques pouvant contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes de corrélations électroniques. C'est dans ce cadre que de nouvelles fonctions d'ondes de formes spéciales de type Hylleraas ont été mis au point pour décrire les systèmes atomiques à deux électrons doublement excités comme l'Hélium et les ions Hélioïdes de charge nucléaire $Z \leq 12$ [16].

D'autres fonctions d'ondes de formes spéciales de type Hylleraas ont été obtenues aussi pour le calcul des énergies à l'état fondamental en utilisant plus de termes [17,18, 19]. Les fonctions d'ondes de types Hylleraas ont permis aussi avec l'utilisation de la méthode variationnelle combinée à la théorie de l'interaction des configurations, de décrire de manière très satisfaisante quelques états singulets de même valence $((nl)^2, nlnl')$ avec $n \leq 4$ doublement excités de l'Hélium et des ions Hélioïdes [16,20,21].

Le présent travail constitue une généralisation des études à plusieurs états singulets et triplets doublement excités des électrons de même valence en utilisant de nouvelles fonctions d'ondes corrélées de forme spéciale de quatre termes de types Hylleraas et grâce à la méthode de la Constante d'Ecran par Unité de Charge Nucléaire [140], nous avons calculé les énergies des états doublement excités $(nl)^2$, $2sns^{+1,3}S^e$, $2snp^{+1,3}P^0$, $2pnp^{+1,3}D^e$.

C'est ainsi que le travail que nous présentons est articulé autour de quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous avons passé en revue sur l'étude des processus de Photoexcitation et de Photoionisation dans les ions multichargés et des sections efficaces de photoionisation.

Le deuxième chapitre est réservé à une revue de quelques méthodes théoriques décrivant les systèmes atomiques à plusieurs électrons pour le calcul des énergies des états doublement excités. Ces méthodes sont composées entre autres de la méthode de diagonalisation, la Théorie des orbitales atomiques de Slater et la méthode variationnelle de Hylleraas.

Dans la troisième partie de ce travail, nous présentons le formalisme général de la méthode de la Constante d'Ecran par Unité de Charge Nucléaire qui nous a permis de calculer les énergies des états singulets doublement excités $ns^2\ ^1S^e$, $np^2\ ^1D^e$, $nd^2\ ^1D^e$, $nf^2\ ^1I^e$ en utilisant de nouvelles fonctions d'ondes corrélée de forme spéciale pour $2 \leq Z \leq 15$

En fin le quatrième chapitre porte sur le calcul des énergies par la procédure variationnelle de quelques états singulets et triplets doublement excites $2sns^{+1,3}S^e$, $2snp^{+1,3}P^0$, $2pnp^{+1,3}D^e$ des systèmes atomiques à deux électrons en utilisant la fonction d'onde de forme spéciale.

Ces calculs ont été faite à l'aide d'un programme de calcul numérique écrit en Maxima.

Les résultats que nous avons obtenus sont en général en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles et ont fait l'objet de publication internationale en Radiation Physics and Chemistry et American Journal of Modern physics.

Enfin nous terminons par une conclusion où nous tirons les principaux enseignements de ce travail ainsi que les perspectives. Cette conclusion est suivie par une bibliographie et les annexes portant les détails de certains calculs et les publications issues de ce travail.

Chapitre I

Étude des Processus de Photoexcitation et de Photoionisation dans les ions multichargés

INTRODUCTION

Les processus de photoionisation à partir de l'état fondamental ou excité des atomes et des ions ainsi que les processus inverses de recombinaison radiative jouent un grand rôle dans les transferts radiatifs intervenant dans les plasmas de laboratoire, d'astrophysique et de fusion thermonucléaire contrôlée. L'interprétation des spectres de recombinaison, l'étude de l'équilibre entre l'ionisation et la recombinaison, les diagnostics de plasmas par émission et l'évaluation des pertes par rayonnement dues à des impuretés nécessitent la détermination des sections efficaces de photoionisation et de capture et des coefficients de recombinaison radiative.

Les progrès dans la technologie des lasers et dans les techniques des jets atomiques ont conduit récemment à un développement considérable des expériences mettant en jeu des atomes excités. En particulier l'utilisation de lasers à colorant permet de préparer sélectivement les atomes dans des niveaux excités. Parmi ces nouvelles expériences, certaines ont pour but l'étude de la photoionisation à partir des états excités et d'autres sont destinées à comprendre des mécanismes plus compliqués, comme par exemple ceux d'ionisation collisionnelle d'atomes très excités qui sont des expériences du premier type permettent de mesurer des sections efficaces de photoionisation. La plupart de ces expériences ont été réalisées dans les alcalins [22,23,24]. Les valeurs de sections efficaces ainsi obtenues sont très peu nombreuses, les expériences n'étant souvent réalisées que pour quelques longueurs d'onde bien définies. Notons aussi le développement récent de mesures de sections efficaces de photoionisation obtenues par utilisation simultanée d'un rayonnement synchrotron et d'une excitation laser [25,26]. La seconde classe d'expériences mettant en jeu des processus d'ionisation à partir d'états atomiques excités ne donnent en

général pas un accès direct aux sections efficaces de photoionisation. Par contre l'interprétation des expériences nécessite la connaissance préalable de ces grandeurs atomiques radiatives. Citons par exemple les expériences d'ionisation collisionnelle d'atomes de rubidium excités [27a,b].

En ce qui concerne la photoionisation des états excités des ions, les résultats expérimentaux sont très rares à cause des difficultés expérimentales encore non surmontées. De même les résultats expérimentaux relatifs à la recombinaison radiative sur des états excités sont peu nombreux ils se rapportent pour la plupart à des plasmas d'alcalins [28,29,30]. Parallèlement à l'essor des méthodes expérimentales, il y a un regain d'intérêt considérable pour les études théoriques de photoionisation des états excités et de recombinaison radiative des atomes et des ions. Et ceci pour répondre à la demande des expérimentateurs mais aussi, d'un point de vue plus fondamental, pour mieux comprendre les phénomènes physiques mis en jeu. En effet si les caractéristiques générales de la photoionisation des atomes et des ions dans leur état fondamental sont bien connues grâce à de nombreuses études expérimentales et théoriques [31,32] il n'en est pas de même pour la photoionisation à partir de niveaux atomiques excités.

Dans ce chapitre nous rappelons des généralités sur la photoionisation atomique et la recombinaison radiative, les sections efficaces de photoionisation. Puis nous décrivons les divers modèles théoriques permettant de calculer les grandeurs atomiques caractéristiques de ces processus.

I. PHOTOIONISATION DES ATOMES ET DES IONS

I.1 Définitions - Formules Generales

Considérons l'interaction d'un rayonnement incident monochromatique avec une cible atomique. Lorsqu'un faisceau de photons d'énergie $h\nu$ d'un tel rayonnement traverse la cible, son intensité I subit un affaiblissement qui est dû aux diverses interactions élémentaires entre les atomes ou ions de la cible et les photons diffusion élastique et

inélastique, création de paires, effet photoélectrique, etc ... Après avoir traversé l'épaisseur x de cible, l'intensité du faisceau passe de I_0 à I selon la relation [33,34] :

$$I = I_0 e^{(-\tau x)} \quad (\text{I.1})$$

Où τ est le coefficient d'absorption linéaire de la cible. Pour atteindre à partir de là les grandeurs caractéristiques à l'échelle atomique, il faut avoir une connaissance précise de la cible atomique et savoir quels processus élémentaires sont en jeu.

Les processus de photoionisation peuvent globalement être schématisés par la relation générale :



Signifiant qu'un photon d'énergie $h\nu$ arrache un électron e^- à un ion X de charge n qui peut être laissé à l'état fondamental ou dans un état excité. Pour que le processus se produise il faut que l'énergie $h\nu$ soit égale ou supérieure à l'énergie seuil ou potentiel d'ionisation I_i .

L'électron est éjecté avec l'énergie cinétique ϵ telle que:

$$\epsilon = h\nu - I_i \quad (\text{I.3})$$

Par commodité, on distingue souvent deux types de processus : la photoionisation directe et la photoionisation résonante. La figure I.1 illustre comment ces processus peuvent être distingués sur une variation typique de section efficace de photoionisation tracée en fonction de l'énergie du photon.

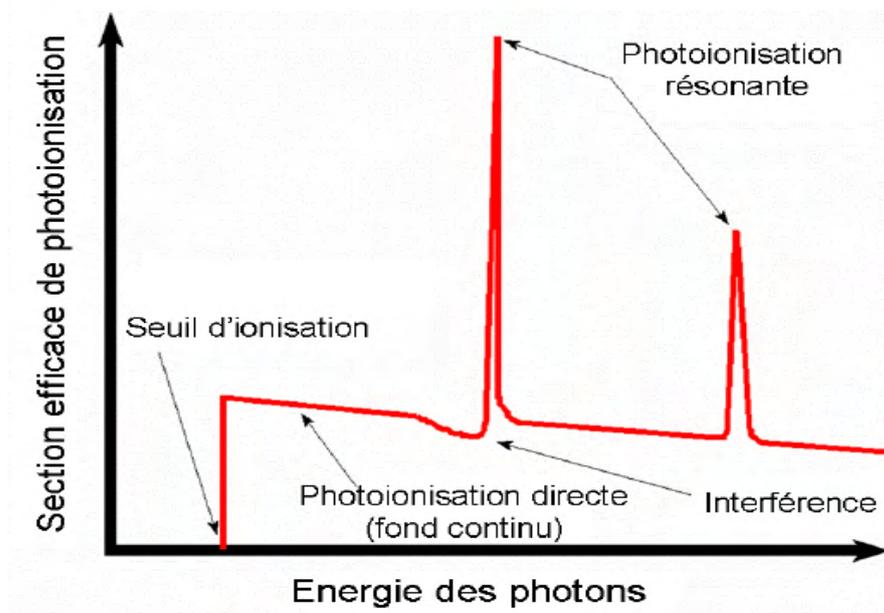


Figure I.1 : Spectre typique de photoionisation [35]

I.2 Photoionisation directe, résonante et multiple

La photoionisation directe est responsable du fond continu, en général lentement décroissant, observé sur le spectre. Elle correspond à la transition directe d'un des électrons de l'ion vers un état du continuum. C'est un processus à seuil, qui n'est possible que si l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron dans l'ion X^{n+} .

Il est représenté schématiquement dans le cas de la photoionisation en sous couche 2s d'un atome de bore sur le panneau A de la figure I.2. La photoionisation résonante est un processus en deux étapes, photoexcitation et autoionisation, schématisée sur le panneau B de la figure I.2 et représentée par la relation (I.2) :



A certaines énergies de photon discrètes (on se limite ici aux énergies supérieures au premier seuil d'ionisation), le photon peut être absorbé par l'ion et transférer un ou plusieurs électrons vers des orbitales liées vacantes: c'est l'effet de photoexcitation, laissant

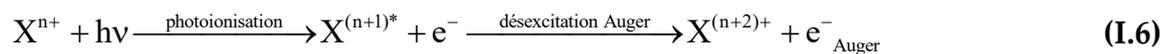
l'ion dans un état excité X^{n+*} (fig. I.2-B-a). Il est observé lorsque l'énergie du photon est égale à la différence des énergies de liaison des électrons dans les orbitales de départ et d'arrivée. L'ion est laissé dans un état très excité, souvent avec une lacune en couche interne. Si le mode privilégié de désexcitation est l'autoionisation: un électron externe vient combler la lacune interne, l'énergie libérée servant à émettre un électron vers le continuum.

La photoionisation résonante est responsable des raies observées dans le spectre de la figure I.2. Notons que les processus (I.1) et (I.2) ayant les mêmes états initiaux et finals, ils peuvent interférer et produire des raies de forme asymétrique (profils de Fano) [36].

Un autre effet des corrélations électroniques est la photoionisation multiple. Elle peut être directe ou résonante, soit par émission simultanée de deux électrons ou plus vers le continuum (processus « shake off », fig. I.2-C-a) :



soit par désexcitation Auger (fig. I.2-C-b) d'une lacune en couche interne créée suite à une photoionisation directe (I.1) ou une photoexcitation :



Un électron d'une couche plus externe vient combler la lacune de l'ion excité $X^{(n+1)*}$, l'excès d'énergie ainsi dégagé servant à envoyer dans le continuum un second électron appelé « électron Auger ».

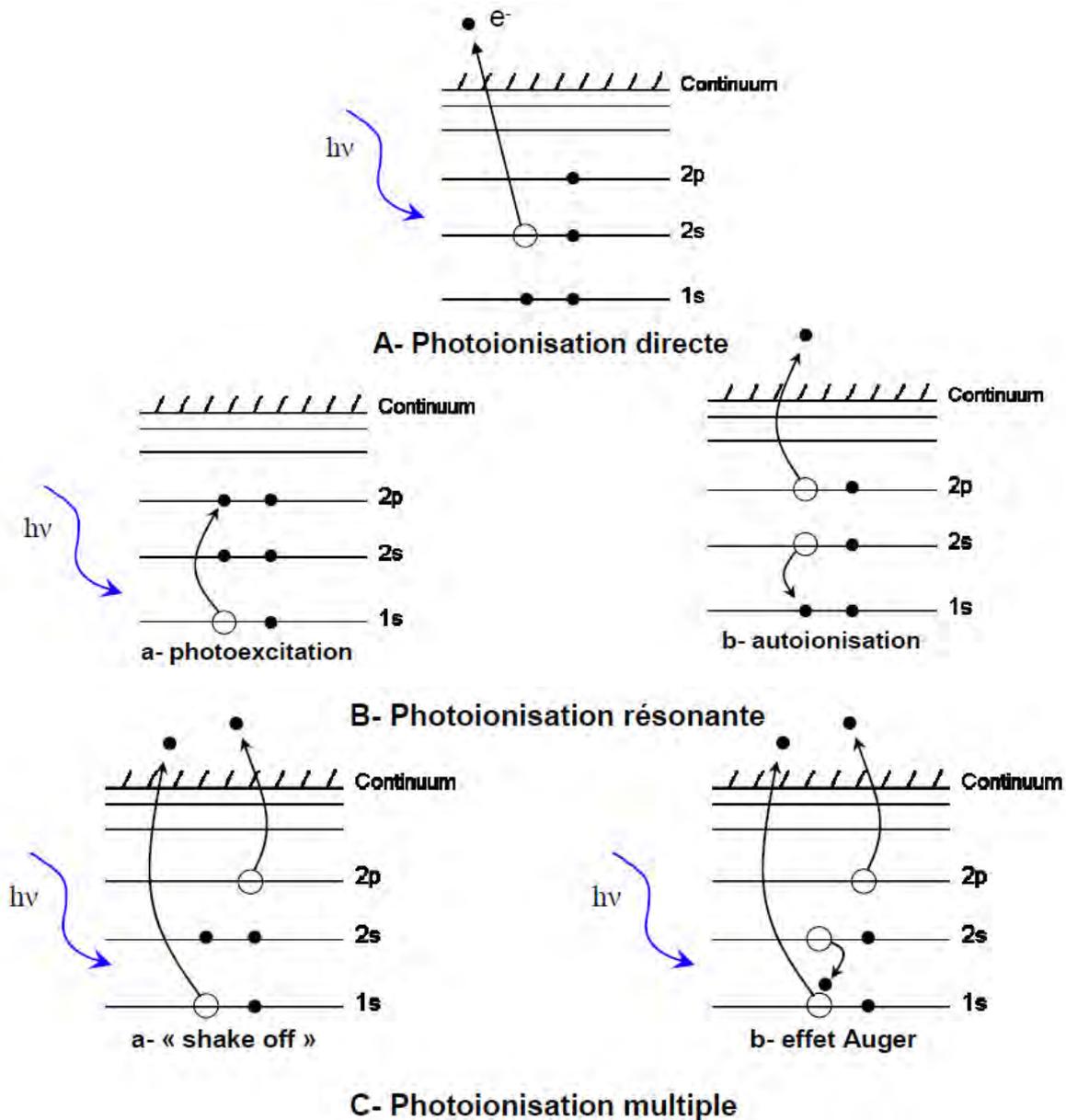


Figure I.2: Illustration schématique des processus de photoionisation directe (A), photoionisation résonante (B) et photoionisation multiple (C) sur un schéma de niveaux de l'atome de bore [35].

I.3 Expression de la section efficace de photoionisation

De la mesure du coefficient d'absorption linéaire du matériau de la cible à l'aide de l'expression (I.1) on déduit la section efficace de photoionisation que nous définissons maintenant.

Considérons une cible homogène de section de surface S , d'épaisseur dx soumise par unité de temps à un rayonnement monochromatique formé d'un flux homogène de N_p photons par unité de surface.

Soient $\tau_{i \rightarrow f}$ la probabilité pour qu'un photon soit absorbé par parcours unité, N_i le nombre d'atomes ou d'ions par unité de volume de cible dans leur état initial, et $w_{i \rightarrow f}$ la probabilité par unité de temps pour qu'un atome ou ion soit ionisé. Le nombre dN_p de photons absorbés par unité de temps est :

$$dN_p = N_p S \tau_{i \rightarrow f} dx \quad (\text{I.7})$$

En considérant l'affaiblissement du flux de photons. Ce même nombre dN_p est obtenu aussi en considérant les atomes ou ions de la cible qui sont ionisés

$$dN_p = N_i S w_{i \rightarrow f} dx \quad (\text{I.8})$$

Des deux expressions (I.7) et (I.8) on déduit $N_p \tau_{i \rightarrow f} = N_i w_{i \rightarrow f}$ et les deux définitions équivalentes de la section efficace de photoionisation $\sigma_{i \rightarrow f}$:

$$\sigma_{i \rightarrow f} = \frac{\tau_{i \rightarrow f}}{N_i} = \frac{w_{i \rightarrow f}}{N_p} \quad (\text{I.9})$$

La première définition indique très clairement la signification physique de la section efficace. Elle a les dimensions d'une surface et représente la probabilité d'absorption, rapporté à un parcours unité, de chaque photon incident dans le cas où le milieu cible ne lui offrirait qu'un atome ou ion par unité de volume. La section efficace est d'ordinaire exprimée en cm^2 , en barns ($1\text{b} = 10^{-24} \text{cm}^2$) ou Mégabarns ($1\text{Mb} = 10^{-18} \text{cm}^2$)

(L'unité de section efficace est le mètre carré mais le barn (b) est très souvent utilisé:

$1 \text{ b} = 10^{-24} \text{ cm}^2 = 10^{-28} \text{ m}^2$, soit la surface d'un carré de dix femtomètres de côté c'est-à-dire l'ordre de grandeur du diamètre d'un noyau atomique).

Il est rare que les photons ne provoquent qu'un seul processus élémentaire (I.2) pour une cible non polarisée il y a donc lieu de sommer sur les états initiaux et finals possibles pour obtenir la section efficace

$$\sigma = \sum_{i,f} \sigma_{i \rightarrow f} \quad (\text{I.10})$$

C'est cette grandeur qui est directement liée au coefficient linéaire d'absorption

$\tau = \sum_{i,f} \tau_{i \rightarrow f}$ défini par la relation (I.1)

$$\sigma = \frac{\tau}{N_i} = \frac{A}{N_a} \frac{\tau}{\rho} \quad (\text{I.11})$$

Où A est la masse atomique de l'absorbant et ρ sa masse volumique, et N_a le nombre d'Avogadro. Les mesures expérimentales du coefficient d'absorption ne peuvent donc conduire à des valeurs absolues de la section efficace que si la cible est connue parfaitement, c'est-à-dire principalement pour les gaz [37].

La deuxième définition de la section efficace donnée par la relation (I.9) en rapport avec la probabilité par unité de temps $w_{i \rightarrow f}$ permet d'établir l'expression générale de la section efficace, à partir de laquelle les calculs théoriques peuvent être effectués.

L'établissement détaillé de cette expression est exposé dans de nombreux ouvrages [38,39,40] ou articles de revue [32,41,42], et nous n'en donnons ici que les grandes lignes.

I.3.1 Formule générale

Dans le cas où un seul électron est éjecté après absorption d'un photon, le processus de photoionisation est le suivant :



L'atome ou ion $X^{(Z-1)+}$ de charge $(z-1)e$ initialement dans l'état i passe à l'état final f composé de charge ze dans l'état j et de l'électron éjecté.

La probabilité par unité de temps $w_{i \rightarrow f}$ est la probabilité pour que $X^{(Z-1)+}$ passe de l'état initial discret i à final f du continuum composé de X^{Z+} dans l'état discret j et d'un électron éjecté, suite à l'absorption d'un photon suivant le schéma (I.12). Les principes de base de

l'électrodynamique quantique permettent d'obtenir l'expression de la probabilité de transition par unité de temps $w_{i \rightarrow f}$.

Le système électronique $X^{(Z-1)+}$ et le champ électromagnétique des photons sont couplés par l'intermédiaire du Hamiltonien d'interaction H_{int} . En considérant l'action de H_{int} comme faible la probabilité de transition par unité de temps est obtenue au premier ordre

de la théorie des perturbations dépendantes du temps à l'aide de la règle d'or Fermi [43,44].

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle \psi_f | H_{\text{int}} | \psi_i \rangle \rho_{E_f} \quad (\text{I.13})$$

Dans la relation (I.13), les vecteurs d'états initial $|\psi_i\rangle$ et final $|\psi_f\rangle$ sont les états propres de l'équation de Schrödinger de $X^{(Z-1)+}$

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (\text{I.14})$$

avec les énergies E_i et E_f telles que la relation

$$E_f - E_i = \hbar\nu \quad (\text{I.15})$$

exprime la conservation de l'énergie. L'état initial $|\psi_i\rangle$ est normalisé à l'unité et l'état final $|\psi_f\rangle$ est normalisé par unité d'énergie suivant [39]:

$$\langle \psi_f | \psi_{f'} \rangle = \pi \delta(E_f - E_{f'}) \quad (\text{I.16})$$

La densité d'états correspondant à l'énergie E_j de l'état final ρ_{E_j} (équation I.13) s'identifie avec la densité des états dans le continuum. La relation de normalisation (I.16) donne $\rho_{E_f} = \frac{1}{\pi}$. A l'approximation non relativiste qui convient bien aux basses énergies des électrons et en négligeant les effets de spin, l'Hamiltonien H (équation I.14) du système électronique $X^{(Z-1)+}$ de numéro atomique Z et de nombre d'électrons N a pour expression [45,40]

$$H = \sum_{j=1}^N \left(\frac{\vec{p}_j^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_j} \right) + \sum_{j>k=1}^N \frac{e^2}{r_{jk}} \quad (\text{I.17})$$

Dans la relation (I.17), e est la charge élémentaire de l'électron, m sa masse, \vec{p}_j l'impulsion de l'électron j $r_j = |\vec{r}_j|$ le module de son rayon vecteur \vec{r}_j rapporté au noyau considéré comme immobile, et $r_{jk} = |\vec{r}_j - \vec{r}_k|$.

En considérant qu'un seul photon de vecteur d'onde \vec{k} , de polarisation $\vec{\varepsilon}$ et d'énergie $h\nu$ est absorbé, on a pour H_{int} (équation I.13) dans l'approximation non relativiste :

$$H_{\text{int}} = \sum_{j=1}^N \frac{e}{mc} \vec{p}_j \cdot \vec{A}_j \quad (\text{I.18})$$

Où c est la vitesse de la lumière et \vec{A}_j le potentiel vecteur du champ électromagnétique agissant sur l'électron j . En développant \vec{A}_j en ondes planes polarisées [41,44] et en utilisant les relations (I.9), (I.10), (I.13) et (I.18) on trouve l'expression générale de la section efficace de photoionisation :

$$\sigma(h\nu) = \frac{2e^2}{m^2 c \nu} \sum_{i,f} |\langle \psi_f | \sum_{j=1}^N \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p}_j \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_j) | \psi_i \rangle|^2 \quad (\text{I.19})$$

Cette formule générale dépend explicitement de la direction \vec{k} des photons incidents, mais se simplifie dans le cas d'approximations particulières.

I.3.2 L'approximation dipolaire

Lorsqu'il s'agit d'utiliser l'approximation de photons dipolaire de faibles énergies, on utilise l'approximation dipolaires ou approximation des grandes longueurs d'onde [39]. Elle correspond au cas où les dimensions atomiques sont petites par rapport à la longueur d'onde du rayonnement monochromatique incident, et s'exprime par la condition $\vec{k} \cdot \vec{r}_j \ll 1$ ($j = 1, \dots, N$). Toutes les exponentielles de la formule (I.19) sont alors assimilables à l'unité et la section efficace de photoionisation s'écrit:

$$\sigma = \sigma_v(h\nu) = \frac{2e^2 \hbar^2}{m^2 c \nu} \sum_{i,f} |\langle \psi_f | \vec{\varepsilon} \cdot \sum_{j=1}^N \vec{\nabla}_j | \psi_i \rangle|^2 \quad (\text{I.20})$$

et ne dépend plus de la direction \vec{k} des photons incidents. " la formule (I.20) est dite formule vitesse du dipôle" de la section efficace puisqu'elle fait intervenir l'opérateur

$\vec{p} = \sum_{j=1}^N \vec{p}_j = -i\hbar \sum_{j=1}^N \vec{\nabla}_j$ qui est proportionnel à l'opérateur somme des vecteurs vitesses des

électrons. On peut utiliser une autre expression, dite formule "longueur du dipôle" en tenant compte des propriétés de commutation du Hamiltonien H (équation I.17). Pour un opérateur A ne dépendant pas explicitement du temps t , la dérivée totale par rapport à t est telle que [40] :

$$i\hbar \frac{dA}{dt} = [A, H]$$

(I.21)

Pour l'opérateur $\vec{r} = \sum_{j=1}^N \vec{r}_j$, on obtient :

$$\frac{i\hbar}{m} \sum_{j=1}^N \vec{p}_j = \left[\sum_{j=1}^N \vec{r}_j, H \right] \quad (I.22)$$

et puis, d'après l'équation (I.14)

$$\langle \psi_f | \vec{\epsilon} \cdot \sum_{j=1}^N \vec{p}_j | \psi_i \rangle = -\frac{im}{\hbar} (E_i - E_f) \langle \psi_f | \vec{\epsilon} \cdot \sum_{j=1}^N \vec{r}_j | \psi_i \rangle \quad (I.23)$$

En utilisant la relation (I.15) la formule "longueur du dipôle" de la section efficace de photoionisation s'écrit :

$$\sigma = \sigma_L (h\nu) = \frac{8\pi^2 \nu e^2}{c} \sum_{i,f} \left| \langle \psi_f | \vec{\epsilon} \cdot \sum_{j=1}^N \vec{r}_j | \psi_i \rangle \right|^2 \quad (I.24)$$

Il est à noter que la formule "accélération du dipôle" de la section efficace peut être aussi obtenue à l'aide des propriétés de commutation de H [40,46], mais elle est beaucoup moins utilisée que les deux autres formules "vitesse" et "longueur" du dipôle.

Des expressions (I.20) et (I.24) on en déduit pour une cible non polarisée l'expression générale de la section efficace de photoionisation, en moyennant sur tous les états initiaux de même énergie E_i et en sommant sur tous les états finals de même énergie E_f [41,47] :

$$\sigma(h\nu) = \frac{4}{3} \pi \alpha a_0^2 (h\nu) \frac{1}{g_i} S_{fi} \quad (I.25)$$

En considérant la relation (I.25) on a en particulier pour $\sigma_L (h\nu)$:

$$S_{fi}^L = \sum_{i,f} \left| \langle \psi_f | \sum_{j=1}^N \vec{r}_j | \psi_i \rangle \right|^2 \quad (I.26)$$

Et pour $\sigma_V (h\nu)$:

$$S_{fi}^V = \frac{4}{(h\nu)^2} \sum_{i,f} \left| \langle \psi_f | \sum_{j=1}^N \vec{V}_j | \psi_i \rangle \right|^2 \quad (I.27)$$

Dans l'équation (I.25), α est la constante de structure fine, a_0 le rayon de Bohr, $h\nu$ l'énergie du photon incident exprimée en Rydbergs, g_i la dégénérescence du niveau

d'énergie initial. La grandeur S_{fi} est exprimée en unités atomiques [39]. Le facteur 1/3 dans (I.25) provient de la sommation sur la polarisation $\vec{\varepsilon}$ du photon incident.

La détermination de la section efficace de photoionisation suppose la connaissance des états $|\psi_i\rangle$ et $|\psi_f\rangle$ de l'élément $X^{(Z-1)+}$ de numéro atomique Z et de nombre d'électrons N.

Pour un système à plus d'un électron, l'Hamiltonien H (équation I.17) n'est pas séparable en variables monoélectroniques à cause des termes biélectroniques $\frac{e^2}{r_{jk}}$. Il n'y a pas alors

de solutions exactes $|\psi_i\rangle$ et $|\psi_f\rangle$ à l'équation de Schrödinger (I.14), Il y a lieu de recourir à des solutions approchées, moyennant certaines hypothèses typiques des différents modèles atomiques théoriques utilisés. La relation (I.23) n'est en général plus vérifiée et les formules "longueur" et "vitesse" du dipôle de la section efficace donnent des résultats différents. Selon la formule retenue différentes régions de l'espace de configuration ont une importance relative plus grande que d'autres dans les calculs. Ainsi la formule "longueur" du dipôle est plus appropriée aux rayons moyens, et la formule "vitesse" du dipôle plutôt aux rayons petits. Les différences de résultats entre ces deux formules mesurent le degré d'approximation des solutions approchées dans tout l'espace de configuration.

I.3.3 Forces d'oscillateur et autres grandeurs caractéristiques

La section efficace de photoionisation est liée à d'autres grandeurs fondamentales. La

densité de forces d'oscillateur $\frac{df(h\nu)}{d(h\nu)}$ qu'on définit dans le spectre du continuum [23,39]

lui est directement proportionnelle :

$$\frac{df(h\nu)}{d(h\nu)} = (4\pi^2\alpha a_0^2)^{-1}\sigma(h\nu) \quad (\text{I.28})$$

Cette notion de densité de forces d'oscillateur complète la notion habituelle de forces d'oscillateur des transitions dans le spectre discret [39,41]. La distribution des forces d'oscillateur dans tout le spectre, discret et continu, est importante [48] du fait des règles de somme très utiles auxquelles elles obéissent [49].

La section efficace de photoionisation est directement reliée à la distribution angulaire des photoélectrons émis, qui est si importante en spectroscopie d'électrons [39,50,47].

De fait, si on considère l'état final $|\psi_f\rangle$ comme étant constitué d'un ion et d'un électron émis dans une direction bien définie la même expression (I.20) ou (I.24) désigne aussi la section efficace différentielle de photoionisation $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, $d\Omega$ étant l'élément d'angle solide d'éjection du photoélectron.

La section efficace différentielle $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ permet d'obtenir la distribution angulaire des photoélectrons [51], et la section efficace de photoionisation σ s'en déduit par intégration sur tous les angles d'éjection [40,42].

A l'approximation dipolaire, on obtient pour une polarisation linéaire des photons incidents et un élément cible non polarisé, la relation générale [50] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(h\nu) = \frac{\sigma(h\nu)}{4\pi} [1 + \beta(h\nu)P_2(\cos\theta)] \quad (\text{I.29})$$

Dans cette relation, $\beta(h\nu)$ est le paramètre d'asymétrie, $P_2(\cos\theta)$ le polynôme de Legendre d'ordre 2, et θ l'angle entre le vecteur polarisation $\vec{\varepsilon}$ des photons et le vecteur d'onde \vec{k}_e du photoélectron émis.

I.4 Séries de Rydberg

I.4.1 Définition

Un atome ou ion de Rydberg se forme lorsqu'un système atomique se trouvant à l'état excité voit l'un de ses électrons occuper des états de plus en plus excités caractérisés par une augmentation du nombre quantique principal n . L'électron transitant d'un état excité à un autre est appelé électron externe et les autres constituent les électrons internes formant avec le noyau une sorte de système hydrogénoïde de charge effective Z^* . Les atomes ou ions de Rydberg portent le nom du physicien suédois Johannes Rydberg qui les a définis en 1888. Ces systèmes atomiques sont très sensibles à l'action d'un champ extérieur, aux processus de collision entre particules, au rayonnement électromagnétique etc... et font l'objet d'intenses recherches tant au plan expérimental qu'au plan théorique.

Dans le cas général, les états autoionisants (configuration doublement excitée), des systèmes atomiques à plusieurs électrons sont désignés sous le label $(Nl, nl')^{2S+1}L^\pi$ [52].

Dans cette notation, N et n représentent respectivement les nombres quantiques

principaux de l'électron interne et de l'électron externe : $n = N, N+1, N+2, \dots$; l et l' représentent respectivement leurs nombres quantiques orbitaux ; S désigne le spin total ; L caractérise l'état quantique considéré (S, P, D, F.....) et π la parité du système.

Par exemple, pour $N = 2$ (on parle alors de seuil d'excitation $N = 2$) et $n = 3$, on peut avoir les configurations doublement excitées (2s3s), (3s3p), (2p3d), etc. l'ensemble des états autoionisants convergeant vers le même seuil d'excitation, donne une série de configurations appelées états ou série de Rydberg.

En mécanique quantique, la symétrie des états appelées parité, joue un rôle très important dans les processus d'interaction rayonnement matière plus précisément dans les règles de sélection. Ainsi la parité du système ou de l'état quantique satisfait à la relation simple $\pi = (-1)^l$ et ceci indépendamment du nombre quantique magnétique m .

Pour les états autoionisants, le système possède plusieurs particules (électrons dans le cas des systèmes atomiques). Avec une très bonne approximation, la fonction d'onde globale peut être écrite sous la forme de produits des fonctions d'ondes individuelles de chaque particule. Si le système possède un moment angulaire total $L = \sum_i l_i$ bien déterminé, alors on en déduit que le système a une parité paire « even en anglais » (ou impaire, odd en anglais), si L est paire (ou impaire). La parité s'écrit donc $\pi = (-1)^L$.

I.4.2 Termes spectraux

Par analogie avec les atomes hydrogénoïdes, les états énergétiques des atomes sont appelés termes atomiques ou encore termes spectraux notés $^{2S+1}L_J$ dans l'approximation du couplage LS (ou encore approximation spin-orbite). Dans cette notation, le nombre $(2S + 1)$ désigne la multiplicité du niveau déterminé par la valeur du spin total S . Connaissant la valeur de la multiplicité, on peut en déduire soit le spin total S soit le nombre de sous-niveaux formés par scission du niveau considéré par suite de l'interaction spin-orbite. Précisons que le nombre de sous-niveaux dû au couplage LS est déterminé par le nombre de projections possibles du moment angulaire de spin sur la direction du moment angulaire orbital L lorsque $S \leq L$. Si $S \geq L$, alors le nombre de sous-niveaux est déterminé par le nombre de projections possibles du moment angulaire orbital L sur la direction du moment angulaire de spin et est égal à $2L+1$ (cependant on notera que même dans ce cas,

la multiplicité est toujours désigné par le nombre $(2S + 1)$. Suivant la valeur du spin total S , on distingue différents états appelés, singulets, doublets, triplets, quadruplets, etc. ainsi qu'explicités par les valeurs de S :

$S = 0$	$2S + 1 = 1$: états singulets
$S = 1/2$	$2S + 1 = 2$: états doublets
$S = 1$	$2S + 1 = 3$: états triplets
$S = 3/2$	$2S + 1 = 4$: états quadruplets

Par exemple, dans le cas de l'atome d'Hélium de configuration $1s^2$, les spins des deux électrons peuvent être soit antiparallèles ($S = +1/2 - 1/2 = 0$, ce qui correspond à un état singulet) soit parallèles ($S = +1/2 + 1/2 = 1$, ce qui correspond à un état triplet). De même, dans le cas de l'atome de lithium de configuration $1s^2 2s^1$, les spins des deux électrons dans l'état $1s^2$ sont antiparallèles ; le spin total $S = 1/2$, ce qui correspond à un état doublet). Mais les spins des trois électrons peuvent aussi être tous parallèles ($S = +3/2$, ce qui correspond à un état quadruplet). Un état quadruplet du lithium peut être par exemple l'état excité $1s^1 2s^1 2p^1$. Un cas particulier très intéressant qui a fait l'objet d'intenses recherches durant ces dix dernières années est celui des états singulets et triplets des systèmes atomiques à deux électrons encore appelés systèmes héliumoides.

Tableau 1: Termes spectraux

$S=0 ; L=J$	0	1	2	3	4	5	6
Etat singulet	1S_0	1P_1	1D_2	1F_3	1G_4	1H_5	1I_6
$S=1 ; L \neq J$	0	1	2	3	4		
J	0 1	0 1 2	1 2 3	2 3 4	3 4 5		
Etat triplet	3S_0 3S_1	3P_0 3P_1 3P_2	3D_1 3D_2 3D_3	3F_2 3F_3 3F_4	3G_3 3G_4 3G_5		

Le tableau 2 ci-dessous [53] regroupe quelques-uns de ces états, et il est facile de constater que la parité n'est pas uniforme contrairement aux états symétriques de double excitation qui sont tous de parité paire « e »

Tableau 2 : Parités de quelques séries de Rydberg des systèmes atomiques à deux électrons

Valeur de l	0	1	2	3
Valeur de l'	0	1	2	3
Etat quantique	S	P	D	F
Valeur de L	0	1	2	3
Parité $\pi = (-1)^L$	even	Odd	even	Odd
Termespectroscopique	S^e	P^o	D^e	F^o
Etatexcité(Nl,nl') $^{2S+1}L^\pi$	$(Nsns)^{1,3}S^e$	$(Nsns)^{1,3}P^o$	$(Npnp)^{1,3}D^e$	$(Npnd)^{1,3}F^o$

Dans le cas des systèmes atomiques à plus de deux électrons, les séries de Rydberg sont définies en considérant les deux électrons de la couche la plus externe du système atomique, tous les autres électrons formant avec le noyau une sorte de cœur « fermé ». Par exemple dans le cas du Béryllium considéré comme un supra-système héliumoïde contenant dans ses deux premières couches principales deux électrons, la configuration de l'état fondamental s'écrit $1s^2 2s^2 \ ^1S^e$. Pour constituer les séries de Rydberg, les deux électrons $2s^2$ sont portés dans des états excités. Ce qui peut donner par exemple les séries $1s^2 2pns \ ^{1,3}P^o$ et $1s^2 2pnd \ ^{1,3}P^o (n \geq 2)$ convergeant vers le seuil d'excitation $2p$.

II.1. Caractéristiques du montage expérimental

II.1.1 Introduction à l'expérience

L'étude des processus de photoionisation des ions impose différentes contraintes quant au choix des techniques expérimentales à employer. Plusieurs voies d'étude complémentaires sont ouvertes : elles utilisent pour l'essentiel les quatre sources principales d'informations mesurables pour ce type d'interaction ; celles-ci sont présentées Figure I.3

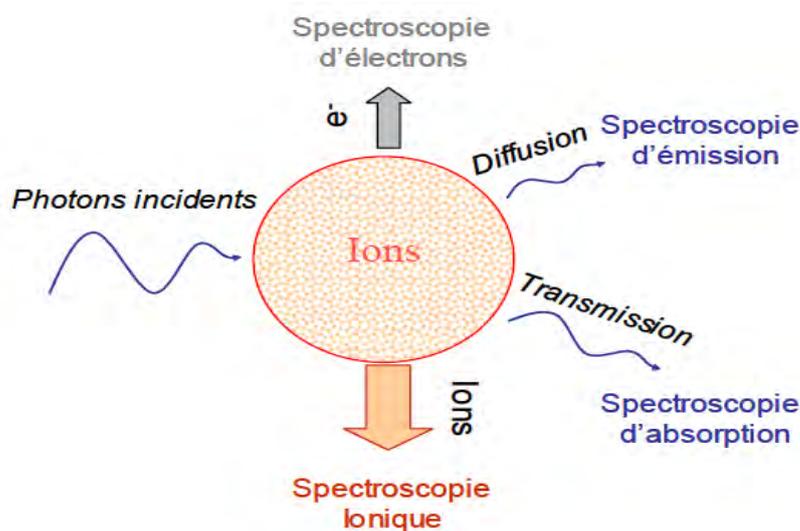


Figure I.3 : Représentation des principales techniques utilisées pour étudier l'interaction entre un rayonnement X-UV et des ions [54].

La spectrométrie d'absorption analyse le rayonnement transmis par les atomes ou ions cibles, en fonction de l'énergie du rayonnement incident. Elle permet de mesurer des sections efficaces de photoabsorption. La spectrométrie ionique consiste à détecter les ions ayant changé de charge, c'est-à-dire ceux ayant perdu au moins un électron pendant l'interaction avec le rayonnement incident. Cette technique spectroscopique permet de mesurer des sections efficaces totales de photoionisation simple et multiple.

La spectrométrie d'électron permet de détecter le nombre, l'énergie et la distribution angulaire des photo-électrons qui sont émis lors des processus de photoionisation. Elle donne donc accès aux mesures de sections efficaces partielles de photoionisation, ainsi qu'aux paramètres d'asymétrie angulaire.

Enfin, la spectroscopie de fluorescence consiste à étudier les propriétés spectrales du rayonnement émis par les ions cibles après leur interaction avec le rayonnement incident. Cette technique permet d'obtenir des informations sur les voies de désexcitation radiative. Pour l'étude des processus de photoionisation dans des espèces ioniques, ce sont les spectroscopies d'absorption, électronique et ionique qui ont été utilisées :

Dans le cas de la spectroscopie d'absorption, les ions cibles et la source de rayonnement incident peuvent être produits par décharge [55] ou par laser [56,57]. Ces techniques sont limitées à la mesure globale de sections efficaces de photoabsorption de milieux (plasmas) où coexistent de nombreux états de charge pouvant occuper un grand nombre d'états d'énergie, suivant les conditions thermodynamiques du milieu considéré. Dans ces conditions, la mesure des données atomiques détaillées s'avère très délicat et ne peut être réalisée précisément que dans le cas de plasmas d'ions légers peu ionisés [58]. La spectroscopie d'électron a été très peu utilisée pour l'étude des processus de photoionisation dans les ions. Ce sont des expériences faisceau/faisceau où les ions sont produits dans des sources à décharge et où les photons proviennent du rayonnement synchrotron [59,60]. Cette technique d'analyse est limitée à ce jour à l'étude des ions monochargés, du fait de la faible transmission des analyseurs (spectromètres, analyseur à miroir cylindrique CMA) qui sont utilisés.

II.1.2 Technique des faisceaux colinéaires

La technique des faisceaux colinéaires permet de mesurer en valeur absolue des sections efficaces de photoionisation aussi faibles que 10^{-19} cm², rendant possible l'étude d'un grand nombre d'ions simplement et multichargés sur un vaste domaine d'énergies de photon.

Son principe consiste à mélanger colinéairement sur une distance aussi grande que possible un faisceau d'ions avec un faisceau de photons, généralement le rayonnement synchrotron issu d'un onduleur ou d'un aimant de courbure, et d'analyser la charge des ions après l'interaction avec les photons. Elle fut développée initialement pour des expériences d'impact électronique, et a été adaptée pour la première fois par Lyon et al. [61] à Daresbury pour mesurer des sections efficaces de photoionisation d'ions monochargés produits par une source à décharge ou à ionisation de surface [62].

Le développement des onduleurs dans les années 90 dans les centres de rayonnement synchrotron a apporté une forte augmentation du flux de photons disponible, ce qui a permis de construire de nouvelles expériences capables de mesurer des sections efficaces de photoionisation plus faibles et d'élargir le nombre des ions étudiés.

L'expérience PISI (pour Photoionisation d'Ions par Spectrométrie Ionique) montée sur l'anneau Super ACO du Laboratoire de l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE) d'Orsay a été la première à coupler une source d'ions multichargés RCE (Electron Cyclotron Resonance) avec des photons issus d'un onduleur de cette machine [63]. D'autres montages sont apparus pratiquement simultanément à l'ALS (Advanced Light Source) aux Etats-Unis [64], à la Photon Factory [65] et sur Spring 8 [66] au Japon, et à ASTRID au Danemark [67].

Cette dernière expérience permet de réaliser les mesures absolues de sections efficaces de photoionisation dans la série isonucléaire du fer, parallèlement à la réalisation de ces mesures, une nouvelle expérience a été conçue et construite au LIXAM (Laboratoire d'Interaction du rayonnement X Avec la Matière). Elle est maintenant installée d'une façon permanente sur la ligne de lumière PLEIADES de l'anneau de stockage SOLEIL. Elle couple une source d'ions à résonance cyclotronique électronique au faisceau de rayonnement synchrotron de domaine spectral allant de 10 à 1000 eV, permettant en particulier d'étudier des états de charges élevés et des processus de photoionisation en couches plus profondes.

II.1.3 Description du montage expérimental d'ASTRID

Une vue 3D du montage expérimental d'ASTRID est présentée sur la figure I.5 [68]. C'est un montage classique en faisceaux colinéaires: un faisceau d'ions, produits dans une source et sélectionnés en charge et en masse, est mélangé à un faisceau de rayonnement synchrotron monochromatique, la charge des ions étant analysée après l'interaction.

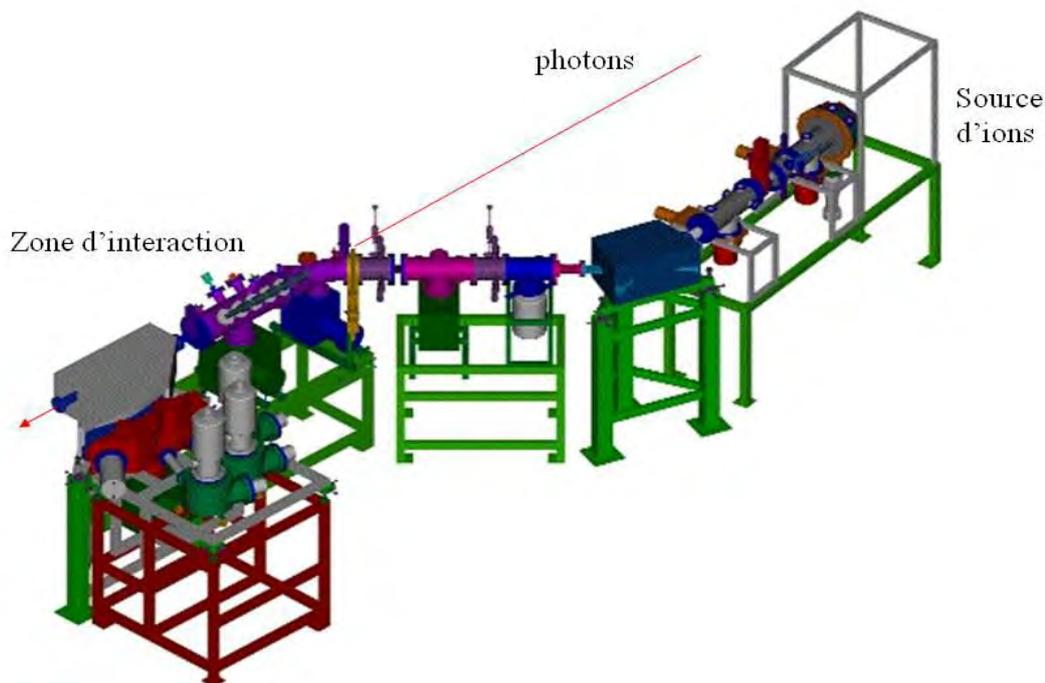


Figure I.4 : Vue 3D du dispositif expérimental installé à ASTRID [25]

II.1.4 Photons

II.1.4.1 Rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron est le rayonnement électromagnétique émis par les particules chargées accélérées, comme les électrons qui se déplacent à des vitesses relativistes sur des trajectoires courbes dans les anneaux de stockage. L'utilisation de ce rayonnement présente plusieurs avantages pour les expériences: une bonne intensité du flux de photons délivré, une grande stabilité et une large gamme spectrale qui permet d'étudier les processus de photoionisation dans les différentes sous-couches électroniques des ions.

Pour les expériences, on peut utiliser le rayonnement synchrotron produit par l'anneau de stockage ASTRID à l'université d'Aarhus au Danemark. Le montage expérimental est installé de façon permanente sur la ligne de lumière « Miyake » de l'unique onduleur d'ASTRID. Les principales caractéristiques de l'onduleur sont résumées dans le tableau 3

Caractéristique	Valeur
Domaine spectral (eV)	15-180
Période magnétique λ_0 (mm)	55
Nombre de périodes	30
Champ maximum B_0	0.56
Entrefer minimum g (mm)	25
K_{max}	2.36
Pouvoir résolvant	2000

Tableau 3 : récapitulatif des caractéristiques de l'onduleur d'ASTRID [35]

II.1.4.2 Calibration de l'énergie des photons

L'échelle en énergie donnée par le monochromateur peut différer de l'énergie réelle des photons de quelques dixièmes d'électronvolts à plus d'un électronvolt suivant la gamme d'énergie. Deux gaz rares, par exemple le krypton et l'hélium, dont l'énergie des raies de photoexcitation a déjà été mesurée avec précision He [7], Kr [69] sont injectés dans la cellule à une pression de l'ordre de 0,1 mbar. L'énergie des photons est balayée autour des valeurs des raies d'ionisation dans ces gaz, et le spectre de photoionisation obtenu permet de corriger l'énergie réelle délivrée par le monochromateur. La figure I.5 donne un exemple de spectre obtenu par ionisation du krypton.

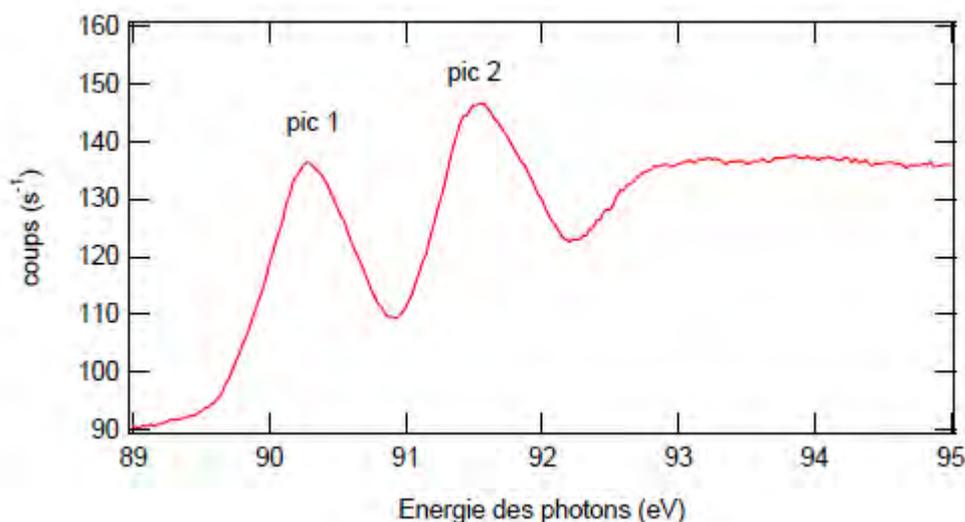
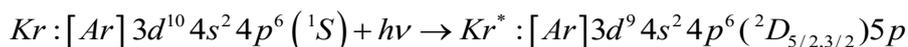


Figure I.5 : Spectre d'ionisation du krypton dans la région 89-95 eV obtenu à l'aide de la cellule à Gaz [35]

Le principe de la cellule à gaz est le suivant: les ions produits par la photoionisation d'un gaz rare, l'hélium par exemple, sont collectés par une électrode. Le courant mesuré sur l'électrode est proportionnel à la section efficace de photoionisation.

Les deux pics observés correspondent aux composantes $J=3/2$ et $J=1/2$ du doublet 2P associées aux transitions :



Pour cet exemple, l'écart entre l'énergie indiquée par le monochromateur et l'énergie de référence est de 0,93 eV.

II.1.4.3 flux de photons

Afin de pouvoir déterminer les sections efficaces absolues de photoionisation, il faut connaître le flux de photons absolu dans la zone d'interaction. Les variations du flux en fonction du temps (dues à la décroissance du courant d'électrons dans l'anneau de stockage) et en fonction de l'énergie des photons (dues au spectre d'émission de l'onduleur et à la transmission des optiques de la ligne) doivent être également corrigées. Le flux n'est mesuré qu'en valeur relative par la photodiode car son rendement peut varier avec le temps ou l'emplacement éclairé par les photons. Le rendement est déterminé après chaque enregistrement de spectre en injectant à différentes pressions dans la cellule des gaz rares (He ou Ne) dont la section efficace de photoionisation est connue [70].

II.1.5 Ions

II.1.5.1 Source à Résonance Cyclotronique Electronique (RCE)

La première source à résonance cyclotronique électronique a été conçue et développée au CEA de Grenoble en 1967 dans le but d'étudier la fusion par confinement magnétique [71]. Depuis leur conception, les sources RCE ont joué un rôle primordial dans le développement de la physique atomique et nucléaire, ainsi que dans d'autres domaines de la science et des technologies appliquées. Le choix de ce type de source pour nos expériences a été motivé par plusieurs avantages présentés par les sources RCE comparées aux autres sources d'ions:

- Elles produisent des courants élevés (de l'ordre du μA jusqu'à 1 mA) pour les ions d'état de charge moyennement élevé qui nous intéressent;
- Les faisceaux d'ions produits par ces sources sont continus et stables, ce qui est très important pour la mesure des sections efficaces de photoionisation, l'acquisition des spectres nécessitant plusieurs heures;
- Les sources à aimants permanents sont compactes.

Le principal inconvénient des sources RCE est qu'elles produisent des ions non seulement dans l'état fondamental, mais également dans des états excités métastables qui peuvent contribuer à des spectres de photoionisation.

II.1.5.2 Principe de fonctionnement d'une source RCE

Dans une source à Résonance Cyclotronique Electronique, un plasma est confiné magnétiquement dans une chambre qui sert de réservoir d'ions. Les ions sont produits par ionisation d'un gaz par collisions avec des électrons énergétiques. Sous l'influence du champ magnétique, les électrons du plasma spiralent autour des lignes de champ à leur fréquence cyclotronique (de l'ordre de quelques GHz à quelques dizaines de GHz). L'injection d'une onde électromagnétique à cette fréquence permet d'accélérer les électrons. Les atomes sont alors multi-ionisés par collisions successives avec les électrons. Ainsi nous pouvons dire pour terminer ce chapitre que la majeure partie de la matière visible de l'univers est présente sous forme de plasma, un mélange d'ions et d'électrons en interaction avec le rayonnement électromagnétique.

CONCLUSION

La connaissance des processus d'interaction ion-photon est primordiale pour la compréhension non seulement des observations astrophysiques, mais également des plasmas de laboratoire comme les plasmas produits par laser ou les plasmas de fusion. Par exemple, la détermination de l'opacité d'un plasma passe par la connaissance des sections efficaces de photoionisation et de son processus inverse par renversement du sens du temps, la recombinaison radiative, pour tous les ions présents dans le plasma. Le transport

de l'énergie dans les plasmas denses et chauds comme les intérieurs stellaires est principalement gouverné par la photoabsorption par les ions du plasma, processus qui a une intensité maximale dans la gamme d'énergie XUV des photons.

La mesure absolue des sections efficaces de photoionisation dans les ions multichargés constitue une avancée en physique atomique et physique des plasmas. Il y a peu de temps, la majorité de l'information disponible dans ce domaine provenait d'études théoriques. Les travaux expérimentaux ont permis déjà un premier test de la validité des résultats théoriques.

Les nouvelles expériences, comme celles en développement à SOLEIL((Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Électromagnétique)), PETRA III ou sur les X-FEL, apporteront un test encore plus précis des modèles, permettant de les améliorer en incluant de nouveaux effets pour s'approcher le plus possible de la réalité.

Chapitre II

MÉTHODES THÉORIQUES

INTRODUCTION

L'investigation de la dynamique des résonances autoionisantes dans les systèmes à deux électrons est d'une grande importance dans le développement et l'élaboration de nouvelles méthodes d'approximations théoriques permettant une description détaillée des processus d'excitation et de désexcitation radiatives et non radiatives des états d'autoionisation.

Les progrès théoriques réalisés dans la description des processus d'autoionisation et l'interprétation des spectres des états doublement excités des systèmes Héliumoides, ont

mis en évidence la nécessité de mettre au point des méthodes très bien élaborées qui prennent en compte le rôle fondamental joué par la corrélation électronique dans la description des systèmes à plusieurs électrons [15,72,73,74,75,76,77].

Nous allons à présent aborder les principes de quelques unes des principales méthodes théoriques permettant une telle description des résonances autoionisantes dans des systèmes atomiques à deux électrons. Les méthodes que nous allons décrire ici sont :

La méthode de diagonalisation, la méthode des coordonnées hypersphériques, la méthode de rotation complexe, la théorie des orbitales atomiques de Slater, l'approximation "close-coupling", la théorie R-matrice et la méthode variationnelle ainsi que d'autres méthodes théoriques.

II.1 METHODE DE DIAGONALISATION

La méthode de diagonalisation utilisée dans le calcul de l'énergie totale, des largeurs totale et partielle et de la section efficace de photoabsorption de l'atome d'Hélium. Cette méthode à été utilisée initialement par Balashov et al [78] dans l'étude de la photoionisation résonante monocanal (interaction d'une ou de plusieurs résonances avec un seul continuum) de l'Hélium et des ions Héliumoïdes sous le seuil d'excitation $n = 2$ de l'ion résiduel. Senashenko et Wagué [79] ont par la suite généralisé la méthode à l'étude de la photoionisation résonante multicanal (interaction d'une ou de plusieurs résonances avec plusieurs continua) pour la description de la résonance $(3s3p)^1P^o$ de l'hélium et dans l'étude des systèmes héliumoïdes multichargés sous les seuils d'excitation $n = 2$ et $n = 3$ de l'ion résiduel par Wagué [80,81,82,83].

Faye et al [84,85] puis Ndao et al [86,87] ont utilisé la méthode de diagonalisation pour l'obtention de résultats complets et appréciables sur le calcul des énergies et largeurs des états autoionisants des ions héliumoïdes multichargés C^{4+} , N^{5+} et O^{6+} sous le seuil d'excitation $n = 3$ de l'ion résiduel [84,85] ainsi que des ions héliumoïdes de charge nucléaire $Z \leq 10$ sous le seuil d'excitation $n = 4$ de l'ion résiduel [86,87].

La résolution du problème de l'excitation par des photons et de la desexcitation des résonances autoionisantes exigent les étapes suivantes [81]:

1) La fonction d'onde de l'état initial du système atomique considéré doit être connue.

2) Les fonctions d'onde, les énergies d'excitation, les largeurs partielles et totales des états d'autoionisation doivent être déterminées.

3) Les fonctions d'onde du spectre continu doivent être calculées avec et sans l'effet des interférences avec les résonances Selon la méthode de diagonalisation [78], dans le sous espace des états discrets (canaux fermés) et dans celui des états du continuum (canaux ouverts), dans un système à deux électrons, la fonction d'onde ψ_{Ei} de l'état final ion + électron s'écrit sous la forme:

$$\psi_{Ei}(r_1, r_2) = \hat{A} \sum_k [\psi_k(r_1) U_{ki}(E, r_2)] \sum_\mu \Gamma_\mu(E) \phi_\mu(r_1, r_2) \quad (\text{II. 1})$$

Dans cette formule, \hat{A} représente l'opérateur d'antisymétrisation, k représente l'ensemble des nombres quantiques qui caractérisent le système ion+ photoélectron dans le sous espace des canaux ouverts, $U_{ki}(E, r_2)$ sont les fonctions inconnues à déterminer décrivant le mouvement du photoélectron, $\psi_k(r_1)$ sont les fonctions propres définissant les états de l'ion résiduel telles que:

$$\langle \psi_k | \psi_{k'} \rangle = \delta_{kk'} \quad (\text{II. 2})$$

$$\langle \psi_k | \hat{H} | \psi_{k'} \rangle = \varepsilon_k \delta_{kk'} + V_{kk'} \quad (\text{II. 3})$$

Les fonctions $\phi_\mu(r_1, r_2)$ sont obtenues par une transformation unitaire qui diagonalise l'hamiltonien total \hat{H} dans le sous espace des canaux fermés:

$$\phi_\mu(r_1, r_2) = \hat{A} \sum_{lm} \alpha_\mu [\psi_l(r_1) \psi_m(r_2)] \quad (\text{II. 4})$$

Elles satisfont à la condition de diagonalisation:

$$\langle \phi_\mu | \hat{H} | \phi_\nu \rangle = E_\mu \delta_{\mu\nu} \quad (\text{II. 5})$$

Dans la transformation unitaire (II. 4), les coefficients α_μ définissant les fonctions $\phi_\mu(r_1, r_2)$ sont déterminé par la résolution du système d'équations linéaires algébriques:

$$\sum_\nu \left\{ (E_\mu - E_0) \delta_{\mu\nu} - \langle \chi_\mu | \hat{V} | \chi_\nu \rangle \alpha_\nu \right\} = 0 \quad (\text{II. 6})$$

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

$$\chi_{\mu} = \hat{A}[\psi_1(r_1)\psi_m(r_2)] \quad (\text{II. 7})$$

La détermination de la fonction d'onde de l'état final ion + photoélectron $\psi_{Ei}(r_1, r_2)$ se ramène aux calculs des coefficients $\Gamma_{\mu}(E)$ et des fonctions $U_{ki}(E, r_2)$.

Dans le problème de la photoionisation multicanale, le détail des calculs sur ces coefficients a été abordé dans les travaux de Wagué [80].

D'après ces calculs, l'amplitude totale de la photoabsorption $T_j(E)$ au voisinage d'une résonance isolée prend la forme:

$$T_j = \langle \varphi_j(E) | \hat{D} | \psi_0 \rangle + \frac{q+i}{\varepsilon-i} \langle \phi_{\mu} | \hat{V} | \varphi_j(E) \rangle \frac{\sum_k \langle \phi_{\mu} | \hat{V} | \varphi_k(E) \rangle \langle \varphi_k(E) | \hat{D} | \psi_0 \rangle}{\sum_k \left| \langle \phi_{\mu} | \hat{V} | \varphi_k(E) \rangle \right|^2} \quad (\text{II. 8})$$

Où ε , l'écart relatif par rapport à la résonance, est donné par l'expression suivante:

$$\varepsilon = (E - E_{\mu}) / (1/2) \Lambda_{\mu}^{\text{tot}} \quad (\text{II. 9})$$

Dans (II. 8), \hat{D} est l'opérateur du moment électrique dipolaire, ψ_0 est la fonction d'onde $\varphi_j(E)$ de l'état initial et $\varphi_j(E)$ la fonction d'onde du spectre continu dans le canal j ; E_{μ} est l'énergie de l'état autoionisant μ ; q est l'indice de profil de la résonance.

La sommation au dénominateur de l'expression (II. 8) détermine la largeur totale $\Lambda_{\mu}^{\text{tot}}$ de l'état autoionisant μ .

$$\Lambda_{\mu}^{\text{tot}} = 2\pi \sum_k \left| \langle \phi_k | \hat{V} | \varphi_j(E) \rangle \right|^2 \quad (\text{II. 10})$$

Un autre paramètre caractérisant la photoionisation résonante est la section efficace de photoabsorption au voisinage d'une résonance isolée. A l'approximation de diagonalisation ce paramètre est défini par la formule de Fano [88]:

$$\sigma = \sum_j |T_j|^2 = \sigma_b + \sigma_a \frac{(q + \varepsilon)^2}{\varepsilon^2 + 1} \quad (\text{II. 11})$$

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

D'après les travaux de Balashov et al. [78], la méthode de diagonalisation en tant que simplification notable de la méthode de Feshbach [89] ou de Fano [36], consiste à négliger le couplage indirect des canaux fermés à travers les canaux ouverts [78].

II.2 METHODE DES COORDONNEES HYPERSPHERIQUES

La méthode des coordonnées hypersphériques introduite par Macek [90] 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 :

- ✓ \vec{r}_1 et \vec{r}_2 sont les coordonnées des électrons,
- ✓ le rayon hyperphérique ou hyper rayon $R = (r_1^2 + r_2^2)^{1/2}$ 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.

La fonction d'onde totale des états de double excitation électronique dans les systèmes à deux électrons peut s'écrire sous la forme:

$$\psi^{KLM}(R, \alpha, \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{\mu, l_1, l_2} (R^{5/2} \sin \alpha \cos \alpha)^{-1} F_{\mu}^{KL}(R) \phi_{\mu}^{LM}(R, \alpha, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{II. 12})$$

Dans F_{μ}^{KL} , K est un ensemble de nombres quantiques incluant énergie et L représente le moment angulaire total.

Les fonctions $\phi_{\mu}^{LM}(R, \alpha, \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ satisfont à l'équation différentielle suivante:

$$\left[-\frac{d^2}{d\alpha^2} + \frac{l_1^2}{\cos^2 \alpha} + \frac{l_2^2}{\sin^2 \alpha} - RC(\alpha, \theta_{12}) \right] \phi_{\mu}^{LM} = -U_{\mu}(R) \phi_{\mu}^{LM} \quad (\text{II. 13})$$

Dans l'équation (II. 13) $U_{\mu}(R)$ est une valeur propre qui dépend paramétriquement de R, l_i est le moment angulaire de l'électron i, et $C(\alpha, \theta_{12})$ est un terme proportionnel à la somme des potentiels nucléaire et électrostatique:

$$C(\alpha, \theta_{12}) = \frac{2Z}{\cos \alpha} + \frac{2Z}{\sin \alpha} + 2(1 - \sin(2\alpha) \cos \theta_{12}) \quad (\text{II.14})$$

Avec $\theta_{12} = \cos^{-1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$

Les fonctions radiales F_{μ}^{KL} satisfont à des équations différentielles couplées que l'on obtient en substituant l'expression (II. 12) dans l'équation de Schrödinger et en utilisant l'équation (II. 13).

Ces équations sont les suivantes:

$$\left[\frac{d}{dR^2} + \frac{U_{\mu}(R)^{1/4}}{R^2} + \left(\phi_{\mu}^{LM} \frac{\partial^2 \phi_{\mu}^{LM}}{\partial R^2} \right) + 2E \right] \times F_{\mu}^{KL}(R) + \sum_{\mu \neq \mu'} \left[\left(\phi_{\mu}^{LM} \frac{\partial^2 \phi_{\mu'}^{LM}}{\partial R^2} \right) + 2 \left(\phi_{\mu'}^{LM} \frac{\partial^2 \phi_{\mu}^{LM}}{\partial R^2} \right) - \frac{\partial}{\partial R} \right] F_{\mu'}^{KL}(R) = 0 \quad (\text{II. 15})$$

Dans la méthode des coordonnées hypersphériques Macek [90] a introduit l'approximation dite adiabatique. Dans cette approximation appelée encore approximation quasi séparable, les termes du second membre de l'équation (II. 15) sont négligés.

La fonction d'onde (II. 12) dans ce cas est réduite à :

$$\psi_{\mu}^{KLM} = \left(R^{5/2} \sin \alpha \cos \alpha \right)^{-1} F_{\mu}^{KL}(R) \phi_{\mu}^{LM}(R, \alpha, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{II.16})$$

L'approximation adiabatique a rendu possible un grand nombre d'études théoriques qui ont élucidé la dynamique des processus mettant en cause les systèmes héliumoides. Son application dans la méthode des coordonnées hypersphériques a donné des résultats satisfaisants pour la détermination des énergies des états doublement excités et des prédictions exactes sur la description de la dynamique des systèmes à deux électrons.

Une application importante de cette approximation est la classification des états doublement excités dans les systèmes à deux électrons formulée par le groupe de Fano [91], et par Lin [75]. Les fonctions d'onde quasi-séparables donnent en général une excellente représentation des fonctions d'onde dans les systèmes à deux électrons aux petites distances près du noyau. Mais aux grandes distances radiales elles donnent une représentation proche de l'approximation de la particule indépendante.

II.3 METHODE DE ROTATION COMPLEXE

Le principe de cette méthode repose sur le théorème de Balslev et Combes [92] concernant l'étude des systèmes régis par des interactions coulombiennes. Ce théorème décrit le comportement de l'hamiltonien du système lors de l'extension de l'espace réel à l'espace complexe.

L'extension de l'espace réel à l'espace complexe se traduit par le changement de la variable radiale r en variable complexe $re^{i\theta}$, qui transforme l'Hamiltonien réel $H(r)$ en hamiltonien complexe $H(r, \theta)$:

$$H(r) = T + V \quad (\text{II.17})$$

$$H(r, \theta) = Te^{-2i\theta} + Ve^{-i\theta} \quad (\text{II.18})$$

où T et V sont respectivement les opérateurs de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle. Les paramètres de la résonance sont obtenus en résolvant l'équation aux valeurs propres complexes:

$$\langle \psi(\tau) | H(r, \theta) - W | \psi(\tau) \rangle \quad (\text{II.19})$$

où $\psi(\tau)$ est une fonction d'onde d'essai et τ caractérise l'état des particules du système.

Dans l'équation (II.19):

$$W = E_r - i\Gamma_r / 2 \quad (\text{II.20})$$

où E_r et Γ_r sont l'énergie et la largeur de la résonance respectivement.

Pour l'obtention des caractéristiques de la résonance, on choisit une fonction d'essai, qui le plus souvent est une fonction de carré intégrable du type fonction de Hylleraas:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{k,m,n} C_{kmn} \exp[-\alpha(r_1 + r_2)] r_{12}^n \left[r_1^k r_2^{m+1} Y_{00}(1) Y_{L0}(2) + (-1)^S r_1^{m+1} r_2^k Y_{L0}(1) Y_{00}(2) \right] \quad (\text{II.21})$$

Avec $k + m + n \leq \omega$ (ω est un entier positif)

Pour $L = 0, k \geq m$

Dans l'expression de la fonction d'onde d'essai, α et S sont respectivement le paramètre linéaire et le spin total du système.

Pour décrire l'état quasi-stationnaire, le choix d'une telle fonction pose un problème, car la fonction d'onde à la forme asymptotique suivante:

$$\psi(r) \rightarrow re^{ikr} \text{ quand } r \rightarrow \infty$$

Par le changement de variable $r \rightarrow re^{ik\theta}$, on peut mettre cette forme asymptotique sous la forme d'une fonction de carré intégrable.

A la résonance d'énergie E_r et de moment k , on a:

$$k = |k| e^{-i\beta} \text{ où } \beta = 1/2 \arg(E_r)$$

la forme asymptotique devient pour cette valeur complexe de k

$$\begin{aligned}\psi(r) &\rightarrow \exp\left[i|k|r e^{i(\theta-\beta)}\right] \\ &= \exp\left[i|k|r \cos(\theta-\beta)\right] \exp\left[-|k|r \sin(\theta-\beta)\right]\end{aligned}\quad (\text{II.22})$$

Pour $0 < (\theta - \beta) < \pi/2$, $\psi(r)$ décroît exponentiellement et se comporte donc comme une fonction de carré intégrable.

Les caractéristiques de la résonance peuvent alors être obtenues à l'aide de ces fonctions. La présence du terme oscillant nécessite l'utilisation d'une base suffisamment large de carré intégrable pour la fonction d'essai. La précision des résultats dépend donc de la taille de la base choisie.

La détermination numérique de la position et la largeur de la résonance dépend des trajectoires de rotation des vecteurs propres complexes qui doivent satisfaire aux conditions suivantes:

$$\frac{\partial W}{\partial \theta} = 0 ; \quad \frac{\partial W}{\partial \alpha} = 0 ; \quad \frac{\partial W}{\partial \omega} = 0$$

La méthode de rotation complexe a été utilisée en physique atomique par Doolen [93] pour déterminer les paramètres de la résonance dans le système $e^- + \text{H}$.

Par la suite d'autres calculs ont été faits, à l'aide fonctions d'onde variationnelles construites sur une base de Hylleraas, par Ho [94, 95, 96, 97, 98]. Certains de ses travaux [98] ont porté sur la détermination des énergies et largeurs des deux premières résonances ^1Se et $^{1,3}\text{P}^o$ de l'Hélium et les ions Héliumöides H^- et Li^+ sous le seuil d'excitation $n = 4$ de l'ion hydrogèneöide résiduel. Callaway et Ho [99] établissent, toujours sur la base de la méthode de rotation complexe, les caractéristiques des deux premières résonances $^{1,3}\text{P}^o$ de l'Hélium sous les seuils $n = 2, 3, 4, 5$ et 6 de l'ion He^+ .

La méthode de la rotation complexe a été appliquée avec succès au sein du laboratoire Atome Laser dirigé par le Professeur Ahmadou WAGUE du Département de Physique de la Faculté des Sciences et Techniques aux calculs des paramètres de résonance atomiques (énergies et largeurs totales) des états singulets et triplets doublement excités ($2s^2 \ ^1\text{Se}$, $2s2p \ ^{1,3}\text{P}^o$, $3s^2 \ ^1\text{Se}$, $3s3p \ ^{1,3}\text{P}^o$) des systèmes héliumöides de charge nucléaire $Z \leq 10$ [100]. Dans ce travail, [100] utilisent un développement mathématique de l'Hamiltonien appliqué aux fonctions d'ondes variationnelles construites sur la base des fonctions

d'ondes de type Hylleraas. Ainsi cela conduit à des équations analytiques simples qui sont résolues par l'intermédiaire d'un programme informatique Scilab (Scientific Laboratory).

II.4 THEORIE DES ORBITALES ATOMIQUES DE SLATER

En 1930, J.C. Slater [101] propose une méthode de calcul approché de l'énergie et du rayon atomique d'un atome à plusieurs électrons basée sur la détermination de la charge nucléaire effective :

$$Z^* = Z - \sum_j \sigma_{ij} = Z - \sigma_i \quad (\text{II.23})$$

Où

σ_{ij} : coefficient d'écran de l'électron j sur l'électron i ;

σ_i : coefficient d'écran relatif à l'électron i et égal d'après (II.23) à la somme des coefficients σ_{ij} dus à tous les électrons de l'atome considéré autres que l'électron i .

La théorie des orbitales atomiques de Slater utilise des fonctions d'onde spéciales de type hydrogénoïdes dans lesquelles la charge nucléaire Z est remplacée par la charge nucléaire effective Z^* définie par (II.23) et sont de la forme :

$$\Psi_{nlm} = N_n \left(\frac{r}{a_0} \right)^{n^*-1} \exp \left(-\zeta \frac{r}{a_0} \right) Y_{lm}(\Theta, \varphi), \quad (\text{II.24})$$

Où $N_n = (2\zeta)^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2}$ est la constante de normalisation ; $\zeta = \frac{Z - \sigma_i}{n^*}$ est l'exponentielle orbitale ; n^* est le nombre quantique effectif lié au nombre quantique principal n suivant une règle empirique établie par Slater [101] et exposée plus bas.

Les fonctions d'ondes (II.24) de Slater sont solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome hydrogénoïde d'hamiltonien (abstraction faite du spin) :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \hat{V}(r) \quad (\text{II.25})$$

Dans l'expression (II.25) l'opérateur énergie potentielle $\hat{V}(r)$ est de la forme :

$$\hat{V}(r) = -e^2 \frac{(Z - \sigma_i)}{r} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{n^*(n^* - 1)}{r^2} \quad (\text{II.26})$$

Cette formule permet alors de préciser le sens physique du coefficient d'écran σ_i qui traduit l'effet exercé par les électrons autres que l'électron i sur la charge nucléaire Z . En résolvant l'équation de Schrödinger pour l'atome hydrogénoïde à potentiel (II.26), on obtient les valeurs propres suivantes

$$E = -\frac{me^4 (Z - \sigma_i)^2}{2\hbar^2 (n^*)^2} \quad (\text{II.27})$$

En unité atomique (au), l'expression (II.27) devient:

$$E = -\frac{(Z - \sigma_i)^2}{(n^*)^2} \quad (\text{II.28})$$

avec $1\text{au} = 2\text{Ryd}$ (Rydberg) ; $1\text{Ryd} = 13,605698 \text{ eV}$.

L'expression (II.28) coïncide avec celle d'un atome hydrogénoïde de charge nucléaire effective $(Z - \sigma_i)$ et de nombre quantique principal effectif n^* . En outre, cette expression montre que du point de vue électrostatique, l'électron i n'est pas attiré par Z protons du noyau mais plutôt par $(Z - \sigma_i)$ protons, les électrons de sa propre couche et ceux des couches inférieures faisant écran électrostatique.

Les paramètres empiriques σ_i et n^* ont été approximés par Slater pour tous les éléments de la classification périodique de telle sorte que ces valeurs soient en bon accord avec les données expérimentales obtenues par spectroscopies aux rayons X. L'évaluation des constantes σ_i et n^* se fait selon les règles suivantes de Slater :

la valeur de n^* est liée au nombre quantique principal n de la façon suivante :

n.....	1	2	3	4	5	6	
n*.....	1	2	3	3,7	4	4,2	(II.29a)

Les constantes d'écran σ_i sont déterminées en répartissant les orbitales atomiques (OA) en groupes : (1s) (2s2p) (3s3p) (3d) (4s4p) (4d) (4f) (5s5p) et ainsi de suite. Dans cette

répartition, toutes les orbitales d'un même groupe ont la même fonction radiale. Pour une orbitale donnée, la valeur de σ_i est égale à la somme des contributions des électrons isolés.

Ces contributions sont résumés dans le tableau suivant :

Origine de l'électron considéré	Contribution des autres électrons à la constante d'écran						Couches $>n$
	Couches $<n-1$	Couche $=n-1$	Couche n				
			1s	s, p	d	f	
1s	-	-	0,30				0
s ou p	1,00	0,85		0,35	0	0	0
d	1,00	1,00		1,00	0,35	0	0
f	1,00	1,00		1,00	1,00	0,35	0

Tableau 4: Contribution des autres électrons à la constante d'écran

L'ensemble des contributions (II.25) à (II.27) peuvent lors être résumées comme suit [102]:

$$(1s) = 0,30 (1s - 1)$$

$$(2p) = (2s) = 0,85 (1s) + 0,35 (2s + 2p - 1) ;$$

$$(3p) = (3s) = 1,00 (1s) + 0,85 (2s + 2p) + 0,35 (3s + 3p - 1) ;$$

$$(4p) = (4s) = 1,00 (1s + 2s + 2p) + 0,85 (3s + 3p + 3d) + 0,35 (4s + 4p - 1) ;$$

$$(3d) = 1,00 (1s + 2s + 2p + 3s + 3p) + 0,85 (2s + 2p) + 0,35 (3d - 1) ; \text{ (II.29b)}$$

Pour le calcul des constantes d'écran pour une configuration donnée, il faut remplacer 1s, 2s, 2p, 3d, etc... dans les seconds membres des relations ci-dessus par le nombre d'électrons occupant l'orbital correspondant. Par exemple dans le cas particulier de l'état

fondamental, $\sigma = 0,30(2^{-1}) = 0,30$. Bien que la théorie des orbitales atomiques de Slater est une méthode analytique approchée, elle permet de mettre en évidence les énergies d'ionisations successives des atomes, la classification énergétique des différents orbitales atomiques (la configuration électronique la plus stable correspond à l'énergie la plus basse) et aussi permet de justifier la règle de Klechkowsky avec le respect de l'ordre de remplissage des configurations électroniques 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d.... [103]

II.5 L'APPROXIMATION "CLOSE-COUPPING"

Le principe de l'approximation close-coupling dans la description de la photoionisation résonante consiste à développer la fonction d'onde totale du système "projectile + atome ou ion cible" sous la forme suivante:

$$\psi_{jE} = \hat{A} \sum_i \phi_i F_{ij}^E(\vec{r}) \quad (\text{II.30})$$

Dans cette expression, \hat{A} est l'opérateur d'antisymétrisation, les fonctions ϕ_i sont définies dans le canal i et représentent les états de l'ion résiduel y compris les coordonnées d'espace et de spin. Les coefficients $F_{ij}^E(\vec{r})$ sont les fonctions inconnues représentant le mouvement de l'électron éjecté, dans le canal j .

La fonction d'onde totale ainsi décrite, satisfait aux conditions aux limites correspondant à une onde sortante dans le canal j et des ondes entrantes dans tous les autres canaux.

De cette manière les coefficients $F_{ij}^E(\vec{r})$ satisfont aux conditions aux limites suivantes:

$$\begin{aligned} F_{ij}^E(\vec{r}) &\rightarrow r^{l_i+1} \\ r &\rightarrow 0 \\ F_{ij}^E(\vec{r}) &\rightarrow \frac{i}{2(\pi k_i)^{1/2}} \left[-e^{i\theta_i} \delta_{ij} + S_{ij}^+ e^{-i\theta_i} \right] \end{aligned} \quad (\text{II.31})$$

où S^+ est la matrice adjointe de la matrice unitaire de diffusion S dans le problème de la collision et θ_i est défini par :

$$\theta_i = k_i r - \frac{1}{2} l_i \pi - \eta_{li} \ln(2k_i r) + \sigma l_i \quad (\text{II.32})$$

Avec

$$\sigma l_i = \arg \Gamma(l_i + 1 + i\eta_i) \quad (\text{II.33})$$

$$\text{Et } \eta_{li} = -\frac{(Z-N)}{k_i} \quad (\text{II.34})$$

k_i est l'énergie de l'électron éjecté, exprimée en Rydberg.

L'obtention des fonctions inconnues $F_{ij}^E(\vec{r})$ consiste en la résolution d'un système d'équations intégral-différentielles que l'on obtient en substituant l'équation (II.30) dans l'équation de Shrodinger. Ce qui donne:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - li \frac{(li+1)}{r^2} + k_i^2 \right] F_{ij}^E(\vec{r}) = 2 \sum_{i'} \left[V_{i i'} F_{i' j}^E(\vec{r}) + \int_0^\infty W_{i i'}(r, r') F(r') dr' \right] \quad (\text{II.35})$$

$W(r, r')$ et $V(r)$ sont respectivement les potentiels d'interaction d'échange et direct des électrons . Le nombre de solutions indépendantes dans les équations (II.35) est égal au nombre de canaux ouverts pour une énergie bien déterminée.

Différentes techniques de résolution des équations intégral-différentielles couplées (II.35) ont été développées par Smith [104] et par Burke et Seaton [105].

Certaines de ces techniques ont été mises sous forme de programmes, comme par exemple les programmes ATOMNP mis au point par Connely et al [106] et par Ormonde et al [107] et IMPACT développé par Seaton [108]. Ces différents programmes ont permis le calcul des sections efficaces de photoionisation. Berrington et al [109] ont proposé un autre programme de résolution de ces équations intégral-différentielles, basé sur la théorie R - matrice.

La résolution du système d'équations couplées (II.35) même pour une base de petite dimension, fait de l'approximation "close-coupling" une méthode assez fastidieuse. Quand le nombre d'états de la cible augmente, les calculs deviennent complexes et la convergence de la méthode s'avère lente. La lente convergence a amené Burke et Taylor [110] à introduire dans la fonction d'onde totale des termes de corrélation interélectronique. L'approximation "close-coupling" a été appliquée au problème de la photoionisation de l'hélium par Henry et Lipsky [111] pour le calcul des sections efficaces.

Dans le cadre de la même approximation, Burke et al [112], de même que Cooper et al [113] ont calculé les principales caractéristiques des niveaux d'autoionisation section

efficace de photoionisation de l'hélium près des seuils $n=2$ et $n=3$ de l'ion résiduel. Dans les calculs pour les résonances situées près du seuil $n=2$ ils ont utilisé un développement sur la base de trois états ($1s, 2s, 2p$) de l'ion résiduel. Des calculs plus précis incluant les six états ($1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d$) de l'ion He^+ ont été faits près des seuils $n=2$ et $n=3$ par Burke et al [113] et Ormonde et al [114].

II.6 LA THEORIE R-MATRICE.

La théorie R-matrice fut introduite par Wigner et Eisenbud [115] dans leurs travaux concernant les réactions nucléaires. L'idée essentielle de cette méthode est que la configuration d'espace décrivant la particule éjectée et la cible dans le processus de collision, est divisée en deux régions :

- une région interne où l'interaction est très forte et le processus de collision difficile à traiter
- une région externe où l'interaction est relativement faible et où il est possible de résoudre l'équation de Schrödinger de manière analytique. Dans la région interne $r \leq a$, (a définit le rayon de la sphère où l'interaction entre l'électron éjecté et les électrons liés est forte), on définit la fonction d'onde ψ_k :

$$\psi_k = A \sum_{ij} C_{ijk} \phi_i(x_1, x_2, \dots, x_N, x_{N+1}) U_{ij}(r_{N+1}) + \sum_{jk} d_{jk} \phi_j(x_1, \dots, x_N, x_{N+1}) \quad (\text{II.36})$$

N est le nombre de configurations de l'ion résiduel et de l'électron éjecté dans le canal i ; les ϕ_j décrivent $(N+1)$ configurations d'électrons liés (états de même L et S); les fonctions U_{ij} sont les orbitales d'ordre zéro, représentant les fonctions propres du potentiel $V(r)$ dans le champ du noyau de charge atomique Z , elles sont orthogonalisées et satisfont aux conditions suivantes:

$$U_{ij}(0) = 0 \quad \text{Pour } r=0$$

Et (II.37)

$$\frac{a}{U_{ij}(a)} \frac{dU_{ij}}{dr} = b \quad \text{Pour } r=a$$

Où b est une constante arbitraire.

La diagonalisation de l'hamiltonien de $(N+1)$ électrons dans la région interne permet d'obtenir les coefficients C_{ijk} et d_{jk} ainsi que les valeurs propres E_k .

Dans le processus de photoionisation, les fonctions ψ_k forment une base pour le développement des fonctions d'onde de l'état initial ψ_0 et de l'état final ψ_E qui s'écrivent:

$$\psi_0 = \sum_k A_{0k} \psi_k \quad (\text{II.38})$$

$$\psi_E = \sum_k A_{Ek} \psi_k \quad (\text{II.39})$$

Avec
$$\langle \psi_k | H | \psi_{k'} \rangle = E_k \delta_{kk'} \quad (\text{II.40})$$

Les coefficients A_{0k} et A_{Ek} sont déterminés en fonctions des termes U_{ij} à la limite de la région interne, par l'intermédiaire des fonctions $V_{ik}(a)$, $Y_i(a)$ et de leurs dérivées telles que :

$$V_{ik}(r) = \sum_j C_{ijk} U_{ij}(r) \quad (\text{II.41})$$

$$Y_i(r) = \sum_k A_{Ek} V_{ik}(r) \quad (\text{II.42})$$

Chaque fonction $Y_i(a)$ et sa dérivée sont reliées par une matrice R que l'on définit de la manière suivante :

$$R_{ij}(E) = \frac{1}{2a} \sum_k \frac{V_{ik}(a) V_{jk}(a)}{E_k - E} \quad (\text{II.43})$$

La théorie R - matrice est applicable à beaucoup de processus atomiques.

Appliquée à la photoionisation, elle présente certains avantages:

- les différents états de l'ion résiduel (fondamental et états liés) peuvent être décrits par superposition de configurations introduisant des pseudo-orbitales.
- les fonctions d'onde de l'état final et de l'état initial sont choisies dans la même base de fonctions ψ_k .
- une seule diagonalisation donne la matrice R à toutes les énergies ce qui facilite le traitement détaillé des profils d'autoionisation.

Berrington et al [109] ont publié un programme basé sur la théorie R - matrice qui a permis de trouver une solution approximée des équations couplées de la méthode "close-coupling" et de calculer les sections efficaces de collision et de photoionisation dans un système atomique quelconque. Des travaux du groupe de Burke [116-117] utilisant la théorie R-matrice ont permis de calculer les sections efficaces de collision et de photoionisation dans différents systèmes atomiques. De même par la théorie R - matrice, les sections efficaces totales et partielles dans la photoionisation résonante de l'hélium, ont été déterminées par Hayes et al [118].

II.7 METHODE VARIATIONNELLE

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

La méthode variationnelle est alors un outil d'approximation simple et puissant pour résoudre ce genre de problème. Cette méthode est basée sur une propriété mathématique que nous allons maintenant exposer [119].

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

$$\hat{H} | \Phi_i \rangle = E_i | \Phi_i \rangle \quad (\text{II.44})$$

Par conséquent nous connaissons les vecteurs propres $| \Phi_0 \rangle, | \Phi_1 \rangle, \dots | \Phi_i \rangle$ et les valeurs propres correspondantes classées par valeurs croissantes $E_0 < E_1 < \dots < E_i$ associées à \hat{H} .

Nous supposons, pour simplifier, que ces dernières sont discrètes et non dégénérées.

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

$$| \psi \rangle = \sum_i C_i | \Phi_i \rangle \quad (\text{II.45})$$

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

$$\langle H \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle \quad (\text{II.46})$$

Si nous remplaçons $|\psi\rangle$ par (II.45) nous obtenons :

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle &= \left(\sum_j C_j^* \langle \Phi_j | \right) \left(\sum_i C_i | \Phi_i \rangle \right) = \sum_{i,j} C_j^* C_i \langle \Phi_j | \Phi_i \rangle \\ &= \sum_{i,j} C_j^* C_i \delta_{j,i} = \sum_i |C_i|^2 \end{aligned} \quad (\text{II.47})$$

$$\text{Avec } \delta_{j,i} = \langle \Phi_j | \Phi_i \rangle \quad (\text{II.48a})$$

$$\delta_{j,i} = 0 \quad \text{pour } j \neq i \quad (\text{II.48b})$$

$$\delta_{j,i} = 1 \quad \text{pour } j = i \quad (\text{II.48c})$$

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle &= \sum_{i,j} C_j^* C_i \langle \Phi_j | \hat{H} | \Phi_i \rangle = \sum_{i,j} C_j^* C_i E_i \langle \Phi_j | \Phi_i \rangle \\ &= \sum_{i,j} C_j^* C_i E_i \delta_{j,i} = \sum_i E_i |C_i|^2 \end{aligned} \quad (\text{II.49})$$

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \geq E_0 \sum_i |C_i|^2 = E_0 \langle \psi | \psi \rangle \quad (\text{II.50})$$

$$\text{avec: } \hat{H} | \Phi_i \rangle = E_i | \Phi_i \rangle \quad (\text{II.51})$$

$$\langle H \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle \geq E_0 \quad (\text{II.52})$$

$$\langle E \rangle = \langle H \rangle \quad (\text{II.53})$$

Quelque soit le choix de $|\psi\rangle$, l'énergie calculée est toujours supérieure ou égale à celle du niveau fondamental.

L'égalité n'est obtenue que si tous les coefficients C_i sont nuls, sauf C_0 . Dans ce cas

$|\psi\rangle = |\Phi_0\rangle$ et le vecteur d'état n'est autre que celui de l'état fondamental.

Le principe de la méthode est donc simple. On se donne une classe de fonctions dépendant d'un ou plusieurs paramètres α, β, \dots . On calcule l'énergie du système en utilisant cette classe de fonctions et l'équation (II.46). On obtient alors une énergie

$E(\alpha, \beta, \dots)$ qui dépend des paramètres α, β, \dots . On cherche ensuite la plus petite valeur de cette énergie en minimisant $E(\alpha, \beta, \dots)$ par rapport aux paramètres α, β, \dots .

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

La méthode variationnelle est un moyen simple d'estimer l'énergie de l'état fondamental d'un système. Le résultat est d'autant meilleur que le choix de la classe de fonctions permet de mieux décrire la vraie fonction d'onde.

Le problème de cette méthode est qu'elle ne permet pas de savoir si l'on se trouve loin ou près du résultat exact. Une estimation peut être faite si l'on a pu mesurer exactement l'énergie de l'état fondamental. Nous travaillons donc un peu en aveugle. Si la fonction d'onde n'est pas très proche de la vraie fonction d'onde, elle peut, pour calculer une autre propriété autre que l'énergie du système, s'avérer désastreuse. Son utilisation, pour le calcul d'autres observables doit donc être faite avec la plus grande prudence.

II.8 AUTRES METHODES ET CONCLUSION

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

La méthode variationnelle d'Hylleraas utilisée initialement par Hylleraas [2] pour la détermination de l'énergie totale de l'état fondamental des systèmes héliumoïdes. Les

fonctions d'onde de type Hylleraas sont très employées dans diverses méthodes de calculs approchées .

La méthode variationnelle de stabilisation utilisée par Konté [120] pour la détermination des caractéristiques de l'ion négatif d'hydrogène et des ions héliumoïdes de multichargés ($Z \leq 12$) sous les seuils d'excitation $n \leq 5$.

Récemment, Biaye et al [121] ont utilisé la méthode de Hylleraas pour le calcul de l'énergie totale et de l'énergie de corrélation électronique des états symétriques doublement excités $(2p^2)^1D^e$, $(2d^2)^1G^e$ et $(2f^2)^1I^e$ de l'hélium et des ions héliumoïdes de charge nucléaires $Z \leq 12$ [121] puis, dans la description des états singulets doublement excités $(nl)^2$ et $(nlnl')$ $n \leq 4$ de l'hélium et des ions héliumoïdes ($Z \leq 12$) [16].

La méthode de la théorie variationnelle des perturbations dépendantes du temps utilisées par D. Ray et P.K. Mukherji [122] pour le calcul des énergies des états excités $(nl)^2$ de l'hélium et des ions héliumoïdes Li^+ , Be^{2+} et B^{3+} .

La méthode semi empirique combinant méthode des perturbations et principe variationnelle de Ritz utilisée par Bethe et Salpeter [123] pour exprimer analytiquement l'énergie de première ionisation des systèmes atomiques à deux électrons.

L'introduction par Macek [124,125] de l'approximation adiabatique en coordonnées hypersphériques a permis de calculer de façon précise les énergies des états doublement excités dans le cas de l'hélium et les ions héliumoïdes multichargés. Ces calculs concernent les énergies des états doublement excités $nsn's$ des systèmes héliumoïdes [126] et des calculs sur la dépendance des énergies et des fonctions d'onde de charge nucléaire Z dans les ions héliumoïdes doublement excités [127].

Dans la théorie variationnelle des perturbations dépendantes du temps, on considère l'évolution en fonction du temps de la fonction d'onde ψ du système atomique initialement à l'état fondamental correspondant à l'Hamiltonien H^+ [128,129]. Un ensemble de base numérique discret, combiné avec la méthode de la rotation complexe, est utilisé par Lindroth [130] pour décrire les états fortement corrélés. Cette méthode a permis de calculer les énergies et les largeurs des états doublement excités comme : $2s2p \ ^1P^o$, $3s3p \ ^1P^o$ et $4s4p \ ^1P^o$.

Les positions ainsi que les largeurs totales de résonance pour l'auto-détachement sont calculés en utilisant la méthode de la rotation complexe avec des bases de type Sturmian. Les résonances sont classées suivant des nombres quantiques approximatifs avec l'aide de leur structure de Lewis [131].

Des profils de résonances au-dessus des seuils $n = 2$ et $n = 3$ sont calculés avec la méthode de la rotation complexe de Saddle-point [132].

Le formalisme des opérateurs de projection a été développé par Feshbach dans ses travaux sur la théorie unifiée des résonances nucléaires [133]. Selon la théorie de Feshbach, l'équation de Schrödinger $(H - E) |\psi\rangle = 0$ du système atomique "projectile + cible" représentée par la fonction d'onde ψ , est transformée en deux équations couplées à l'aide d'opérateurs de projection P et Q . P est l'opérateur de projection sur les canaux ouverts et Q l'opérateur de projection sur les canaux fermés. La méthode de Feshbach a été appliquée par Bachau [134] pour la description des résonances dans des systèmes à deux électrons dans une variante connue sous le nom de diagonalisation tronquée. Dans le cadre du formalisme des opérateurs de projection de Feshbach plusieurs résultats ont été obtenus dans l'étude des résonances autoionisantes de l'hélium et des ions héliumoides [67,135,136,137].

La Méthode de la Constante d'Ecran par Unité de Charge Nucléaire a l'avantage de conduire à des résultats assez précis sans avoir recours ni à un développement mathématique excessif ni à un programme informatique fastidieux comme c'est le cas dans plusieurs méthodes d'approximation appliquées au traitement des propriétés des systèmes atomiques à deux électrons [138]. La méthode de la Constante d'Ecran par Unité de Charge Nucléaire utilisée par Sakho et al. servira de base pour le calcul d'énergies dans les différents états et elle sera donc décrite de manière plus détaillée dans le chapitre III.

Chapitre III

Calcul d'énergie des états singulets doublement excités $ns^2\ ^1S^e$, $np^2\ ^1D^e$, $nd^2\ ^1D^e$, $nf^2\ ^1I^e$ avec de nouvelles fonctions d'ondes corrélées de Forme spéciale

INTRODUCTION

La méthode variationnelle de Hylleraas utilisée initialement pour la détermination de l'énergie totale de l'état fondamental des systèmes Héliumoïdes et les fonctions d'ondes de type Hylleraas sont très employées dans diverses méthodes de calculs approchées [2,139].

C'est ainsi au fil des années, énorme d'efforts ont été faits pour améliorer ce travail, en utilisant des expansions de plus en plus grandes, en ajoutant des termes plus compliquées avec le résultat net de l'état fondamental non relativiste l'énergie des électrons de l'Hélium est maintenant connu, à 35 chiffres significatives soient [140,141]: $E = -2,90372... \text{ a.u.}$

D'autres résultats semblables provenant à l'aide de fonctions d'ondes de plus en plus complexes contenant un nombre considérable de termes dans le développement, recherchant une plus grande précision de l'énergie résultante ont été aussi obtenu par d'autres auteurs: 230-termes [142], 246-termes [143], 308-termes [144], 616-termes [145], et 1078 termes [146]. Une récente travail de Korobov [147], qui signale un résultat à 25 chiffres significatifs en utilisant 5200 fonctions, tandis que Goldman travaille sur 8066 fonctions [148] de même Schwartz a utiliser 10257 termes [140,141]. Ces calculs sont basés sur des développements, y compris des termes logarithmiques comprennent ceux de Frankowski et Pekeris [143,18] jusqu'à la dernière travail de Forrey [19]. Ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger donne pour l'état fondamental de l'atome d'Hélium la valeur $E = -108,8 \text{ eV}$. Le résultat expérimental étant égale à $E_0 = -79,0 \text{ eV}$, on conçoit que l'on prend en compte le terme de corrélation électronique. Ainsi de nombreuses études ont apporté des preuves sur l'importance de la corrélation électronique dans l'état fondamental et dans les états doublement excités des systèmes Hélioïdes [2,149, 150].

Pour l'état fondamental, les calculs sont effectués en utilisant plusieurs fonctions d'ondes corrélées de type Slater combinée avec celles de type Hylleraas. Ces fonctions d'ondes ont été établies en négligeant tous les effets relativistes et magnétiques en tenant compte de l'effet d'écran par l'intermédiaire du paramètre variationnel de Slater ξ , 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).

Pour certaines méthodes utilisant la fonction d'onde variationnelle comme celle de Hylleraas, une bonne approximation des valeurs propres est obtenue lorsque le minima de la fonction converge avec les valeurs croissantes de la dimension D et lorsque la fonction présente un plateau [151]. Pour les autres méthodes utilisant une fonction d'onde non

variationnelle, l'énergie de l'état fondamental est déterminée par l'utilisation des conditions aux limites $r_{12} \rightarrow 0$ et $r_{12} \rightarrow \infty$ et en faisant recours à une méthode perturbative.

Pour d'autres méthodes utilisant un calcul de technique analytique, certains auteurs se sont intéressés à la mise en œuvre des techniques de calcul permettant d'aboutir à une expression analytique de l'énergie. Ainsi Bethe et Salpeter [123], combinant la méthode variationnelle de Ritz à la théorie des perturbations, ont obtenu une excellente expression semi-empirique de l'énergie totale d'un système atomique à deux électrons, ce qui leurs a permis d'établir une expression analytique de la première énergie d'ionisation de la série isoélectronique de l'Helium.

De la même manière, en utilisant une fonction d'onde du type de Bhattacharyya, [152] ont réussi un calcul analytique pour les valeurs de l'énergie fondamentale ainsi que des valeurs moyennes de la corrélation radiale.

En outre, développant la théorie atomique des orbitales Slater, Minkine [153] introduit les notions de constante d'écran σ et de nombre quantique efficace n^* pour le calcul de l'énergie d'une configuration électronique donnée contenant N électrons.

Sur la base de sa théorie, Slater exprime analytiquement l'énergie totale d'un système atomique de N électrons en fonction de σ et n^* déterminés à partir des règles semi-empiriques qu'il a établie. La formule analytique de Slater permet le simple calcul de l'énergie de l'état fondamental des ions Héliumoïdes pour lequel $N = 2$, $\sigma = 0,30$ et $n^* = 1$. En combinant la théorie des perturbations avec la méthode variationnelle de Ritz, Sakho et al.[154], ont calculé par le formalisme de la Constante d'Ecran par Unité de Charge Nucléaire, l'énergie à l'état fondamental $E(^1S_0)$, la première énergie d'ionisation $J(^1S_0)$ et la

valeur moyenne de corrélation radiale $\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle (^1S_0)$ des systèmes Héliumoïdes.

Concernant les états doublement excités des systèmes Héliumoïdes, depuis le début des expériences de Madden and Codling, [6] et les autres[155] ainsi que les explications théoriques de Cooper et al. [156], les états doublement excités des systèmes à deux électrons ont été la cible d'un certain nombre d'approches théoriques. Une plus grande

attention a été concentrée sur l'étude des états doublement excités symétriques de type $(nl)^2$ avec des électrons excités ayant le même nombre quantique principal n (états intracouches) où l'effet de corrélation électronique est prédominant [157]. Les études sur les états intracouches des systèmes à deux électrons sont approfondies en raison de la méthode de la théorie des groupes de Herrick, D. R., and Sinanoglu [52], qui ont permis aux états intracouches d'être classés de façon approximative et certaines de ces propriétés étudiées par Herrick et al. [158].

Les études théoriques des états doublement excités $(nl)^2$ ont été effectuées par plusieurs méthodes. La méthode de l'opérateur de projection [136] et les méthodes de la théorie des groupes [52, 73,158] ont été utilisées pour les calculs des énergies des états doublement excités $2s^2, 2p^2$. La méthode variationnelle de perturbation indépendante du temps de Ray et Mukherjee [130] a été appliquée pour le calcul des énergies totales des états $2s^2, 2p^2$ et $3d^2$ de He, Li⁺, Be²⁺ et B³⁺. La partie de corrélation des énergies des états $2s^2, 2p^2, 3s^2, 3p^2, 3d^2$ des séries isoélectroniques de l'Helium a été étudiée en utilisant la théorie des perturbations [2].

Sakho et al., [159] ont utilisé la procédure semi-empirique de la Constante d'Ecran par Unité de Charge Nucléaire pour calculer les énergies des états doublement excités $(ns^2) ^1S^e$, $(np^2) ^1D^e$ et $(Nsnp) ^1P^o$ des systèmes Héliumoïdes. Récemment, la procédure semi-empirique de la Théorie Modifiée des orbitales atomiques (TMOA) a été appliquée avec succès à l'étude des séries de Rydberg dans la photoionisation Spectrale d'ions halogènes comme Kr⁺ et Xe⁺ [160].

Dans ce qui suit, nous appliquons pour la première fois à notre connaissance pour donner les premiers calculs théoriques des énergies à l'état fondamental $1s^2 ^1S$ et aux états doublement excités $ns^2 ^1S^e$, $np^2 ^1D^e$, $nd^2 ^1G^e$ et $n\ell^2 ^1I^e$ des systèmes Héliumoïdes en utilisant de nouvelles d'ondes fonctions corrélées de Forme Spéciale de quatre termes de type Hylleraas .

Nous avons également calculer la constante d'écran σ à partir de cette fonction d'onde corrélée puis en déduire les énergies dans les différents états.

Nous avons obtenu de bon résultats , par des calculs plus avancés avec cette nouvelle fonction d'onde corrélée.

Notre procédure conduit à des expressions analytiques qui sont exécutées via un programme de calcul informatique MAXIMA (Maxima RefMan_V9_2010). Ce logiciel MAXIMA est un logiciel libre de calcul algébrique développé au prestigieux MIT (Massachusetts Institute of Technology) et bénéficie d'un environnement agréable pour faire le calcul numérique des équations complexes en déterminant leurs racines réelles, d'intégrer ou de dériver des fonctions, de manipuler des matrices (inversion, combinaison, calcul de déterminant etc...), des séries entières, des limites, des séries de Poisson (utilisées en mécanique céleste) etc ..., car on dispose sous la main des méthodes usuelles de cette discipline entre autre la résolution des systèmes linéaires et le calcul des valeurs propres et vecteurs propres.

III.1 Formalisme de la méthode de Constante d'Écran par Unité de Charge Nucleaire

Dans cette partie, nous présentons le formalisme de la méthode de la Constante d'Écran par unité de Charge Nucléaire élaboré par sakho et al. au laboratoire atomes laser dans le groupe du Professeur Wagué.

A l'approximation d'ordre 1, la théorie des perturbations fournit pour l'énergie de l'état fondamental des systèmes atomiques à deux électrons le résultat suivant [138]:

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

Dans cette relation, le paramètre $\varepsilon_1 = \frac{5}{4Z}$ désigne le coefficient de perturbation tenant compte des effets de corrélation électron-électron à l'approximation d'ordre 1 et $E_1^{(1)} = E_1^{(2)} = \frac{Z^2 \alpha^2 m_0 c^2}{2} = -Z^2 E_H$, E_H est l'énergie de l'état fondamentale de l'atome d'hydrogène (H).

A un ordre d'approximation q, l'équation (III.1) se généralise comme suit :

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

$$\text{C'est-à-dire :} \quad E(1s^2; ^1S) = -Z^2 E_H - Z^2 \left[1 - \left(\sum_{p=1}^q \varepsilon_p \right) \right] E_H \quad (\text{III.2})$$

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

$$Z^{*2} = Z^2 \left(1 - \sum_{p=1}^q \varepsilon_p(Z) \right) \quad (\text{III.3})$$

Par la suite posons :

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

L'équation (III.1) s'écrit alors :

$$E(1s^2; ^1S) = -Z^2 \text{Ryd} - Z^2 \left[1 - \beta(1S_0; Z)\right]^2 \text{Ryd} \quad (\text{III.4})$$

Dans cette équation, le second terme du membre de droite correspond à l'énergie de première ionisation. Ce qui permet de généraliser (III.4) aux cas des états doublement excités de type $(Nl, n'l')^{2S+1}L^\pi$ avec $n = N, N+1, N+2, \dots$:

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

(III.5)

Sous forme condensée on obtient :

$$E(Nlnl'; ^{2S+1}L^\pi) = -Z^2 \left(-\frac{1}{N^2} + \frac{1}{n^2} \left[1 - \beta(Nlnl'; ^{2S+1}L^\pi; Z)\right]^2 \right) \text{Ryd} \quad (\text{III.6})$$

Dans cette équation, N et n désignent respectivement les nombres quantiques principaux de l'électron interne et de l'électron externe de l'Hélium et des ions héliumoïdes. s et L représente respectivement le spin total et le moment angulaire total du système atomiques à des deux électrons et π la parité de l'état quantique considéré.

Quand au paramètre β , il correspond au coefficient d'écran par unité de charge nucléaire. Ce paramètre est défini par la relation :

$$\beta(Nlnl'; ^{2S+1}L^\pi; Z) = \sum_{k=1}^q f_k \left(\frac{1}{Z}\right)^k \quad (\text{III.7})$$

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

La méthode présentée dans cette section est basée sur la détermination du paramètre β , ainsi l'appelle-t-on : méthode de la Constante d'Ecran par Unité de Charge Nucléaire utilisée par sakho et al.

III.2 Principe de la détermination de la constante d'écran

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

Dans la procédure variationnelle, [138] emprunte les procédés de calcul des méthodes ab initio existantes. Cette procédure n'apporte pas donc de simplification par rapport à la lourdeur du langage mathématique qui accompagne le calcul des énergies dans les états fondamentaux et excités des systèmes atomiques à deux électrons.

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

Quand à la procédure semi-empirique, elle apporte de très grandes simplifications dans le calcul des énergies dans les états fondamentaux et excités des systèmes atomiques à deux électrons.

III.2.1 Procédure variationnelle

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

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

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 \quad (\text{III.8})$$

L'égalité de l'expression (III.9) se produit lorsque $|\psi\rangle$ est un état propre de \hat{H} avec la valeur propre E_0 .

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

$$\left. \frac{d\langle \hat{H} \rangle}{d\alpha} \right|_{\alpha=\alpha_0} = 0 \quad (\text{III.9})$$

La connaissance de $\alpha_0 = f(\beta_0)$ permet alors de déterminer $\beta = \beta_0$ puis d'exprimer l'énergie totale des systèmes Hélioïdes dans l'état considéré.

III.2.2 Procédure semi-empirique

Dans le cadre de la procédure semi-empirique, la Constante d'Ecran par Unité de Charge Nucléaire $\beta(Nnl^i; {}^{2S+1}L^\pi; Z)$ utilisée par Sakho et al., est exprimée en fonction de paramètres empiriques (III.7)

$$\beta(Nnl^i; {}^{2S+1}L^\pi; Z) = \sum_{k=1}^q f_k(Nnl^i; {}^{2S+1}L^\pi) \left(\frac{1}{Z}\right)^k \quad (\text{III.10})$$

Dans cette expression, les $f_k(Nnl^i; {}^{2S+1}L^\pi)$ sont des paramètres empiriques caractéristiques des effets de corrélation électronique à déterminer à partir des données expérimentales sur l'énergie des systèmes hélioïdes ; l'ordre q détermine le degré de précision des calculs. La valeur q=0 est exclue car $\beta(Nnl^i; {}^{2S+1}L^\pi; Z)$ est une fonction de Z. En développant l'expression (III.10) on obtient :

$$\beta(Nnl^i; {}^{2S+1}L^\pi; Z) = f_1\left(\frac{1}{Z}\right)^1 + f_2\left(\frac{1}{Z}\right)^2 + f_3\left(\frac{1}{Z}\right)^3 + \dots + f_q\left(\frac{1}{Z}\right)^q \quad (\text{III.11})$$

Cette expression montre que la constante $\beta(Nnl^i; {}^{2S+1}L^\pi; Z)$ est une équation linéaire en $\frac{1}{Z}$ à q inconnues. La détermination de cette constante pour un état quantique donné, est analogue à celle des fonctions d'onde corrélées. Rappelons l'expression générale (III.6) sur laquelle est basé le principe de détermination des paramètres $f_k(Nnl^i; {}^{2S+1}L^\pi)$:

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

Pour déterminer une expression correcte de $\beta(Nnl^i; {}^{2S+1}L^\pi; Z)$, on fixe l'ordre q à une valeur déterminée ; par exemple 3. Ce qui donne d'après (III.11):

$$\beta(Nnl^i; {}^{2S+1}L^\pi; Z) = f_1\left(\frac{1}{Z}\right)^1 + f_2\left(\frac{1}{Z}\right)^2 + f_3\left(\frac{1}{Z}\right)^3 \quad (\text{III.12})$$

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

$$E(Nnl'; {}^{2S+1}L^\pi) = \left\{ -\frac{Z^2}{N^2} - \frac{Z^2}{n^2} \left[1 - \frac{f_1}{Z} - \frac{f_2}{Z^2} - \frac{f_3}{Z^3} \right]^2 \right\} Ryd \quad (\text{III.13})$$

Cette formule conduit alors à un système d'équations à trois inconnues. Pour résoudre ce système, la procédure semi-empirique fait recours aux valeurs expérimentales disponibles de l'énergie $E(Nnl'; {}^{2S+1}L^\pi)$ pour trois valeurs de numéro atomique Z par exemples, pour $Z=2(\text{He})$, $Z=3(\text{Li}^+)$, et $Z=4(\text{Be}^{++})$. Les valeurs de f_1 , f_2 et f_3 trouvées permettent alors d'explicitier l'expression (III.12). L'expression ainsi établie est considérée comme acceptable, si elle reproduit avec une très bonne précision les valeurs expérimentales de l'énergie $E(Nnl'; {}^{2S+1}L^\pi)$ disponibles pour $Z>3$ (ou, si elle donne des résultats en bon accord avec les valeurs théoriques fournies par diverses autres méthodes de calcul si les valeurs expérimentales font défaut). Si la précision n'est pas bonne (une précision de moins de 5% est acceptable généralement), on passe à l'ordre supérieur $q=4$. Ce qui nécessiterait la connaissance de quatre valeurs expérimentales de l'énergie pour la résolution du système d'équations correspondant à quatre inconnues.

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

Cette méthode a permis à Sakho et al de calculer les énergies de l'état fondamental et des états symétriques doublement excités $(np^2) {}^1P^0$ $n \leq 5$ de l'atome d'Hélium et les ions Hélioïdes de charge nucléaire $Z \leq 12$ sans avoir recours à un programme de calcul informatique. Elle a permis également de calculer des énergies totales, des énergies d'interactions coulombienne électron-électron et des énergies d'excitation dans les états de double excitation $(ns^2) {}^1S^e$, $(ns^2) {}^1D^e$, $(Nsnp) {}^1P^0$ de l'Hélium et des ions Hélioïdes [138].

III.3 Procédure de calcul d'énergie des états singulets doublement excités $(nl)^2$

Le calcul de la valeur propre $E(\alpha) = \langle H \rangle (\alpha)$ se fait à partir de la relation :

$$E(\alpha) = \langle H \rangle(\alpha) = \frac{\langle \Psi(\alpha) | H | \Psi(\alpha) \rangle}{\langle \Psi(\alpha) | \Psi(\alpha) \rangle} \quad (\text{III.14})$$

Dans cette équation, H est l'Hamiltonien défini par :

$$H = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (\text{en a.u}) \quad (\text{III.15})$$

Δ_1 est le Laplacien se reportant aux coordonnées du rayon vecteur r_1 qui repèrent la position de l'électron 1,

Δ_2 Laplacien se reportant aux coordonnées du rayon vecteur r_2 qui repèrent la position de l'électron 2 et $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ la distance inter électronique. Z est la charge nucléaire et $\frac{1}{r_{12}}$

l'Hamiltonien de perturbation correspondant au terme de corrélation électron (énergie de répulsion coulombienne entre les deux électrons).

C'est l'existence du terme de corrélation électronique qui rend impossible la résolution exacte de l'équation fondamentale de la mécanique quantique (équation de Schrödinger) :

$$\hat{H}\psi(r_1, r_2) = E\psi(r_1, r_2) \quad (\text{III.16})$$

Dans cette équation, $\psi(r_1, r_2)$ représente la fonction d'onde de l'état quantique du système (noyau- électrons) et E l'énergie totale du même état quantique. La résolution exacte de dernière équation est alors impossible à cause du terme de corrélation intervenant dans l'expression de l'Hamiltonien total \hat{H} .

En 1928, Hylleraas a proposé une nouvelle perspective sur le problème qui a été une percée. Pour calculer la valeur de l'Hamiltonien, nous devons nous intégrer dans l'espace. Puisque nous avons ici deux électrons en orbite, nous avons deux ensembles de coordonnées spatiales. Cependant, les fonctions mathématiques doivent être utilisées pour exprimer r_{12} en fonction de r_1 et r_2 .

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \gamma}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{r_2^\ell}{r_1^{\ell+1}} P_\ell \cos \gamma \quad (\text{III.17})$$

avec P_ℓ est un polynôme de légendre

D'ici, les substitutions doivent être faites. En raison de la symétrie, on peut affirmer que

$\gamma = \theta_{12} = \theta$ (voir le schéma au chapitre IV). Puisque nous intégrons sur tout l'espace, nous pouvons orienter notre base comme nous le voulons. Il s'ensuit que:

$$\frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \gamma}} = \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta}} \quad (\text{III.18})$$

Nous pouvons alors faire la transformation:

$$\int_0^\pi \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta}} \sin \theta d\theta = \int_{-1}^1 \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta}} d \cos \theta \quad (\text{III.19})$$

$$= \begin{cases} \frac{2}{r_1} & \text{si } r_1 \succ r_2 \\ \frac{2}{r_2} & \text{si } r_1 \prec r_2 \end{cases} \quad (\text{III.20})$$

Cela simplifie grandement le calcul. Mais il ya encore une meilleure façon de faire face à l'intégration; En utilisant les coordonnées elliptiques d'Hylleraas.

Hylleraas s'est rendu compte que pour décrire le système, seules trois coordonnées indépendantes r_1 , r_2 , r_{12} sont requises.

Dans ce présent travail de thèse, nous avons mis en œuvre une méthode de calcul approchée des énergies en utilisant une fonction d'onde corrélée Ψ de quatre termes de types Hylleraas qui est donnée par :

$$\Psi(r_1, r_2, \alpha) = \kappa P(r_1, r_2, \alpha) e^{-4(r_1+r_2)} \quad (\text{III.21})$$

Avec

$$P(r_1, r_2, \alpha) = c_1 + c_2 (r_1 + r_2) (r_{12})^2 + c_3 (r_1 - r_2) + z \alpha r_{12} \quad (\text{III.22})$$

Donc

$$\Psi(r_1, r_2, \alpha) = \kappa \left[\left\{ c_1 + c_2 (r_1 + r_2) (r_{12})^2 + c_3 (r_1 - r_2) + z \alpha r_{12} \right\} \times e^{-4(r_1+r_2)} \right] \quad (\text{III.23})$$

On peut aussi écrire l'équation (III.23) comme

$$: \Psi(r_1, r_2, \alpha) = \kappa \left[\left\{ c_1 + c_2 (r_1 + r_2)^j (r_{12})^m + c_3 (r_1 - r_2)^k + z \alpha r_{12}^m \right\} \times e^{-4(r_1+r_2)} \right]$$

Les paramètres j, k, m sont ceux d'Hylleraas ($j, k, m \geq 0$).

Les paramètres j et k tiennent compte respectivement de la proximité et de l'éloignement des deux électrons du noyau. Le paramètre m tient compte de la distance entre les deux

électrons. Cet ensemble constitué par les trois paramètres (j, k, m) représente une base d'états du système atomique à deux électrons.

K, c_1, c_2, c_3 sont des paramètres fixées pour l'état fondamental ainsi qu'à l'état excité et α la constante d'écran traduisant l'effet exercé par les charges des électrons sur la charge du noyau et Z la charge nucléaire. Pour les résultats obtenus nous avons posé dans le deuxième terme $j * m = 2$ pour obtenir les quatre termes de la fonction d'onde et dans le processus de trouver l'énergie de l'état considéré, nous devons ajouter les paramètres qui contribueront à abaisser ou augmenter nos résultats. Il faut donc observer une convergence vers la valeur exacte. Les intégrales de volume peuvent être écrites de la manière suivante:

$$\int d\tau = 8\pi^2 \int r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \sin \theta_{12} d\theta_{12} \quad (\text{III.24})$$

En outre, la relation de fermeture traduisant le fait que les kets $|\vec{r}_1, \vec{r}_2\rangle$ sont des bases continues dans l'espace E_r des états des deux électrons s'écrit :

$$\iint dr_1^3 dr_2^3 |\vec{r}_1, \vec{r}_2\rangle \langle \vec{r}_1, \vec{r}_2| = 1 \quad (\text{III.25})$$

En utilisant cette relation, on tire à partir de la valeur moyenne

(III.14)

$$E(\alpha) \iint dr_1^3 dr_2^3 \langle \Psi(r_1, r_2, \alpha) | \vec{r}_1, \vec{r}_2 \rangle \times \langle \vec{r}_1, \vec{r}_2 | \Psi(r_1, r_2, \alpha) \rangle = \iint dr_1^3 dr_2^3 \langle \Psi(r_1, r_2, \alpha) | \vec{r}_1, \vec{r}_2 \rangle \hat{H} \langle \vec{r}_1, \vec{r}_2 | \Psi(r_1, r_2, \alpha) \rangle \quad (\text{III.26})$$

En développant cette expression on obtient :

$$E(\alpha) \iint dr_1^3 dr_2^3 \Psi(r_1, r_2, \alpha) \times \Psi^*(r_1, r_2, \alpha) = \iint dr_1^3 dr_2^3 \Psi(r_1, r_2, \alpha) \hat{H} \Psi^*(r_1, r_2, \alpha)$$

C'est-à-dire :

$$NE(\alpha) = \iint dr_1^3 dr_2^3 \Psi(r_1, r_2, \alpha) \hat{H} \Psi^*(r_1, r_2, \alpha) \quad (\text{III.27})$$

avec

$$N = \iint dr_1^3 dr_2^3 |\Psi(r_1, r_2, \alpha)|^2 \quad (\text{III.28}) \text{ la constante de normalisation}$$

Pour faciliter l'intégration de ces équations, on opère des changements en coordonnées elliptiques et on pose : $s = r_1 + r_2$; $t = r_1 - r_2$; $u = r_{12}$ [161].

Sur la base de ces changements de variable, l'élément de volume élémentaire est:

$$d\tau = dr_1^3 dr_2^3 \quad (\text{III.29})$$

Nous devons alors le transformer:

$$u^2 = r_{12}^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta_{12} \quad (\text{III.30})$$

Et

$$\begin{cases} \frac{du^2}{du} = 2u \\ \frac{du^2}{d\theta_{12}} = 2r_1 r_2 \sin \theta_{12} \end{cases} \quad (\text{III.31})$$

$$\begin{cases} du^2 = 2u du \\ du^2 = 2r_1 r_2 \sin \theta_{12} d\theta_{12} \end{cases} \quad (\text{III.32})$$

$$u du = r_1 r_2 \sin \theta_{12} d\theta_{12} \quad (\text{III.33})$$

Cela donne:

$$\int d\tau = 8\pi^2 \int_0^\infty \int_0^\infty r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \int_0^\pi \sin \theta_{12} d\theta_{12} \quad (\text{III.34})$$

$$\int d\tau = 8\pi^2 \int_0^\infty \int_0^\infty r_1 r_2 dr_1 dr_2 \int_{|r_1 - r_2|}^{r_1 + r_2} u du \quad (\text{III.35})$$

Avec :

$$\begin{cases} u = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta_{12}} = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2} = \sqrt{(r_1 + r_2)^2} = r_1 + r_2, & \text{pour } \theta_{12} = \pi \\ u = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta_{12}} = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2} = \sqrt{(r_1 - r_2)^2} = |r_1 - r_2|, & \text{pour } \theta_{12} = 0 \end{cases} \quad (\text{III.36})$$

De même :

$$s^2 - t^2 = r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 - (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2) = 4r_1 r_2 \quad (\text{III.37})$$

$$r_1 r_2 = \frac{1}{4} (s^2 - t^2) \quad (\text{III.38})$$

Et

$$dr_1 dr_2 = \frac{1}{2} ds dt \quad (\text{III.39})$$

Enfin nous obtenons (pour un volume infini):

$$\int d\tau = 2\pi^2 \int_0^\infty ds \int_0^s dt \int_t^s (s^2 - t^2) u du \quad (\text{III.40})$$

Ce qui permet décrire : $d\tau = 2\pi^2 (s^2 - t^2) u ds dt du$ (III.41) la constante de normalisation et la fonction d'onde corrélée s'écrit sous la forme simple :

$$N = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt u (s^2 - t^2) \times \Psi^2 \quad (\text{III.42})$$

$$\Psi(s, t, u) = \kappa (c_1 + c_2 s u^2 + c_3 t + z u \alpha) e^{-4S} \quad (\text{III.43})$$

$\Psi(s, t, u)$ peut être écrit sous la forme :

$$\Psi_{0,0,0} = K c_1 e^{-4S}, \quad \Psi_{1,0,2} = K c_2 s u^2 e^{-4S}, \quad \Psi_{0,1,0} = K c_3 t e^{-4S}, \quad \Psi_{0,0,1} = K Z u \alpha e^{-4S}$$

Donc l'équation (III.43) devient $\Psi(s, t, u) = \Psi_{0,0,0} + \Psi_{1,0,2} + \Psi_{0,1,0} + \Psi_{0,0,1}$

Et l'équation (III.27) devient:

$$N E(\alpha) = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt \left\{ u (s^2 - t^2) \times \left[\left(\frac{\partial \Psi}{\partial s} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial u} \right)^2 \right] + 2 \left(\frac{\partial \Psi}{\partial u} \right) \times \left[s (u^2 - t^2) \frac{\partial \Psi}{\partial s} + t (s^2 - u^2) \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right] - \Psi^2 [4 Z s u - s^2 + t^2] \right\} \quad (\text{III.44})$$

$$\text{On pose: } N^* E(\alpha) = E_1(\alpha) + E_2(\alpha) + E_3(\alpha) \quad (\text{III.45})$$

Avec

$$E_1(\alpha) = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt u (s^2 - t^2) \times \left[\left(\frac{d\Psi}{ds} \right)^2 + \left(\frac{d\Psi}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Psi}{du} \right)^2 \right]$$

$$E_2(\alpha) = 2 \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt \left(\frac{d\Psi}{du} \right) \left[s (u^2 - t^2) \frac{d\Psi}{ds} + t (s^2 - u^2) \frac{d\Psi}{dt} \right]$$

$$E_3(\alpha) = - \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt [4 Z s u - s^2 + t^2] \Psi^2$$

Ceux qui donne :

$$E(\alpha) = H(\alpha) = \frac{E_1(\alpha) + E_2(\alpha) + E_3(\alpha)}{N} \quad (\text{III.46})$$

En minimisant cette valeur par rapport au paramètre α , soit mathématiquement :

$$\frac{d\langle H \rangle(\alpha)}{d\alpha} = \frac{d\langle E \rangle(\alpha)}{d\alpha} = 0 \quad (\text{III.47})$$

On détermine α puis on remplace sa valeur dans la formule de l'énergie utilisée par Sakho et al.[138]

Pour l'énergie de l'état fondamental nous avons utilisé la formule de Sakho et al qui est définie par :

$$E(1s^2; 1S^e) = -Z^2 \times [1 - \beta(1s^2; 1S^e; Z)]^2 \quad (\text{Ryd}) \quad (\text{III.48})$$

$$\beta(1s^2; 1S^e; Z) = \frac{\alpha}{Z} \quad (\text{III.49})$$

Dans cette expression, $\beta(1s^2; 1S^e; Z)$ est la Constante d'Écran par Unité de Charge Nucléaire et c'est un paramètre qui tient compte de tous les effets de corrélation électronique.

III.4 RESULTATS ET DISCUSSIONS

Nous présentons et comparons dans **les tableaux 5 et 6** les résultats de nos calculs des énergies à l'état fondamental avec les résultats théoriques disponibles dans la littérature, nous utilisons les conversions suivantes : 1 a.u. = 27.221396 eV = 2Ry.

Nous avons fixé $K = \frac{\sqrt{2}}{2}$ et $C_1 = \frac{1}{2}$. En variant les paramètres C_2 et C_3 , nous avons calculé la constante d'écran α puis nous l'énergie de chaque état considéré d'après la formule (III.48) pour $2 \leq Z \leq 10$. Nous remarquons une excellente concordance entre nos valeurs et celles de Sakho [138], utilisant la méthode de la constante d'écran par unité de charge nucléaire, Drake [162] utilisant une théorie de perturbation en développant de $1/Z$ de l'énergie et des résultats de calcul variationnel Pekeris,[163], Patil[164], Roy et Talukdar [165].

Dans les tableaux 7, 8, 9 et 10 nous présentons les résultats de nos calculs des énergies des états singulets doublement excités $ns^2 1S^e$, $np^2 1D^e$, $nd^2 1D^e$, $nf^2 1F^e$ pour $n \leq 10$.

En posant K^{n+l+2} avec n nombre quantique principal et l nombre quantique orbital et $C_1 = \frac{1}{2}$ et dans ces états nous avons fixées C_3 la valeur de K reste inchangée

Pour $2 \leq Z \leq 8$ nous avons posé :

$$2s^2 \ ^1S : C_3 = 2.948$$

$$2p^2 \ ^1D : C_3 = 2.948$$

Etats	Z=2	Z=3	Z=4	Z=5	Z=6	Z=7	Z=8	Z=9	Z=10
-------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------

$$3s^2 \ ^1S : C_3 = 1.248 \text{ et } C_2 = 14.300$$

$$3p^2 \ ^1D : C_3 = 2.948 \text{ et } C_2 = 16.500$$

$$3d^2 \ ^1G : C_3 = 1.948, \quad 4p^2 \ ^1D : C_3 = 2.948 \text{ et } C_2 = 20.500$$

$$4d^2 \ ^1G : C_3 = 2.948 \text{ et } C_2 = 14.500$$

$$4f^2 \ ^1I : C_3 = 0.948$$

Pour calculer les énergies des états $(nl)^2$ nous avons variés seulement le paramètre C_2 dans les états $2s^2 \ ^1S$, $2p^2 \ ^1D$, $3d^2 \ ^1G$, $4f^2 \ ^1I$ et nous avons calculé la constante d'écran α puis l'énergie pour chaque état d'après la formule (III.6).

Dans le **tableau 11** nous Comparons nos résultats sur le calcul des énergies des états doublement excités $2s^2 \ ^1S$, $2p^2 \ ^1D$, $3s^2 \ ^1S$, $3p^2 \ ^1D$, $3d^2 \ ^1G$, $4p^2 \ ^1D$, $4d^2 \ ^1D$, $4f^2 \ ^1I$ pour de l'Hélium et les ions Héliumoïdes de charges $2 \leq Z \leq 7$ avec les résultats théoriques d'autres auteurs et nous remarquons une excellente concordance entre nos valeurs et celles avec Ray and al. [128], Biaye et al. [20] utilisant une fonction d'onde de forme spéciale de type Hylleraas , Sakho [138], Fukuda et al. [166], Koyama et al. [167], Sinanoglu and Herrick [168], Ho Y. K. [169]. Nous notons généralement, un accord satisfaisant entre nos résultats et les autres calculs disponibles. Pour les résultats expérimentaux, nous trouvons aussi un bon accord.

Les courbes des figures III-1 à III-8 comparent nos résultats avec ceux obtenues par d'autres méthodes théoriques. Nous pouvons y remarquer le bon accord qu'il a en général entre nos valeurs et celles des autres méthodes théoriques pour de valeurs $Z \leq 8$.

Tableau 5 : Energies de l'état fondamental des systèmes Héliumoïdes $2 \leq Z \leq 10$. Les énergies sont exprimées en a.u.

$1s^2 \ ^1S$	-E	2,9037	7,2760	13,6562	22,0869	32,4232	44,8190	59,1540	75,5041	93,9171
	C ₂	3,373	3,099	2,500	2,400	2,600	2,100	2,100	2,100	1,600
	C ₃	1,510	1,703	1,705	1,899	2,300	2,300	2,600	2,900	2,900
	α	0,6556	0,6437	0,6366	0,6212	0,6291	0,6252	0,6306	0,6329	0,6280

Tableau 6 : Comparaison de nos résultats sur le calcul des énergies des états fondamentaux des systèmes Héliumoides ($2 \leq Z \leq 10$) avec les résultats théoriques d'autres auteurs. Les énergies sont exprimées en a.u.

Z	-E _P	-E ^a	-E ^b	-E ^c	-E ^d	-E ^e	
2	2,9037	2,903 6	2,903 9	2,901 7	2,945 3	2,889 2	
3	7,2760	7,279 7	7,280 7	7,276 7	7,320 3	7,266 2	
4	13,6562	13,656 0	13,657 5	13,651 7	13,695 3	13,642 1	
5	22,0869	22,031 9	22,034 5	22,026 6	22,070 3	22,017 9	
6	32,4232	32,407 7	32,411 4	32,401 5	32,445 3	32,393 0	
7	44,8190	44,784 1	44,788 9	44,776 4	44,820 3	44,768 4	
8	59,1540	59,159 0	59,167 1	59,151 4	59,195 3	59,143 6	Prése
9	75,5041	75,534 2	75,545 2	75,526 4	75,570 3	75,519 8	nt
10	93,9171	93,960 6	93,923 9	93,901 3	93,945 3	93,893 7	travai

^aSakho, (2007) [138]

^bDrake, (1988)[162]

^cPekeris, (1962)[163]

^dPatil, (1999)[164]

^eRoy et Talukdar (1999) [165]

Tableau 7 : Energies totales des états doublement excités (ns^2)¹S^e ($n \leq 10$) dans

les systèmes Héliumoides ($Z \leq 8$). Les énergies sont exprimés en électronvolts (eV).

Etats	Z=2	Z=3	Z=4	Z=5	Z=6	Z=7	Z=8	
$2s^2 \ ^1S^e$	-E	21,193882	51,757192	95,921875	153,720027	225,092050	310,089311	408,675609
	C ₂	11,730	11,363	11,046	10,791	10,577	10,427	10,335
	α	0,506385	0,506743	0,507078	0,5063557	0,506747	0,506576	0,506778
$3s^2 \ ^1S^e$	-E	9,734669	23,581897	43,396985	69,162404	100,864934	138,491436	182,027663
	C ₂	14,400	14,400	14,400	14,400	14,400	14,400	14,400
	α	0,438153	0,431122	0,435372	0,444775	0,457356	0,472338	0,489405
$4s^2 \ ^1S^e$	-E	5,545066	13,231689	24,252271	38,601616	56,272367	77,255685	101,541262
	C ₂	17,400	17,400	17,400	17,400	17,400	17,400	17,400
	α	0,412273	0,438716	0,461619	0,483956	0,506816	0,530766	0,556191
$5s^2 \ ^1S^e$	-E	3,719071	8,562091	15,521250	24,595553	35,780375	49,068979	64,452938
	C ₂	21,400	21,400	21,400	21,400	21,400	21,400	21,400
	α	0,316650	0,405284	0,461672	0,506284	0,546083	0,584194	0,622327
$6s^2 \ ^1S^e$	-E	2,533385	6,056742	11,029736	17,441379	25,637993	35,153026	46,185113
	C ₂	25,400	26,400	27,400	28,400	31,400	34,400	39,400
	α	0,355855	0,349369	0,369003	0,401193	0,357584	0,365758	0,370877
$7s^2 \ ^1S^e$	-E	1,850586	4,540790	8,270310	13,158727	19,026359	26,136946	33,866405
	C ₂	30,400	32,400	34,400	37,400	40,400	46,400	49,400
	α	0,367590	0,288294	0,287189	0,268164	0,297181	0,282080	0,386356
$8s^2 \ ^1S^e$	-E	1,535144	3,533805	6,431695	10,085278	14,654792	20,033028	26,278520
	C ₂	37,400	39,400	42,400	45,400	50,400	57,400	70,400
	α	0,205234	0,239074	0,224536	0,262885	0,261110	0,274407	0,279129
$9s^2 \ ^1S^e$	-E	1,290147	2,809402	5,035477	8,011085	11,529963	15,686779	20,801312
	C ₂	45,400	47,400	50,400	55,400	6,400	67,400	88,400
	α	0,081471	0,220528	0,261263	0,236272	0,286651	0,337456	0,264478
$10s^2 \ ^1S^e$	-E	0,987130	2,327353	4,207162	6,532103	9,398076	12,815076	16,985862
	C ₂	53,400	57,400	62,400	67,400	74,400	85,400	114,400
	α	0,195762	0,152944	0,137091	0,203119	0,248950	0,277720	0,199760

Tableau 8 : Energies totales des états doublement excités $(np^2)^1D^e$ ($n \leq 10$) dans

les systèmes Héliumoides ($Z \leq 8$), les énergies sont exprimés en électronvolts (eV).

Etats		Z=2	Z=3	Z=4	Z=5	Z=6	Z=7	Z=8
$2p^2^1D^e$	-E	19,428554	48,192109	90,891122	147,140239	217,076974	300,525278	396,620754
	C ₂	13,200	12,354	11,754	11,210	10,760	10,343	9,724
	α	0,691608	0,726629	0,725631	0,727013	0,725587	0,726821	0,747117
$3p^2^1D^e$	-E	9,045347	22,635018	42,205918	67,717607	99,147940	136,478092	179,688880
	C ₂	16,500	16,500	16,500	16,500	16,500	16,500	16,500
	α	0,591673	0,556072	0,547654	0,550915	0,560778	0,575160	0,593114
$4p^2^1D^e$	-E	5,351688	12,900848	23,769608	37,951277	55,436442	76,213759	100,269937
	C ₂	20,500	20,500	20,500	20,500	20,500	20,500	20,500
	α	0,485580	0,515827	0,542756	0,569439	0,597035	0,626170	0,657300
$5p^2^1D^e$	-E	3,680729	8,562091	15,521250	24,595553	35,780375	49,068979	64,452938
	C ₂	25,500	25,500	25,500	25,500	25,500	25,500	25,500
	α	0,337708	0,405284	0,461672	0,506284	0,546083	0,584194	0,622327
$6p^2^1D^e$	-E	2,533385	6,056742	11,029736	17,441379	25,637993	35,153026	46,185113
	C ₂	25,400	26,400	27,400	28,400	31,400	34,400	39,400
	α	0,355855	0,349369	0,369003	0,401193	0,357584	0,365758	0,370877
$7p^2^1D^e$	-E	1,850586	4,540790	8,270310	13,158727	19,026359	26,136946	33,866405
	C ₂	30,400	32,400	34,400	37,400	40,400	46,400	49,400
	α	0,367590	0,288294	0,287189	0,268164	0,297181	0,282080	0,386356
$8p^2^1D^e$	-E	1,535144	3,533805	6,431695	10,085278	14,654792	20,033028	26,278520
	C ₂	37,400	39,400	42,400	45,400	50,400	57,400	70,400
	α	0,205234	0,239074	0,224536	0,262885	0,261110	0,274407	0,279129
$9p^2^1D^e$	-E	1,290147	2,809402	5,035477	8,011085	11,529963	15,686779	20,801312
	C ₂	45,400	47,400	50,400	55,400	60,400	67,400	88,400
	α	0,081471	0,220528	0,261263	0,236272	0,286651	0,337456	0,264478
$10p^2^1D^e$	-E	0,987130	2,327353	4,207162	6,532103	9,398076	12,815076	16,985862
	C ₂	53,400	57,400	62,400	67,400	74,400	85,400	114,400
	α	0,195762	0,152944	0,137091	0,203119	0,248950	0,277720	0,199760

Tableau 9 : Energies totales des états doublement excités $(nd^2)^1G^e$ ($n \leq 10$) dans

les systèmes Héliumoides ($Z \leq 8$), les énergies sont exprimés en électronvolts (eV).

Etats		Z=2	Z=3	Z=4	Z=5	Z=6	Z=7	Z=8
3d²1G^e	-E	8,749988	21,862457	41,060297	66,263900	97,585760	134,895713	178,189846
	C ₂	11,420	10,800	10,300	9,850	9,520	9,220	8,950
	α	0,662835	0,662962	0,659210	0,660328	0,656614	0,657142	0,660356
4d²1G^e	-E	5,103611	12,819185	23,907567	38,341162	56,105770	77,189628	101,580785
	C ₂	14,500	14,500	14,500	14,500	14,500	14,500	14,500
	α	0,585173	0,535232	0,519372	0,517996	0,524678	0,536773	0,553070
5d²1G^e	-E	3,719071	8,562091	15,521250	24,595553	35,780375	49,068979	64,452938
	C ₂	21,400	21,400	21,400	21,400	21,400	21,400	21,400
	α	0,316650	0,405284	0,461672	0,506284	0,546083	0,584194	0,622327
6d²1G^e	-E	2,533385	6,056742	11,029736	17,441379	25,637993	35,153026	46,185113
	C ₂	25,400	26,400	2,400	28,400	3,400	34,400	39,400
	α	0,355855	0,349369	0,369003	0,401193	0,357584	0,365758	0,370877
7d²1G^e	-E	1,850586	4,540790	8,270310	13,158727	19,026359	26,136946	33,866405
	C ₂	30,400	32,400	34,400	37,400	40,400	46,400	49,400
	α	0,367590	0,288294	0,287189	0,268164	0,297181	0,282080	0,386356
8d²1G^e	-E	1,535144	3,533805	6,431695	10,085278	14,654792	20,033028	26,278520
	C ₂	37,400	39,400	42,400	45,400	50,400	57,400	70,400
	α	0,205234	0,239074	0,224536	0,262885	0,261110	0,274407	0,279129
9d²1G^e	-E	1,290147	2,809402	5,035477	8,011085	11,529963	15,686779	20,801312
	C ₂	45,400	47,400	50,400	55,400	60,400	67,400	88,400
	α	0,081471	0,220528	0,261263	0,236272	0,286651	0,337456	0,264478
10d²1G^e	-E	0,987130	2,327353	4,207162	6,532103	9,398076	12,815076	16,985862
	C ₂	53,400	57,400	62,400	67,400	74,400	85,400	114,400
	α	0,195762	0,152944	0,137091	0,203119	0,248950	0,277720	0,199760

Tableau 10 : Energies totales des états doublement excités (nf^2)¹ I^e ($n \leq 10$) dans les systèmes Héliumoides ($Z \leq 8$), les énergies sont exprimés en électronvolts (eV).

Etats		Z=2	Z=3	Z=4	Z=5	Z=6	Z=7	Z=8
4f ² 1I ^e	-E	5,021385	12,434107	23,278918	37,666353	55,389594	76,432500	100,780730
	C ₂	14,950	14,500	14,200	14,200	14,200	14,200	14,200
	α	0,619768	0,628874	0,627242	0,607415	0,602135	0,606023	0,616510
5f ² 1I ^e	-E	5,103611	12,819185	23,907567	38,341162	56,105770	77,189628	101,580785
	C ₂	14,500	14,500	14,500	14,500	14,500	14,500	14,500
	α	0,585173	0,535232	0,519372	0,517996	0,524678	0,536773	0,553070
6f ² 1I ^e	-E	3,719071	8,562091	15,521250	24,595553	35,780375	49,068979	64,452938
	C ₂	21,400	21,400	21,400	21,400	21,400	21,400	21,400
	α	0,316650	0,405284	0,461672	0,506284	0,546083	0,584194	0,622327
7f ² 1I ^e	-E	1,850586	4,540790	8,270310	13,158727	19,026359	26,136946	33,866405
	C ₂	30,400	32,400	34,400	37,400	40,400	46,400	49,400
	α	0,367590	0,288294	0,287189	0,268164	0,297181	0,282080	0,386356
8f ² 1I ^e	-E	1,535144	3,533805	6,431695	10,085278	14,654792	20,033028	26,278520
	C ₂	37,400	39,400	42,400	45,400	50,400	57,400	70,400
	α	0,205234	0,239074	0,224536	0,262885	0,261110	0,274407	0,279129
9f ² 1I ^e	-E	1,290147	2,809402	5,035477	8,011085	11,529963	15,686779	20,801312
	C ₂	45,400	47,400	50,400	55,400	60,400	67,400	88,400
	α	0,081471	0,220528	0,261263	0,236272	0,286651	0,337456	0,264478
10f ² 1I ^e	-E	0,987130	2,327353	4,207162	6,532103	9,398076	12,815076	16,985862
	C ₂	53,400	57,400	62,400	67,400	74,400	85,400	114,400
	α	0,195762	0,152944	0,137091	0,203119	0,248950	0,277720	0,199760

Tableau 11 : Comparaison de nos résultats sur le calcul des énergies des états doublement excités $2s^2\ ^1S$, $2p^2\ ^1D$, $3s^2\ ^1S$, $3p^2\ ^1D$, $3d^2\ ^1G$, $4p^2\ ^1D$, $4d^2\ ^1D$, $4f^2\ ^1I$ de l'Hélium et des ions Héliumoïdes de charges $2 \leq Z \leq 7$ avec les résultats théoriques d'autres auteurs. Les énergies sont exprimées en électronvolts (eV).

Etats	Z=2					Z=3				Z=4			
	Présent travail	Ray et al (1991)	Biaye et al(2005)	Sakho (2007)	Other theoretical results	Présent travail	Ray et al (1991)	Biaye et al(2005)	Sakho (2007)	Présent travail	Ray et al (1991)	Biaye et al(2005)	Sakho (2007)
	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E
$2s^2\ ^1S$	21,193882	20,367729	20,772742	21,19000		51,757192	50,332919	51,115662	51,75678	95,921875	93,906527	96,455947	95,92926
$2p^2\ ^1D$	19,428554	18,688786	19,185957	19,12000	19,241053 ^a	48,192109	47,421299	48,395497	48,19030	90,891122	89,743183	91,152274	91,95077
$3s^2\ ^1S$	9,640653	9,583853	9,261874	9,72046	9,815025 ^b	23,480661	22,838524	23,410986	23,64633	43,294249	42,256576	44,112955	42,85635
$3p^2\ ^1D$	9,045347	8,944385	8,669772	9,22035	9,673526 ^a	22,635018	22,117422	21,808647	22,72704	42,205918	41,451119	41,035917	42,29571
$3d^2\ ^1G$	8,749988	8,489955	8,584179	8,75682	8,351052 ^c	21,862457	21,154139	21,54976	22,06652	41,060297	39,840205	40,49834	41,36778
$4p^2\ ^1D$	5,351688	5,428673	4,894008	5,33471	5,697941 ^a	12,900848	12,710443	12,23674	12,18313	23,769608	23,603165	22,941568	24,19182
$4d^2\ ^1G$	5,103611	5,311664	4,893937	5,10804		12,819185	12,517242	12,236476	12,05554	23,907567	23,331051	22,940963	23,70679
$4f^2\ ^1I$	5,021385		4,886681	4,93688	4,637258 ^d	12,434107		12,216097	11,92246	23,278918		22,898477	23,28156

^a Fukuda et al. 1987 [166].

^b Koyama et al. 1986 [167].

^c Sinanoglu and Herrick 1975 [168].

^d Ho Y. K. 1989 [169].

Z=5						Z=6			Z=7		
	Présent travail	Ray et al (1991)	Biaye et al (2005)	Sakho (2007)	Ho(1980)	Présent travail	Biaye et al (2005)	Sakho (2007)	Présent travail	Biaye et al	Sakho (2007)
Etats	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E	-E
$2s^2 \ ^1S$	153,720027	151,07767	156,100725	153,70744	151,07767	225,092050	227,230776	225,09131	310,089311	312,137931	310,08089
$2p^2 \ ^1D$	147,140239	145,654439	147,487388	147,14799		217,076974	217,413461	217,03538	300,525278	300,93652	300,52847
$3s^2 \ ^1S$	69,060608	67,859779	71,381625	69,21212		100,765591	105,226912	101,1363	138,395749	145,650725	139,10812
$3p^2 \ ^1D$	67,717607	66,172672	66,379054	67,71436		99,147940	97,849785	99,30632	136,478092	135,455285	136,94526
$3d^2 \ ^1G$	66,263900	64,564479	65,457328	66,25318		97,585760	96,440669	97,51259	134,895713	133,456129	134,81897
$4p^2 \ ^1D$	37,951277	37,900032	37,025502	38,63102		55,436442	54,498795	56,52229	76,213759	75,368116	77,81499
$4d^2 \ ^1G$	38,341162	37,554447	37,024296	38,07193		56,105770	54,496798	55,83850	77,189628	75,365158	77,00649
$4f^2 \ ^1I$	37,666353		36,949751	37,52199		55,389594	54,379617	55,163 85	76,432500	75,194344	76,20713

Figure III.1: Comparaison de nos résultats sur le calcul des énergies des états doublement excités $(2s^2)^1S^e$ dans les systèmes Héliumoides ($Z \leq 8$) avec les résultats théoriques obtenus par d'autres auteurs. Les énergies sont exprimées en électronvolts (eV).

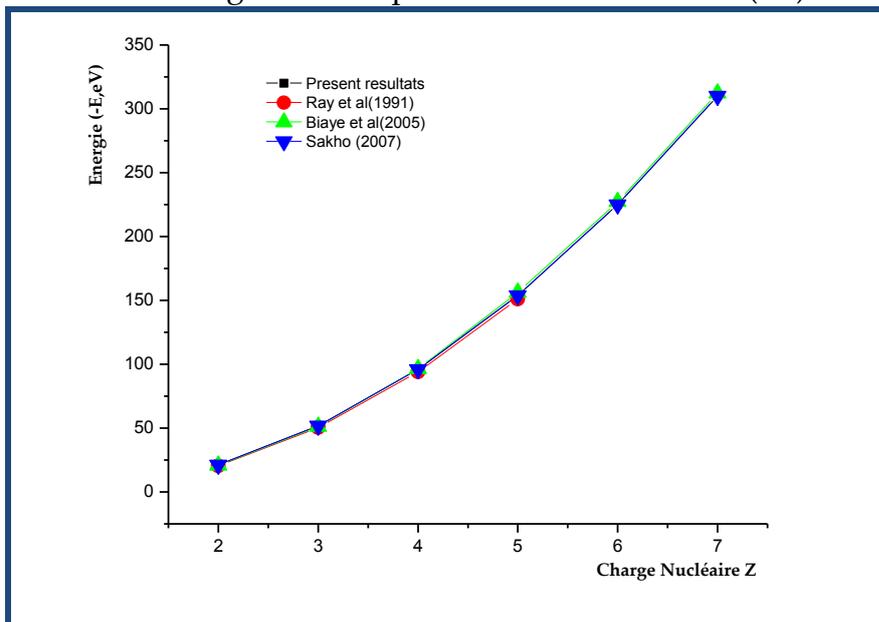


Figure III.2: Comparaison de nos résultats sur le calcul des énergies des états doublement excités $(3s^2)^1S^e$ dans les systèmes Héliumoides ($Z \leq 8$) avec les résultats théoriques obtenus par d'autres auteurs. Les énergies sont exprimées en électronvolts (eV).

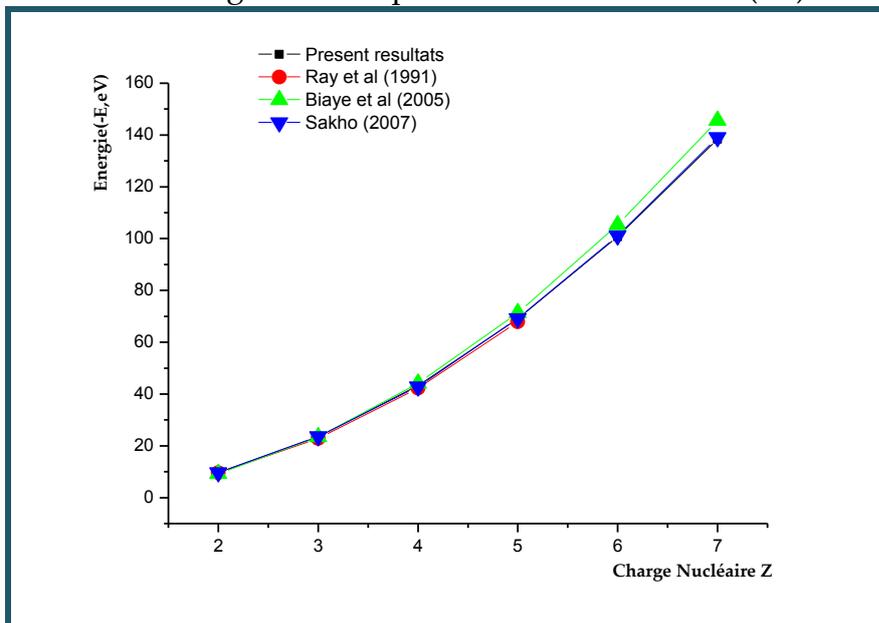


Figure III.3: Comparaison de nos résultats sur le calcul des énergies des états doublement excités $(2p^2) \ ^1D$ dans les systèmes Héliumoïdes ($Z \leq 8$) avec les résultats théoriques obtenus par d'autres auteurs. Les énergies sont exprimées en électronvolts (eV).

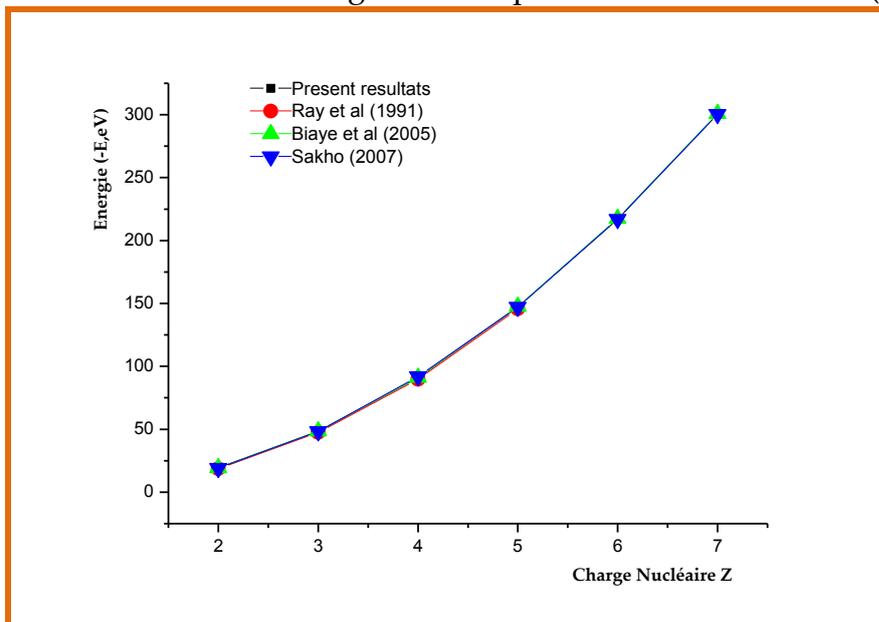


Figure III.4: Comparaison de nos résultats sur le calcul des énergies des états doublement excités $(3p^2) \ ^1D$ dans les systèmes Héliumoïdes ($Z \leq 8$) avec les résultats théoriques obtenus par d'autres auteurs. Les énergies sont exprimées en électronvolts (eV).

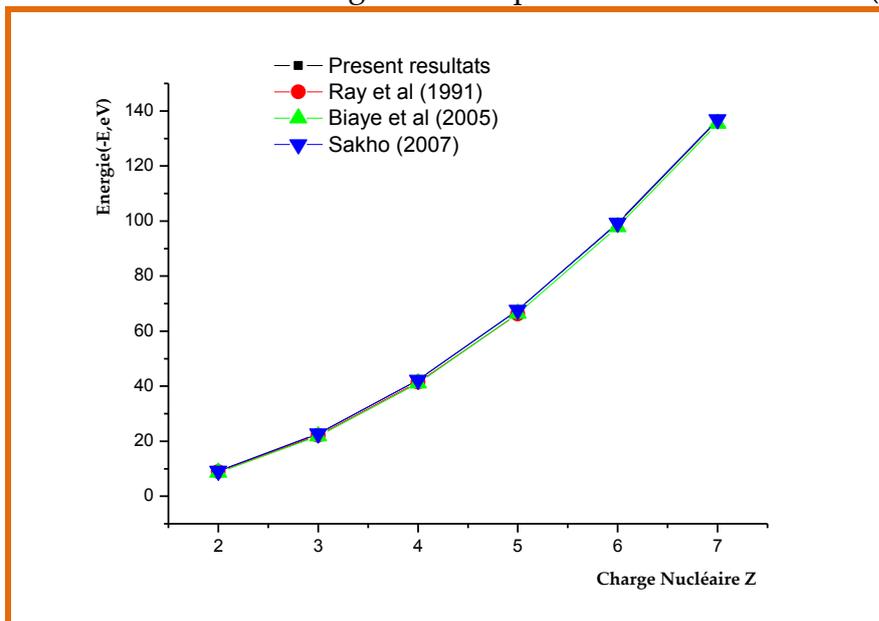


Figure III.5: Comparaison de nos résultats sur le calcul des énergies des états doublement excités $(3d^2) \ ^1G$ dans les systèmes Héliumoïdes ($Z \leq 8$) avec les résultats théoriques obtenus par d'autres auteurs. Les énergies sont exprimées en électronvolts (eV).

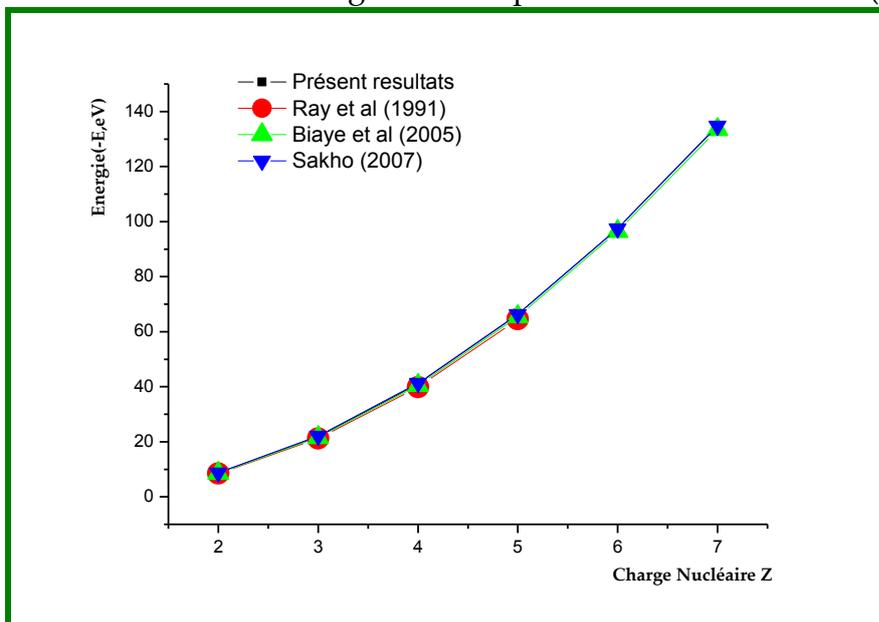


Figure III.6: Comparaison de nos résultats sur le calcul des énergies des états doublement excités $(4p^2) \ ^1D$ dans les systèmes Héliumoïdes ($Z \leq 8$) avec les résultats théoriques obtenus par d'autres auteurs. Les énergies sont exprimées en électronvolts (eV).

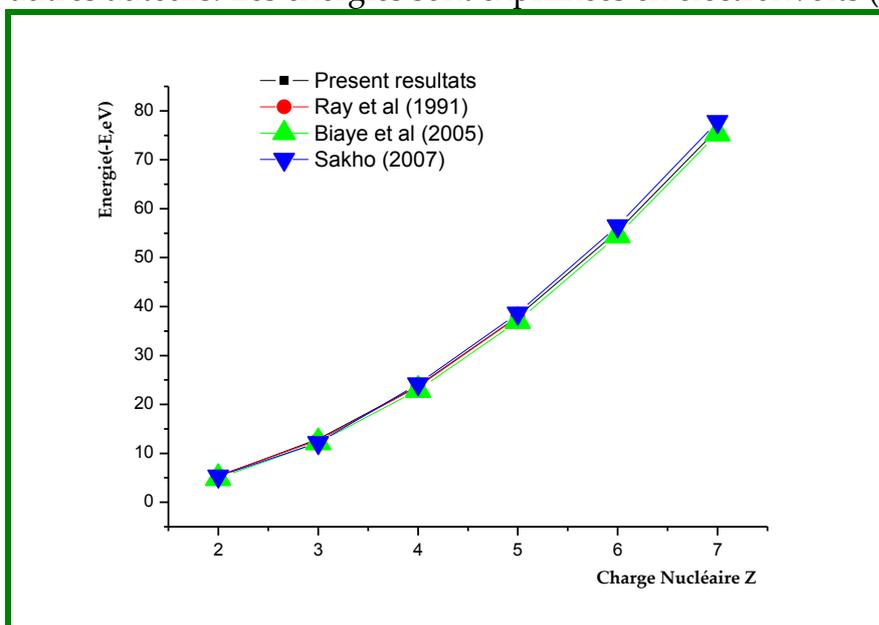


Figure III.7: Comparaison de nos résultats sur le calcul des énergies des états doublement excités $(4d^2)^1G$ dans les systèmes Héliumoides ($Z \leq 8$) avec les résultats théoriques obtenus par d'autres auteurs. Les énergies sont exprimées en électronvolts (eV).

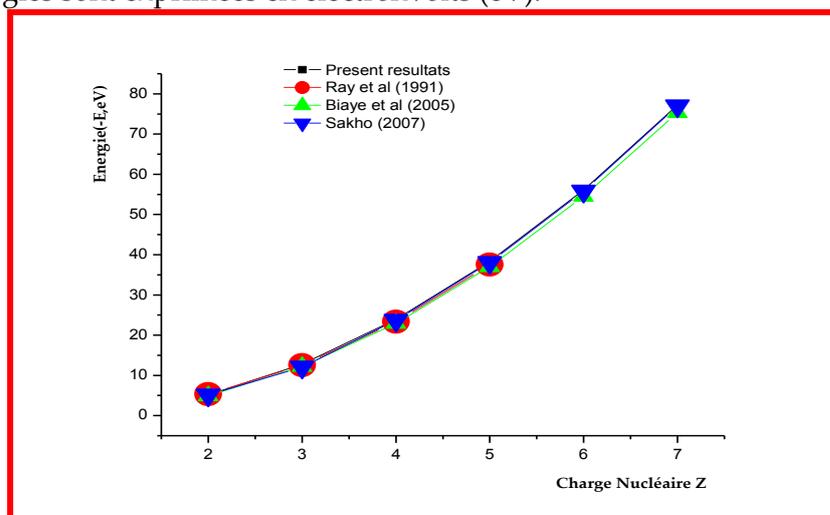
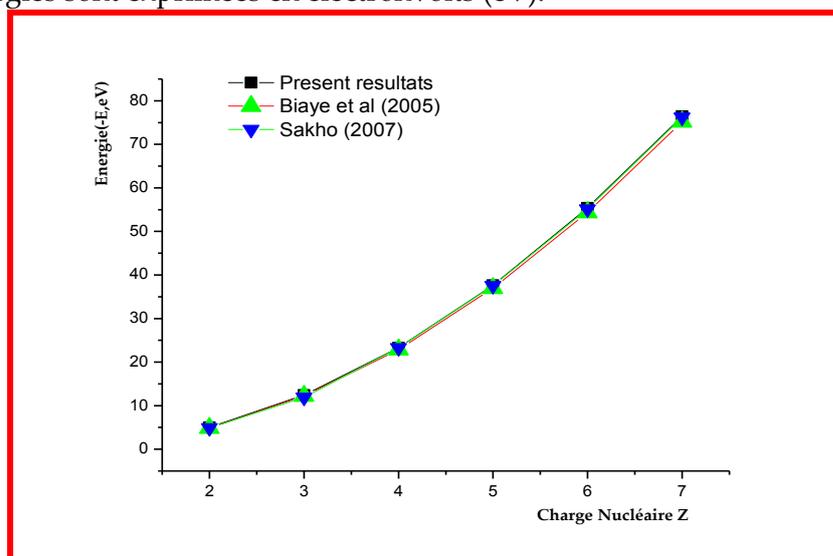


Figure III.8: Comparaison de nos résultats sur le calcul des énergies des états doublement excités $(4f^2)^1I$ dans les systèmes Héliumoides ($Z \leq 8$) avec les résultats théoriques obtenus par d'autres auteurs. Les énergies sont exprimées en électronvolts (eV).



Conclusion: Dans ce chapitre, avons calculé les énergies des états singulets doublement excités $ns^2^1S^e$, $np^2^1D^e$, nd^2^1D , nf^2^1I avec une nouvelle fonction d'onde corrélée de Forme Spéciale à quatre termes de types Hylleraas. Le calcul des énergies ont été faits à l'aide de la méthode de la Constante d'Ecran par Unité de Charge Nucléaire [138]. Nous notons généralement, un accord satisfaisant entre nos résultats et les autres calculs disponibles. Pour les résultats expérimentaux, nous trouvons aussi un bon accord. Nos résultats ont fait l'objet d'une publication dans la revue internationale Radiation physics and chemistry [170].

CHAPITRE IV

Energies de quelques états singulets et triplets doublement excités $2sns^{+1,3}S^e$, $2snp^{+1,3}P^0$, $2pnp^{+1,3}D^e$ des systèmes atomiques à deux électrons.

INTRODUCTION

Parmi d'autres propriétés remarquables aux basses températures, l'Hélium présente la particularité de rester liquide jusqu'au zéro absolu, et de ne se solidifier que sous pression (environ 30 atmosphères à 0 °K). Dans la série des gaz rares, l'Hélium s'écarte sensiblement de la loi des états correspondants (à savoir que les propriétés thermodynamiques des différents gaz rares sont identiques lorsqu'on les exprime en unités réduites) et en particulier le volume molaire de l'Hélium solide est nettement supérieur à celui des autres gaz rares. Il est bien connu que les propriétés extraordinaires de l'Hélium sont liées à son caractère quantique très prononcé dû à deux effets concourants : les faibles masses des deux isotopes 3 et 4, qui se traduisent par une énergie de point zéro très importante et d'autre part la nature des forces interatomiques très répulsives à courte distance (principe de Pauli) et faiblement attractives aux grandes distances (forces de dispersion de Van der Waals). Une conséquence immédiate de ces deux particularités est que l'Hélium solide ne peut s'étudier par approximation harmonique habituelle et que les corrélations dynamiques à courte distance deviennent prépondérantes.

La quasi-totalité des travaux théoriques consacrés à l'Hélium solide utilisent la méthode variationnelle pour trouver une solution approchée de l'équation de Schrödinger.

Le problème consiste alors à imaginer une forme raisonnable pour la fonction d'essai ψ_0 et de minimiser la valeur moyenne $\langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle / \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle$ par rapport à un certain nombre de paramètres variationnels dont dépend ψ_0 .

Beaucoup d'efforts ont été déployés durant ces dernières années dans la mise au point de plusieurs méthodes théoriques pour la description des systèmes atomiques à deux électrons, il reste encore possible de faire d'autres études dans ce domaine afin de tester de nouvelles méthodes théoriques pouvant contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes de corrélations électroniques. C'est dans ce cadre que nous avons trouvé une nouvelle fonction d'onde de formes spéciales de type Hylleraas qui a été mis au point pour décrire les systèmes atomiques à deux électrons doublement excités comme l'Hélium et les ions Héliumoides de charge nucléaire $Z \leq 15$ [170].

Le présent travail constitue une généralisation des études à plusieurs états singulets et triplets doublement excités $2sns^{+1,3}S^e$, $2snp^{+1,3}P^0$, $2pnp^{+1,3}D^e$ des électrons de même valence en utilisant la fonction d'onde de forme spéciale.

IV.1 ETUDE THEORIQUE DE LA MÉTHODE DE HYLLERAAS

Le calcul de l'énergie de l'état fondamental a été un apport remarquable pour la mécanique quantique. Une méthode de calcul des énergies de l'état fondamental de l'Hélium et la partie spatiale associée à la fonction d'onde a été proposée par Hylleraas en 1928 [2].

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

$$\phi_G(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \exp\left(-\frac{Z}{r_0}(r_1 + r_2)\right) \quad (\text{IV.1})$$

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

Cette estimation peut être améliorée en tenant compte du fait que chaque électron protège l'autre électron de l'interaction noyau-électron. Dans ce cas la charge nucléaire Z dans (IV.1) est remplacée par une charge nucléaire effectif $Z'=Z/\alpha$ qui tiendra compte des interactions :

$$\phi'_G(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \exp\left(-\frac{Z}{\alpha r_0}(r_1 + r_2)\right) \quad (\text{IV.2})$$

L'expression (IV.2), tient compte de l'effet d'écran, α est un paramètre variationnel.

A cause de leur répulsion mutuelle, les électrons ont une probabilité réduite d'être proche ensemble. L'expression de la fonction d'onde est un produit de fonctions d'onde de chaque particule. Cependant, on peut prendre (IV.2) comme le point de départ pour la construction d'une base de fonction, en multipliant par des facteurs appropriés.

Les fonctions de base suivantes, obtenues de cette façon, ont été présentées par Hylleraas [2].

$$\phi_{jkm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (r_1 + r_2)^j (r_1 - r_2)^k |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^m \phi'_G(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{IV.3a})$$

$$\phi_{jkm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (r_1 + r_2)^j (r_1 - r_2)^k |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^m \exp\left(-\frac{Z}{\alpha r_0}(r_1 + r_2)\right) \quad (\text{IV.3b})$$

$$\phi_{jkm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (r_1 + r_2)^j (r_1 - r_2)^k |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^m \exp(-\lambda(r_1 + r_2)) \quad (\text{IV.3c})$$

Comme nous l'avons dit au chapitre III (j, k, m) sont les paramètres d'Hylleraas,

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

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

$$\lambda = \frac{Z}{\alpha r_0} \quad (\text{IV.4})$$

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

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

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{j,k,m} a_{jkm} \phi_{jkm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{IV.5})$$

Dans les fonctions d'onde d'Hylleraas (IV.3a, b, c), la partie angulaire représentant les harmoniques sphériques $Y(\theta, \varphi)$ est déterminée par le cosinus de l'angle θ_{12} entre les directions des rayons vecteurs \vec{r}_1 et \vec{r}_2 repérant respectivement les positions des deux

électrons notés dans l'espace (voir figure IV.1). Cette partie angulaire est contenue dans le terme de corrélation comme le montre l'expression suivante :

$$|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_{12}} \quad (\text{IV.6})$$

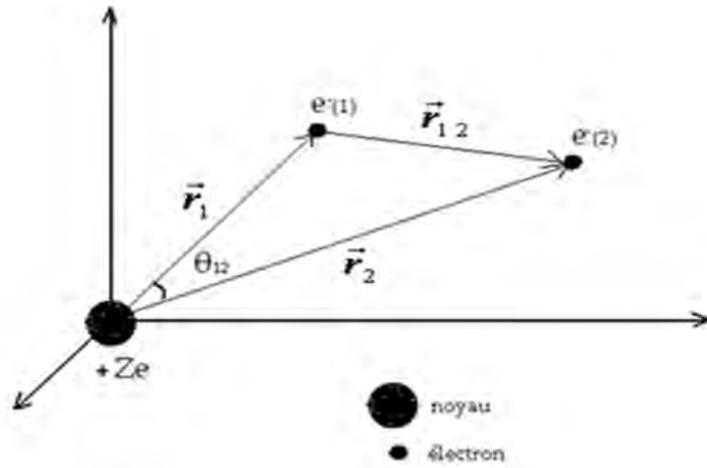


Figure IV.1 : Angle θ_{12} intervenant dans la partie angulaire de fonction d'onde d'Hylleraas

En pratique, la méthode de calcul d'Hylleraas est basée sur le théorème de Hylleraas et Undheim [151] qui est utilisée, non seulement pour trouver une meilleure approximation des énergies, mais aussi évaluer la qualité de l'approximation :

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

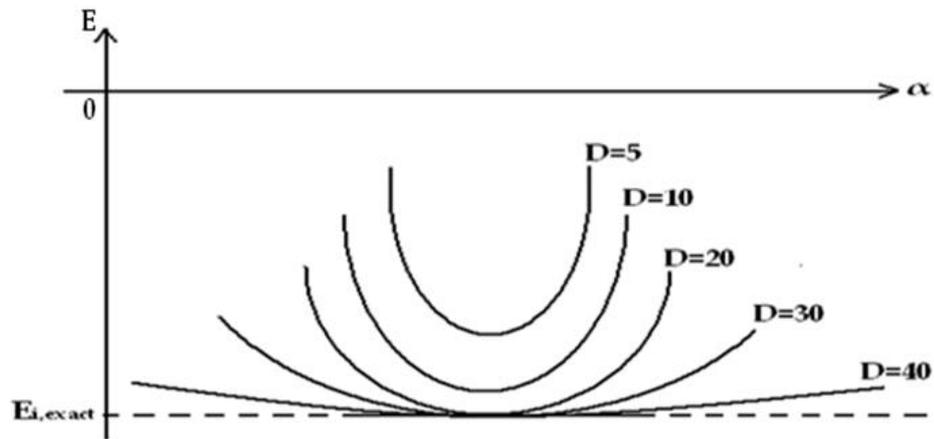


Figure IV.2 : Courbe de variation de l'énergie totale E d'un système atomique à deux électrons en fonction du paramètre variationnel non linéaire α et de la dimension D de l'espace des états [151]

IV.1.1 Le niveau fondamental

Il existe plusieurs méthodes de détermination approchée des niveaux d'énergie et des fonctions d'ondes du spectre discret, en particulier la méthode de perturbation et la méthode variationnelle. La première s'applique lorsque l'hamiltonien H du système peut être mis sous la forme d'une somme d'un hamiltonien non perturbé H_0 et d'un terme de perturbation λV , où λ est un paramètre réel. On aura alors

$$H = H_0 + \lambda V. \quad (\text{IV.7})$$

Supposons résolu le problème des valeurs propres de H_0 avec

$$H_0 \psi_0 = E_0 \psi_0 \quad (\text{IV.8})$$

pour l'un des niveaux. Si la perturbation λV est suffisamment petite devant H_0 , il est alors raisonnable d'admettre que l'énergie E et la fonction d'onde ψ de H peuvent être caractérisées par des développements rapidement convergents en puissance de λ , à savoir

$$E = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots + \lambda^n E_n \quad (\text{IV.9})$$

$$\psi = \psi_0 + \lambda \psi_1 + \lambda^2 \psi_2 + \dots + \lambda^n \psi_n \quad (\text{IV.10})$$

En ne retenant que les premiers termes de ces développements, on obtient des expressions approchées pour E et ψ . L'approximation est d'autant meilleure que la convergence est plus rapide.

La seconde méthode, dont il sera question par la suite, est très générale et peut être utilisée chaque fois que l'équation à résoudre est susceptible de se mettre sous forme variationnelle.

Son principe consiste à chercher dans un espace fonctionnel f , une fonction ψ , solution de l'équation étudiée, qui rende stationnaire une certaine fonctionnelle $Q[\psi]$. Cela revient à écrire une équation aux variations

$$\delta Q = 0 \quad (\text{IV.11})$$

Le succès de la méthode dépend du choix de l'espace f des fonctions d'essai qui doivent répondre à certaines exigences. La fonction d'essai doit être assez simple pour se prêter aisément au calcul. En revanche, son domaine de variation doit être judicieusement choisi pour que les solutions obtenues soient proches des solutions exactes.

Soit ψ la solution approchée de la fonctionnelle Q , l'écart entre $Q[\psi]$ et $Q[\phi]$ est d'autant plus faible que ψ est proche de la solution exacte ϕ . Si on veut donner un sens physique concret à la fonctionnelle stationnaire, on choisit la valeur moyenne de l'hamiltonien H du système pour la fonction ϕ . Dans ce cas, l'espace fonctionnel f se ramène à l'espace de Hilbert des fonctions de carré sommable

$$\int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} < \infty \quad (\text{IV.12})$$

Nous avons alors le théorème suivant :

- **Théorème :**

Désignons par H l'hamiltonien d'un système quantique. Appelons $E[\psi]$ la valeur moyenne de cet hamiltonien

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{IV.13})$$

Considérée comme une fonctionnelle des vecteurs de l'espace des états. Tout vecteur qui rend $E[\psi]$ stationnaire est vecteur propre de H , et réciproquement. La valeur propre correspondante est la valeur stationnaire de la fonction $E[\psi]$. Elle représente l'énergie du système dans l'état considéré.

La démonstration de ce théorème peut être trouvée, par exemple, dans [2].

Le théorème affirme que les solutions propres de H , situées dans l'espace de Hilbert, sont des solutions de l'équation

$$\delta E[\psi] = 0 \quad (\text{IV.14})$$

Si nous choisissons comme fonction d'onde d'essai

$$\psi = \psi(a_1, a_2, \dots, a_n), \quad (\text{IV.15})$$

dont les arguments $\{a_i\}$ jouent le rôle de paramètres variationnels, l'équation variationnelle (IV.14) se ramène à un système d'équations agissant sur ces paramètres. Sa résolution permet d'obtenir la valeur optimale de l'énergie $E[\psi_0(a_1^0, \dots, a_n^0)]$ pour la classe de fonctions d'onde d'essai choisie. Afin de situer cette énergie variationnelle par rapport à la valeur de l'énergie exacte E_0 , le théorème précédent est complété par le lemme suivant :

-Lemme :

Quelque soit l'état dynamique du système, la valeur moyenne de son hamiltonien est supérieure ou égale à l'énergie propre de son état fondamental

$$E[\psi_0] \geq E_0 \quad (\text{IV.16})$$

Ainsi la méthode variationnelle de Ritz-Rayleigh donne toujours une estimation supérieure de l'énergie fondamentale d'un système. Elle est d'autant meilleure que la fonction d'onde d'essai ψ_0 est proche de la fonction d'onde exacte ϕ_0 .

Considérons l'hamiltonien H du système, et supposons que celui-ci puisse se mettre sous la forme :

$$H = H_0 + \lambda H_1 \quad (\text{IV.17})$$

avec H_1 une perturbation de H_0 , et on suppose connues les solutions de H_0 . Si on considère la fonction d'onde variationnelle ψ comme une approximation au premier ordre de la fonction propre ψ_0 de H_0

$$\psi = \psi^{(0)} + \lambda' \psi^{(1)} \quad (\text{IV.18})$$

alors l'énergie variationnelle est meilleure que l'énergie obtenue par la méthode de perturbation au second ordre.

On peut dire que l'énergie constitue une bonne observable, puisqu'elle n'est sensible qu'au second ordre à toute fluctuation de premier ordre de la fonction d'onde d'essai. Inversement, obtenir une bonne approximation de l'énergie ne garantit pas que la fonction d'onde soit très fiable pour calculer les autres observables.

IV.1.2 Les états excités

Le principe variationnel de Ritz implique que l'approximation $E[\psi]$ de l'état fondamental est toujours supérieur à la valeur exacte $E[\phi_0]$. Si on cherche un état excité de ϕ_0 pour un nombre quantique conservé comme la parité ou le moment angulaire, il est le minimum dans le sous-espace approprié.

De nouveau $E[\psi]$ est une approximation pour toute fonction d'essai ayant les nombres quantiques recherchés. Le problème est plus délicat pour les excitations ayant les mêmes nombres quantiques que ϕ_0 , par exemple les excitations radiales dans un potentiel central, la résonance de Roper dans le modèle des quarks appliqué au nucléon, etc. Une méthode consiste à chercher une fonction d'essai comme combinaison linéaire de fonctions de base

$$\psi = C_0 \psi_0 + C_1 \psi_1 + \dots \quad (\text{IV.19})$$

et à diagonaliser la restriction de l'hamiltonien au sous-espace ainsi engendré, de façon à obtenir des valeurs propres $\lambda_0, \lambda_1, \dots$. Le théorème de Hylleraas-Undheim [151] ou le théorème du minimax [171] stipulent alors que λ_1 est une approximation par excès de l'énergie E_1 de l'état excité. Bien entendu, si les fonctions de base ψ_0, ψ_1 dépendent de

paramètres a_1, a_2, \dots, a_n dits parfois paramètres non-linéaires, on cherchera à optimiser ces a_i indépendamment pour le fondamental et pour le premier état excité. Chacune des approximations peut être excellente, mais l'orthogonalité n'est pas strictement garantie. Si la condition d'orthogonalité est primordiale, par exemple pour évaluer des probabilités de transition, on prend des paramètres a_i communs pour décrire au mieux les deux états.

IV.1.3 La fonction d'onde

Nous avons vu que le choix de la fonction d'onde est une étape décisive dans le processus de la minimisation variationnelle. Dans la plupart des cas, la vraie fonction d'onde est compliquée, ce qui la rend difficile à « deviner ». Afin de contourner cette difficulté, on adopte une démarche simplificatrice qui consiste à sélectionner un ensemble de fonctions d'onde simples, sur lesquelles on développe la fonction d'onde d'essai. La méthode variationnelle se ramène alors à un problème de diagonalisation de la matrice $\langle H \rangle$ de la réduction de l'hamiltonien du système.

Certains paramètres variationnels interviennent de manière non linéaire. Dans ce cas la procédure de minimisation est délicate et devient incontrôlable lorsque le nombre de paramètres augmente trop. C'est pour cette raison qu'il est préférable d'adopter une position intermédiaire, dans laquelle certains paramètres $\{\alpha_i\}$ interviennent de manière non linéaire dans des fonctions d'ondes élémentaires $\psi(\alpha_i)$. Ces dernières sont à leur tour combinées linéairement par l'intermédiaire de paramètres de poids $\{c_i\}$ pour donner la fonction

$$\psi(c, \alpha) = \sum_i c_i \psi(\alpha_i) \quad (\text{IV.20})$$

Nous allons de ce fait porter notre attention sur les fonctions $\psi(\alpha_i)$ qui constituent le maillon de base de la fonction d'onde totale. Il existe pour cela deux choix fréquemment utilisés, chacun avec ses avantages et ses inconvénients. Le premier développement utilise des fonctions exponentielles:

$$P_1(\mathbf{r}_{ij})\exp(-\alpha r_{ij}) \quad (\text{IV.21})$$

où P_1 représente un polynôme des coordonnées relatives, et α un paramètre positif.

L'autre paramétrisation fait appel à des fonctions gaussiennes

$$P_1(\mathbf{r}_{ij})\exp(-\alpha r_{ij}^2). \quad (\text{IV.22})$$

La première méthode est satisfaisante du point de vue de la rapidité de la convergence, mais présente des difficultés lorsqu'il s'agit de calculer certaines intégrales, alors que la seconde présente la situation opposée avec comme principal avantage la possibilité de calculer analytiquement tous les éléments de matrices de l'hamiltonien.

L'utilisation des fonctions d'onde de type (IV.22) n'est pas récente. On la trouve par exemple chez Boys [172,173] et Singer [174] qui ont montré que toutes les intégrales intervenant dans le calcul des éléments de matrices de l'énergie peuvent être ramenées à des produits de fonctions élémentaires et à des fonctions erreur, et ce pour une large gamme de potentiels d'interaction. Elles permettent aussi un traitement plus facile des termes de corrélations \vec{r}_i, \vec{r}_j , alors que pour des fonctions d'onde de type hydrogénoïde (IV.21), ces termes deviennent difficiles pour des systèmes contenant plus de 3 corps [175, 176]. Néanmoins, malgré les premiers tests encourageants sur des systèmes à petit nombre de corps [177, 178, 179], on a continué à leur préférer les fonctions d'onde exponentielles, qui donnent une bonne convergence et reproduisent mieux certaines propriétés comme la fonction d'onde à l'origine et le comportement asymptotique à longue distance.

De nos jours, il est largement reconnu que les bases de fonctions d'onde gaussiennes, qui ont pris leur essor avec le développement des moyens de calculs numériques puissants, sont efficaces pour l'étude de systèmes moléculaires [180, 181, 182] et des systèmes à trois corps en physique nucléaire [183, 184].

C'est probablement en chimie et en physique moléculaire que la technique utilisant la superposition d'un grand nombre de fonction d'onde gaussiennes a été poussée à son extrême, avec des fonctions d'ondes de plusieurs centaines de termes.

Dans ces calculs le potentiel d'interaction est généralement de type coulombien, alors que le comportement asymptotique de la fonction d'onde réelle est connu pour être de type exponentiel. C'est ce qui explique l'introduction d'un très grand nombre de gaussiennes afin d'atteindre une bonne précision. En résumé, le choix de gaussiennes est motivé par quatre critères importants :

- L'évaluation analytique des éléments de matrices de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle ;
- La facilité à tenir compte dans le traitement des systèmes à N corps des corrélations entre les particules par l'introduction de termes croisés comme $\vec{r}_i \cdot \vec{r}_j$;
- La possibilité de reproduire le comportement asymptotique de certains potentiels tel le coulombien, par une augmentation significative du nombre de termes de la fonction d'onde ;
- Enfin, la possibilité de généraliser à des systèmes avec un nombre de corps plus élevé.

IV.2 Procédure de calculs

La méthode de Hylleraas a été appliquée avec succès par lui-même dans le calcul de l'énergie de l'état fondamental de l'Hélium et de sa série isoélectronique. Pour élargir cette application pour le calcul des énergies totales des systèmes atomiques dans les états doublement excités il faut faire appel à de nouvelles fonctions d'onde corrélées $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ adaptées à la description de ces états.

L'atome d'hélium et sa série isoélectronique sont des systèmes atomiques à deux électrons. En négligeant les effets relativistes (variation de la masse des électrons avec la vitesse, interaction spin-spin, couplage spin-orbite) et les effets magnétiques (dus aux courants électriques générés par les mouvements orbitaux des électrons), l'hamiltonien associé aux deux électrons (1) et (2) de l'hélium et des ions héliumoïdes s'écrit dans l'approximation du noyau infiniment lourd (ce qui suppose le noyau immobile):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \quad (\text{IV.23})$$

Cette équation peut se mettre sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$$

Dans l'équation (IV.23), \hat{H}_0 et \hat{W} désignent respectivement l'hamiltonien non perturbé et la perturbation et sont données par les relations suivantes :

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_2} \quad (\text{IV.24})$$

$$\hat{W} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \quad (\text{IV.25})$$

Dans ces expressions Δ_1 est le Laplacien se reportant aux coordonnées du rayon vecteur r_1 qui repèrent la position de l'électron 1,

Δ_2 Laplacien se reportant aux coordonnées du rayon vecteur r_2 qui repèrent la position de l'électron 2 et $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ la distance inter électronique, m est la masse de la particule.

Par ailleurs, l'équation de Schrödinger appliquée aux systèmes héliumoides s'écrit alors :

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (\text{IV.26})$$

L'existence du terme de perturbation (IV.25) rend alors impossible la résolution exacte de l'équation (IV.26).

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

Si la plus petite valeur propre de l'hamiltonien H d'un système est E_1 et si $|\phi_1\rangle$ est le vecteur propre exact associé à la valeur propre E_1 , alors pour tout ket $|\psi\rangle$ de l'espace des états du système est vérifiée la relation :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq \frac{\langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle}{\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle} = E_1 \quad (\text{IV.27})$$

La méthode variationnelle est un moyen simple d'estimer aussi les énergies des états singulets et triplets. C'est pour cette raison on est amené à mettre en œuvre une méthode de calcul approchée utilisant une fonction d'onde corrélée Ψ qui est donnée par :

$$\Psi(r_1, r_2, \alpha) = K g(r_1, r_2, \alpha) e^{-4(r_1+r_2)} \quad (\text{IV.28a})$$

$$\text{Avec } g(r_1, r_2, \alpha) = c_1 + c_2(r_1 + r_2)(r_1 r_2)^2 + c_3(r_1 - r_2) + z\alpha r_1 r_2 \quad (\text{IV.29})$$

$$\text{Et } K = \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right)^{(n+\ell+\ell'+2(-1)^S)} \quad (\text{IV.30})$$

c_1, c_2, c_3 sont des paramètres appelés coefficients de Ritz et ceux sont des paramètres à déterminer, α la constante d'écran traduisant l'effet exercé par les charges des électrons sur la charge du noyau, n nombre quantique principal, z la charge nucléaire ℓ et ℓ' nombre quantique orbitaux et S le spin total du système atomique. Pour le calcul des énergies, on utilise la formule (III.6) .

Après le choix d'un paramètre variationnel noté α et en utilisant la formule:

$$\langle H \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle}{\sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^{q'} c_i c_j \delta_{ij}} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i^2 \langle \phi_i | H | \phi_i \rangle}{\sum_{i=1}^n c_i^2} \quad (\text{IV.31})$$

On détermine les coefficients c_i en calculant la valeur moyenne $\langle H \rangle$ et en minimisant cette valeur par rapport aux paramètres c_i :

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial c_i} = 0 \quad (i=1,2,3,\dots,n) \quad (\text{IV.32})$$

$N = \iint dr_1^3 dr_2^3 |\Psi(r_1, r_2, \alpha)|^2$ (IV.33a) est la constante de normalisation. En faisant des changements en coordonnées elliptiques et on pose : $s = (r_1 + r_2)$; $t = (r_1 - r_2)$; $u = r_{12}$ [161]

Sur la base de ces changements de variable, l'élément de volume élémentaire

$$d\tau = dr_1^3 dr_2^3 \quad \text{(IV.34a)} \quad \text{s'écrit : } d\tau = 2\pi^2 (s^2 - t^2) u \, ds \, dt \, du \quad \text{(IV.34b)}$$

la constante de normalisation et la fonction d'onde corrélée s'écrit sous la forme simple :

$$N = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt u (s^2 - t^2) \times \Psi^2 \quad \text{(IV.33b)}$$

$$\Psi(s, t, u) = \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right)^{(n+l+l'+2(-1)^s)} * (c_1 + c_2 su^2 + c_3 t + zu\alpha) e^{-4s} \quad \text{(IV.28b)}$$

Avec ses changements de variables et après le choix du paramètre α , on détermine l'énergie totale pour chaque état après avoir déterminé une valeur adéquate pour c_3 par la formule (IV.32).

IV.3 RESULTATS ET DISCUSSIONS

Pour tous les calculs, nous avons fixé la valeur de $c_1 = 0.5$ et ce choix nous a permis d'avoir de très bons résultats comparables aux autres résultats et cela nous permettra au futur de réduire encore les termes sur la fonction d'onde. Pour la comparaison avec les résultats théoriques, nous utilisons cette énergie de conversion:

$$1 \text{ a.u.} = 2 \text{ Ry} = 27.211396 \text{ eV.}$$

Pour l'état $2sns^{+1,3}S^e$: après avoir fixé $c_2 = 4$, on détermine le paramètre c_3 par la formule (IV.32).

Pour l'état $2snp^{+1,3}P^0$ et $2pnp^{+1,3}D^e$: $c_2 = 8$, c_3 est déterminé par (IV.32), ce qui explique qu'on tend vers de plus en plus de la diminution des termes pour le calcul des énergies.

Dans cette partie, nous présentons les résultats de notre étude sur les calculs des énergies de quelques états singulets et triplets $nln'l$ et $nln'l'$ de l'Hélium et des ions Héliumoides de charge nucléaire $Z \leq 10$.

Nous présentons dans les **tableaux 12, 13, 14** et **15** les résultats de nos calculs de la constante d'écran, les paramètres fixés pour c_3 et les énergies des états $2sns^{+1,3}S^e$, $2snp^{+1}P^0$, $2snp^{+3}P^0$ et $2pnp^{+1,3}D^e$.

Nous présentons dans le **tableau 16**, l'état doublement excité $2s3s^1S^e$, nos résultats ont été comparés avec ceux de Dieng et al. [185] ont utilisé la méthode de Hylleraas, de Sakho [186] utilisant la méthode de la constante par unité de charge nucléaire, Ho [187] utilisant la méthode de la rotation complexe, de D. Ray et al [128], de Lipsky et al [127] ont utilisé la méthode de diagonalisation tronquée. Pour l'état $2s4s^1S^e$ nous avons comparé nos résultats avec ceux de Dieng et al [185], Sakho [186], Ivanov et Safronova [188] utilisant un calcul de double intégration de fonctions d'onde hydrogénoïdes, D. Ray et al [128] et Lipsky et al [127] et nous avons seulement comparé trois valeurs ($Z=6$, $Z=8$ and $Z=10$) pour Kar et Ho [189]. Nous trouvons un bon accord satisfaisant.

Dans le **tableau 17**, Nous avons fait des comparaisons avec les résultats de Dieng et al [185], Sakho [186], Ivanov et Safronova [188] et Lipsky et al [127] pour l'état $2s3s^{+3}S^e$ et $2s4s^{+3}S^e$. Pour ces états, généralement nous notons un bon accord entre nos résultats et ceux des auteurs cités.

Dans le **tableau 18**, nous avons comparé nos résultats avec ceux de Sakho et al [159], Ho [190], Drake et Dalgarno[191], Seminario et Sanders [192] pour l'état $2s2p \ ^{+1}P^0$ ont utilisé la méthode de "Z" perturbation dans le formalisme des opérateurs de projection de Feshbach. Dieng et al [185], Sakho [186], Ho [187], Lipsky et al. [127] and Kar et Ho [193] pour l'état $2s3p \ ^{+1}P^0$ and $2s4p \ ^{+1}P^0$. nous trouvons un bon accord satisfaisant.

Au niveau de **tableau 19**, nous avons comparé nos valeurs avec ceux de Sakho et al [18], Ho [19], Drake and Dalgarno[196], Seminario et Sanders [197], pour l'état $2s2p \ ^{+3}P^0$. Dieng et al [190], Sakho [191], Ho [192], Lipsky et al. [129] pour les $2s3p \ ^{+3}P^0$ and $2s4p \ ^{+3}P^0$. Pour ces états, nous notons un bon accord entre nos résultats et l'ensemble des auteurs cités.

Dans le **tableau 20**, pour l'état $2p3p \ ^{+1}D^e$ nos résultats ont été comparé avec ceux de Dieng et al [190], Sakho [191], Ho et Bathia[194], Ray et al. [130], Lipsky et al. [129].

Pour l'état $2p4p \ ^{+1}D^e$, on a comparé nos résultats avec ceux de Dieng and al [190], Sakho [191], Ray et al. [130], Lipsky et al. [129]. Nous trouvons un bon accord satisfaisant.

Dans le **tableau 21**, nos résultats ont été comparés avec ceux de Dieng et al [190], Sakho [191], Ho et Bathia[199], Lipsky et al. [129] pour l'état $2p3p \ ^{+3}D^e$. Dieng et al [190], Sakho [191], Lipsky et al. [129] pour l'état $2p4p \ ^{+3}D^e$. nous notons un bon accord entre nos résultats et l'ensemble des auteurs cités.

Pour conclure, nous notons un accord satisfaisant entre nos résultats et les autres calculs disponibles. Les légers désaccords notés entre nos résultats et ceux obtenus par d'autres méthodes de calculs peuvent être expliqués par le fait que nous n'avons pas voulu trop varier le paramètre c_3 dans nos calculs. Nos résultats ont fait l'objet d'une publication dans la revue internationale American Journal of Modern Physics [195]. Les courbes des figures IV-3 à IV-9 comparent nos résultats avec ceux obtenues par d'autres méthodes théoriques. Nous pouvons y remarquer le bon accord qu'il a en général entre nos valeurs et celles des autres méthodes théoriques pour de valeurs $Z \leq 10$.

Tableau 12: Energies des états doublement excités $2sns^{+1,3}S^e$ de l'Hélium et des ions Héliumoides ($Z = 2 - 10$).

Les valeurs des énergies E sont en eV.

$2sns^{+1,3}S^e$												
Z	$2s3s^{+1}S^e$			$2s4s^{+1}S^e$			$2s3s^{+3}S^e$			$2s4s^{+3}S^e$		
	C ₃	α	-E									
2	1,80	0,663459	16,306187	1,50	0,729604	14,978090	0,60	0,743241	15,993410	0,40	0,675160	15,098242
3	2,20	0,682478	38,732255	1,85	0,736960	34,967790	0,70	0,681944	38,736000	0,60	0,879856	34,435178
4	2,65	0,723437	70,652667	2,10	0,705284	63,653537	0,80	0,659242	71,294857	0,70	0,856291	62,826778
5	3,00	0,723104	112,688184	2,50	0,746761	100,418583	0,90	0,651543	113,621289	0,70	0,730257	100,538198
6	3,30	0,712025	164,723696	3,20	0,874885	144,787414	1,10	0,722112	164,562569	0,70	0,648290	146,806156
7	3,60	0,705430	226,567535	3,60	0,886240	198,454455	1,20	0,715839	226,369599	0,70	0,591638	201,591456
8	3,90	0,701023	298,229436	3,90	0,870421	260,915524	1,20	0,659631	299,145471	0,90	0,709733	262,885881
9	4,25	0,707015	379,483459	4,25	0,868153	331,746820	1,20	0,617393	381,742765	1,00	0,735745	333,592929
10	4,55	0,702858	470,812844	4,55	0,855679	411,248041	1,20	0,585029	474,145983	1,00	0,695791	413,756336

Tableau 13: Energies des états doublement excités $2snp\ ^+P^0$ de l'Hélium et des ions Héliumoïdes ($Z = 2 - 10$).

Les valeurs des énergies E sont en eV.

Z	$2snp\ ^+P^0$														
	$2s2p\ ^+P^0$			$2s3p\ ^+P^0$			$2s4p\ ^+P^0$			$2s5p\ ^+P^0$			$2s6p\ ^+P^0$		
	C ₃	α	-E	C ₃	α	-E									
2	1,51	0,759983	18,894532	1,23	0,957725	15,247958	0,87	0,943334	14,555144	0,60	0,898891	14,265533	0,44	0,964665	14,010807
3	1,72	0,751725	47,810694	1,42	0,926908	37,109854	1,04	0,965049	34,134165	0,73	0,953702	32,891679	0,52	0,968484	32,172577
4	1,92	0,755942	90,318773	1,60	0,920405	68,760013	1,18	0,964131	62,260095	0,84	0,974109	59,405742	0,59	0,970758	57,890843
5	2,10	0,759537	146,474359	1,80	0,942207	109,927495	1,31	0,968935	98,853450	0,93	0,977237	93,842635	0,66	0,989045	91,115754
6	2,25	0,757718	215,925692	2,00	0,967647	160,735552	1,42	0,967884	143,984149	0,98	0,946715	136,348414	0,71	0,983270	131,963011
7	2,40	0,762678	299,123270	2,10	0,945497	222,085794	1,51	0,962342	197,668084	1,08	0,983581	186,369354	0,76	0,989981	180,320941
8	2,50	0,755721	396,187122	2,25	0,956707	292,685734	1,60	0,965728	259,767605	1,14	0,985718	244,467181	0,79	0,978708	236,322810
9	2,60	0,754630	506,673703	2,40	0,971378	372,960541	1,67	0,963922	330,430131	1,18	0,978716	310,5314170	0,82	0,977830	299,837474
10	2,70	0,757748	630,596387	2,50	0,970357	463,401665	1,73	0,963311	409,584014	1,22	0,979879	384,4221941	0,86	0,996218	370,780985

Tableau 14: Energies des états doublement excités $2snp\ ^+3P^0$ de l'Hélium et des ions Héliumoïdes ($Z = 2 - 10$).

Les valeurs des énergies E sont en eV.

Z	$2s2p\ ^+3P^0$			$2s3p\ ^+3P^0$			$2s4p\ ^+3P^0$			$2s5p\ ^+3P^0$			$2s6p\ ^+3P^0$		
	C ₃	α	-E												
2	3,44	0,556000	20,698117	3,30	0,784191	15,840338	2,75	0,834244	14,761311	2,20	0,893662	14,271819	1,69	0,949670	14,0226310
3	3,70	0,543556	51,137396	3,80	0,815060	37,829813	3,10	0,810237	34,690325	2,55	0,889757	33,036335	2,00	0,959599	32,186251
4	3,94	0,540040	95,142319	4,10	0,780880	70,088583	3,45	0,811769	63,066491	2,85	0,881215	59,716388	2,30	0,977198	57,876108
5	4,15	0,536875	152,790219	4,40	0,767597	112,115835	3,80	0,822573	99,875075	3,15	0,886487	94,244479	2,50	0,952296	91,227674
6	4,35	0,537093	223,961163	4,70	0,764260	163,892673	4,10	0,823648	145,236241	3,40	0,881699	136,708420	2,73	0,955958	132,066805
7	4,52	0,535400	308,818867	4,95	0,755740	225,613874	4,37	0,822325	199,122492	3,65	0,883812	187,028142	2,90	0,943668	180,532109
8	4,69	0,536837	407,146390	5,25	0,761597	296,898194	4,62	0,820815	261,519105	3,90	0,889846	245,204202	3,12	0,955589	236,445670
9	4,82	0,534572	519,273260	5,50	0,760416	378,148810	4,90	0,828138	332,301581	4,10	0,886850	311,338098	3,30	0,957940	299,958293
10	4,95	0,534659	644,885159	5,70	0,753804	469,384676	5,10	0,822671	411,762286	4,30	0,887265	385,336088	3,40	0,942656	371,146570

Tableau 15: Energies des états doublement excités $2pnp^{+1,3}D^e$ de l'Hélium et des ions Héliumoïdes ($Z = 2 - 10$).

Les valeurs des énergies E sont en eV.

$2pnp^{+1,3}D^e$												
Z	$2p3p^{+1}D^e$			$2p4p^{+1}D^e$			$2p3p^{+3}D^e$			$2p4p^{+3}D^e$		
	C ₃	α	-E									
2	0,80	0,804488	15,766353	0,50	0,621569	15,221433	2,69	0,794007	15,804405	2,30	0,976316	14,496810
3	0,93	0,811238	37,855101	0,65	0,795727	34,744544	2,98	0,753283	38,243704	2,40	0,803008	34,717296
4	1,10	0,876092	69,175602	0,70	0,756383	63,369428	3,30	0,755577	70,335827	2,80	0,858419	62,815407
5	1,30	0,959764	109,712571	0,90	0,938038	99,066087	3,55	0,744668	112,410046	3,20	0,905450	99,292115
6	1,40	0,952084	160,972715	1,00	0,969346	143,971650	3,80	0,743374	164,223971	3,50	0,914165	144,446344
7	1,50	0,955369	221,905240	1,05	0,953446	197,759513	4,02	0,740257	225,906559	3,70	0,897993	198,332373
8	1,60	0,965728	292,493746	1,10	0,949397	259,963213	4,25	0,743641	297,291657	3,90	0,889846	260,680306
9	1,70	0,981009	372,726899	1,08	0,895339	331,371468	4,45	0,743756	378,564276	4,20	0,909414	331,177628
10	1,75	0,973792	463,307924	1,20	0,964450	409,566509	4,65	0,746303	469,594466	4,20	0,866880	411,073951

Tableau 16: Comparaison des énergies des états doublement excités $2s3s \ ^1S^e$, $2s4s \ ^1S^e$ de l'Hélium et des ions Héliumoides ($Z = 2 - 10$) avec d'autres résultats. Les valeurs des énergies E sont en eV.

$2s3s \ ^1S^e$							
Z	Present travail -E	Dieng et al. -E	Sakho -E	Ho -E	Lipsky et al. -E	Ray et al. -E	Kar et Ho -E
2	16,306187	15,165734	16,063152	16,052676	16,643595	16,196223	
3	38,732255	37,115482	38,498395	38,519756	38,414137	38,368068	
4	70,652667	68,976266	70,769465	70,805384	70,658117	70,350710	
5	112,688184	110,800839	112,870924	112,913642	112,737602	112,187143	
6	164,723696	162,605813	164,800583	164,846570			164,845209
7	226,567535	224,396878	226,557638	226,602808			
8	298,229436	296,176160	298,141809	298,187799			298,186166
9	379,483459	377,944499	379,552556	379,596099			
10	470,812844	469,702254	470,790159	470,830431			470,829343
$2s4s \ ^1S^e$							
Z	Present travail -E	Dieng et al. -E	Sakho -E	Ivanov et Safronova -E	Lipsky et al. -E	Ray et al. -E	Kar et Ho -E
2	14,978090	13,471787	14,816599	14,566254	14,803516	15,287362	
3	34,967790	32,829593	34,722271	34,362536	33,661612	35,159844	
4	63,653537	60,852820	63,135039	62,662376	61,425971	63,542419	
5	100,418583	97,598041	100,052449	99,465774	100,102861	100,445426	
6	144,787414	143,088282	145,474511	144,772731			145,710436
7	198,454455	197,333452	199,400129	198,583244			
8	260,915524	260,338149	261,829854	260,897316			262,171626
9	331,746820	332,104666	332,763125	331,706782			
10	411,248041	412,634221	412,199963	411,027969			412,645959

Tableau 17: Comparaison des énergies des états doublement excités $2s3s\ ^+3S^e$, $2s4s\ ^+3S^e$ de l'Hélium et des ions Héliumoïdes ($Z = 2 - 10$) avec d'autres résultats. Les valeurs des énergies E sont en eV.

$2s3s\ ^+3S^e$					
Z	Present travail	Dieng et al.	Sakho	Ivanov et Safronova	Lipsky et al.
	-E	-E	-E	-E	-E
2	15,993410	16,095664	16,367647	15,934986	15,219578
3	38,736000	38,862656	39,140856	38,414311	39,166559
4	71,294857	71,581384	71,761863	70,722389	71,781485
5	113,621289	114,261149	114,219787	112,856497	114,225276
6	164,562569	162,605813	166,508641	164,813916	
7	226,369599	229,512933	228,624613	226,600087	
8	299,145471	302,086355	300,571515	298,209567	
9	381,742765	384,625137	382,344449	379,653242	
10	474,145983	477,129381	473,943413	470,920228	
$2s4s\ ^+3S^e$					
Z	Present travail	Dieng et al.	Sakho	Ivanov et Safronova	Lipsky et al.
	-E	-E	-E	-E	-E
2	15,098242	13,895917	14,941770	14,726801	15,930095
3	34,435178	33,726418	34,982955	34,653697	34,082273
4	62,826778	62,270834	63,533141	63,084153	62,173822
5	100,538198	99,540911	100,592326	100,018166	100,636776
6	146,806156	145,540779	146,157790	145,455737	
7	201,591456	200,272170	200,224091	199,394144	
8	262,885881	263,735914	262,796671	261,838830	
9	333,592929	335,932452	333,882877	332,768026	
10	413,756336	416,862037	413,455225	412,225271	

Tableau 18: Comparaison des énergies des états doublement excités $2s2p\ ^+P^0$, $2s3p\ ^+P^0$, $2s4p\ ^+P^0$ de l'Hélium et des ions Héliumoides ($Z = 2 - 10$) avec d'autres résultats. Les valeurs des énergies E sont en eV.

$2s2p\ ^+P^0$						
Z	Present travail	Sakho et al.	Ho	Drake et Dalgarno	Seminario Sanders	
	-E	-E	-E	-E	-E	
2	18,894532	18,894913	18,861170	18,872191	18,844980	
3	47,810694	47,772871	47,825661	47,827565	47,810694	
4	90,318773	90,283874	90,327684	90,345916	90,311630	
5	146,474359	146,341799	146,403024	146,422617	146,385881	
6	215,925692	216,095763	216,066103	216,086511	216,048143	
7	299,123270	299,410255	299,324403	299,345220	299,305491	
8	396,187122	396,330445	396,181326	396,202551	396,161734	
9	506,673703	506,856332	506,640138	506,660683	506,618233	
10	630,596387	630,987918	630,699613	630,720974	630,677708	
$2s3p\ ^+P^0$						
Z	Present travail	Dieng et al.	Sakho et al.	Ho	Lipsky et al.	Kar et Ho
	-E	-E	-E	-E	-E	-E
2	15,247958	14,738373	15,303409	15,347221	15,317839	
3	37,109854	36,102260	37,026531	37,046396	36,913428	
4	68,760013	67,186616	68,578132	68,525070	68,270671	
5	109,927495	108,128907	109,951546	109,807462	109,449241	
6	160,735552	159,070797	161,153712	160,905001		160,905736
7	222,085794	220,200161	222,182046	221,820407		
8	292,685734	291,789818	293,036819	292,557763		292,559804
9	372,960541	374,264996	373,717759	373,119789		
10	463,401665	468,363038	464,225139	463,503766		463,505807
$2s4p\ ^+P^0$						
Z	Present travail	Dieng et al.	Sakho et al.	Ho	Lipsky et al.	Kar et Ho
	-E	-E	-E	-E	-E	-E
2	14,555144	13,278321	14,522852	14,540703	14,527211	
3	34,134165	32,357187	34,146478		34,090328	
4	62,260095	59,977511	62,273797		62,146447	
5	98,853450	96,195915	98,904676		98,651052	
6	143,984149	141,035539	144,039111			144,012445
7	197,668084	194,506389	197,677106			
8	259,767605	256,613163	259,818521			259,751963
9	330,430131	327,358264	330,463630			
10	409,584014	406,743040	409,612297			409,503044

Tableau 19: Comparaison des énergies des états doublement excités $2s2p\ ^+3P^0$, $2s3p\ ^+3P^0$, $2s4P\ ^+3P^0$ de l'Hélium et des ions Hélioïdes ($Z = 2 - 10$) avec d'autres résultats. Les valeurs des énergies E sont en eV.

$2s2p\ ^+3P^0$					
Z	Present travail	Sakho et al.	Ho	Drake et Dalgarno	Seminario et Sanders
	-E	-E	-E	-E	-E
2	20,698117	20,784744	20,694130	20,696171	20,720661
3	51,137396	51,076606	51,108035	51,109804	51,140689
4	95,142319	94,974030	95,121108	95,122876	95,157027
5	152,790219	152,477152	152,737293	152,738926	152,774981
6	223,961163	223,585972	223,957544	223,959177	223,996728
7	308,818867	308,300490	308,782812	308,784309	308,822813
8	407,146390	406,620706	407,158812	407,214731	407,253915
9	519,273260	518,546620	519,248946	519,250443	519,289355
10	644,885159	644,078232	644,890084	644,891309	644,889676
$2s3p\ ^+3P^0$					
Z	Present travail	Dieng et al.	Sakho	Ho	Lipsky et al.
	-E	-E	-E	-E	-E
2	15,840338	15,639786	15,945580	15,756208	15,873876
3	37,829813	37,778908	38,226553	38,055503	38,176280
4	70,088583	69,638936	70,333538	70,185101	70,323335
5	112,115835	111,275300	112,266826	112,141383	112,310764
6	163,892673	162,754336	164,026554	163,923832	
7	225,613874	224,161617	225,612449	225,532448	
8	296,898194	295,608303	298,874886	296,967232	
9	378,148810	377,239537	378,263421	378,228224	
10	469,384676	469,247677	469,335178	469,315437	
$2s4P\ ^+3P^0$					
Z	Present travail	Dieng et al.	Sakho	Ho	Lipsky et al.
	-E	-E	-E	-E	-E
2	14,761311	13,708117	14,785578	14,771353	14,754046
3	34,690325	33,264523	34,646486		34,629494
4	63,066491	61,414127	63,010954		63,019035
5	99,875075	98,168803	99,878979		99,274383
6	145,236241	143,532748	145,250563		
7	199,122492	197,507757	199,125703		
8	261,519105	260,094734	261,504402		
9	332,301581	331,294203	332,386658		
10	411,762286	411,106516	411,772473		

Tableau 20: Comparaison des énergies des états doublement excités $2p3p\ ^+D^e$, $2p4p\ ^+D^e$ de l'Hélium et des ions Héliumoïdes ($Z = 2 - 10$) avec d'autres résultats. Les valeurs des énergies E sont en eV

$2p3p\ ^+D^e$						
Z	Present travail -E	Dieng et al -E	Sakho -E	Ho et Bathia -E	Ray et al. -E	Lipsky et al. -E
2	15,766353	14,913710	15,485182		15,888735	15,132719
3	37,855101	36,509663	37,385721	36,631163	37,557169	36,575789
4	69,175602	67,865484	69,114741	67,882894	69,041842	67,756894
5	109,712571	109,033816	110,670875	108,926902	110,369422	108,731894
6	160,972715	160,030974	162,053864	159,777905		
7	221,905240	220,862438	223,263429	220,443374		
8	292,493746	291,530211	294,299849	290,927393		
9	372,726899	372,035049	375,162008	371,232543		
10	463,307924	462,377265	465,851021	461,360052		
$2p4p\ ^+D^e$ Present						
Z	travail -E	Dieng et al -E	Sakho -E	Ray et al. -E	Lipsky et al. -E	
2	15,221433	13,278352	14,597547	15,164911	14,402121	
3	34,744544	32,357248	34,295053	34,825144	33,890895	
4	63,369428	59,195913	62,496931	63,006354	61,866605	
5	99,066087	96,195913	99,202368	99,707997	98,436218	
6	143,971650	141,035323	144,411631			
7	197,759513	194,505733	198,124729			
8	259,963213	256,611737	260,341114			
9	331,371468	327,355621	331,061326			
10	409,566509	406,738598	410,285104			

Tableau 21: Comparaison des énergies des états doublement excités $2p3p\ ^+3D^e$, $2p4p\ ^+3D^e$ de l'Hélium et des ions Hélioïdes ($Z = 2 - 10$) avec d'autres résultats. Les valeurs des énergies E sont en eV

$2p3p\ ^+3D^e$					
Z	Present travail -E	Dieng et al. -E	Sakho -E	Ho et Bathia -E	Lipsky et al. -E
2	15,804405	15,822041	15,874305	15,885578	15,869550
3	38,243704	38,203796	38,191995	38,247460	38,204963
4	70,335827	70,372148	70,352586	70,432249	70,368588
5	112,410046	112,336311	112,346014	112,441374	112,362194
6	164,223971	164,098917	164,169003	164,274947	
7	225,906559	225,660899	225,820208	225,934290	
8	297,291657	297,022644	297,298799	297,419419	
9	378,564276	378,184333	378,604517	378,730498	
10	469,594466	469,146057	469,737080	469,867643	
$2p4p\ ^+3D^e$ Present					
Z	travail -E	Dieng et al. -E	Sakho -E	Lipsky et al. -E	
2	14,496810	13,708141	14,714556	14,402692	
3	34,717296	33,264567	34,576691	33,897889	
4	62,815407	61,414168	62,954899	61,899667	
5	99,292115	98,168776	99,841564	99,802039	
6	144,446344	143,532539	145,234241		
7	198,332373	197,507189	199,13209		
8	260,680306	260,093552	261,534064		
9	331,177628	331,292066	332,443919		
10	411,073951	411,102982	411,850573		

Figure IV.3: Comparaison des énergies des états doublement excités $2s3s\ ^+1S^e$ et $2s3s\ ^+3S^e$ respectivement avec d'autres résultats. Les valeurs des énergies E sont en eV.

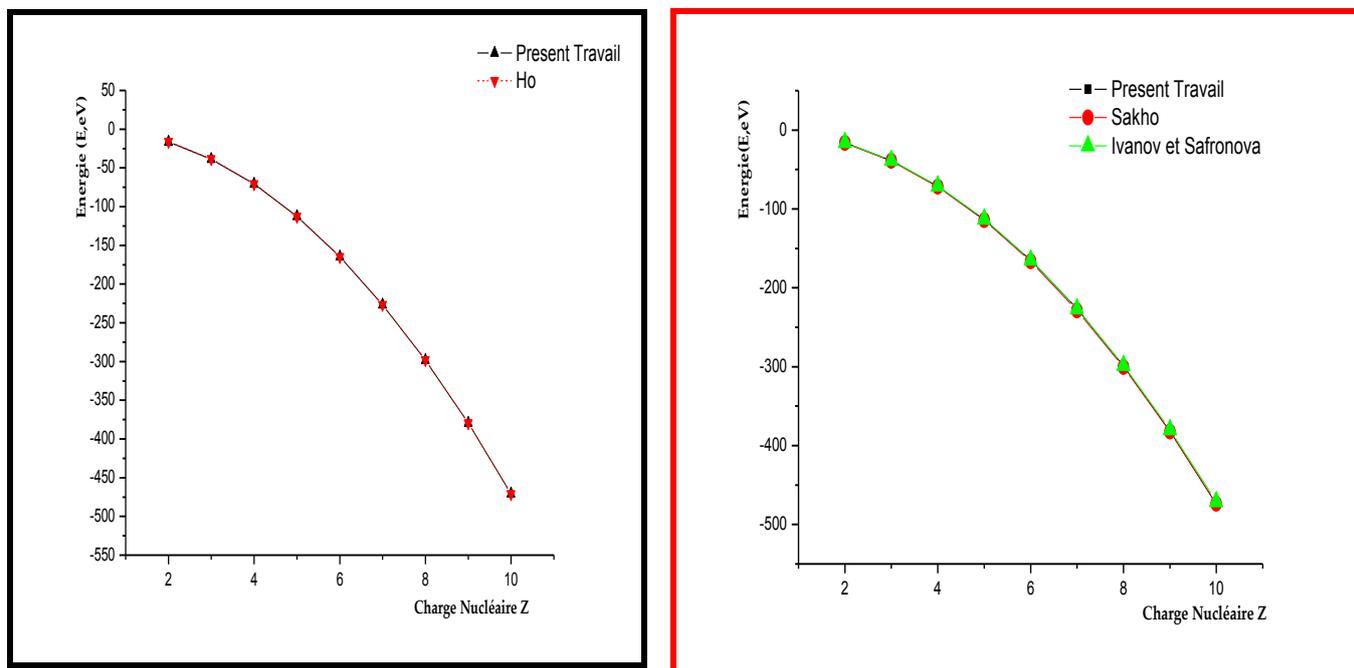


Figure IV.4: Comparaison des énergies des états doublement excités $2s4s\ ^+1S^e$ et $2s4s\ ^+3S^e$ respectivement avec d'autres résultats. Les valeurs des énergies E sont en eV.

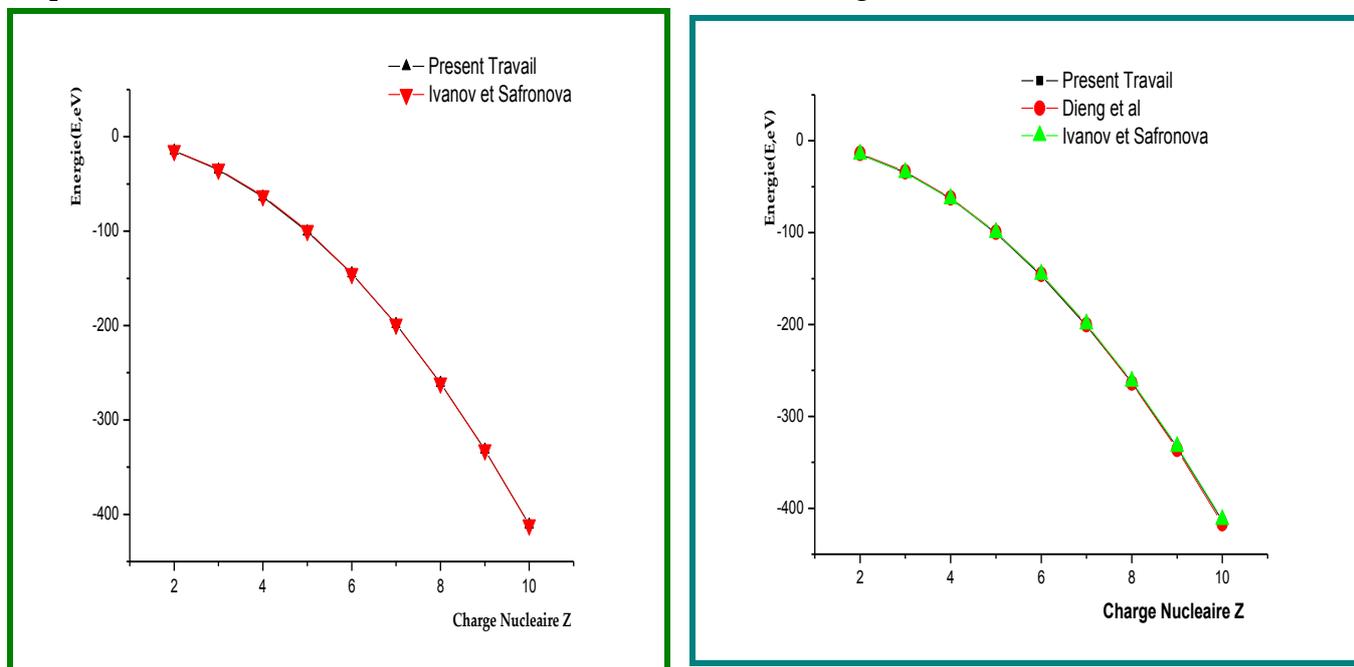


Figure IV.5: Comparaison des énergies des états doublement excités $2s2p\ ^{+1}P^0$ et $2s2p\ ^{+3}P^0$ respectivement avec d'autres résultats. Les valeurs des énergies E sont en eV.

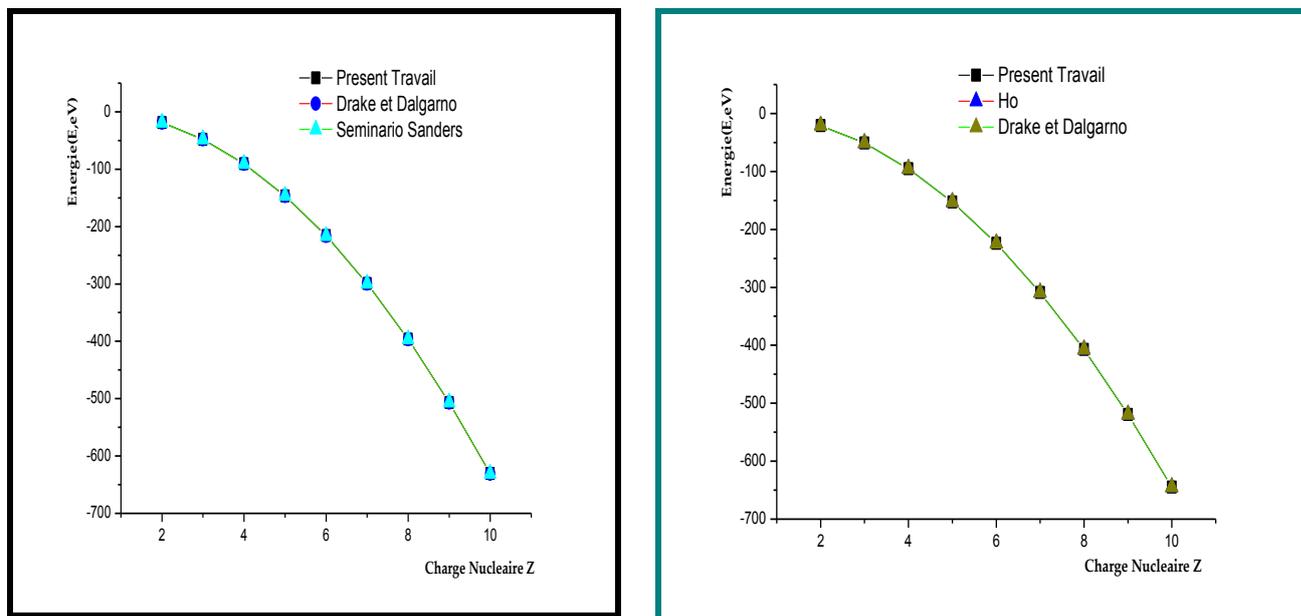


Figure IV.6: Comparaison des énergies des états doublement excités $2s3p\ ^{+1}P^0$ et $2s3p\ ^{+3}P^0$ respectivement avec d'autres résultats. Les valeurs des énergies E sont en eV.

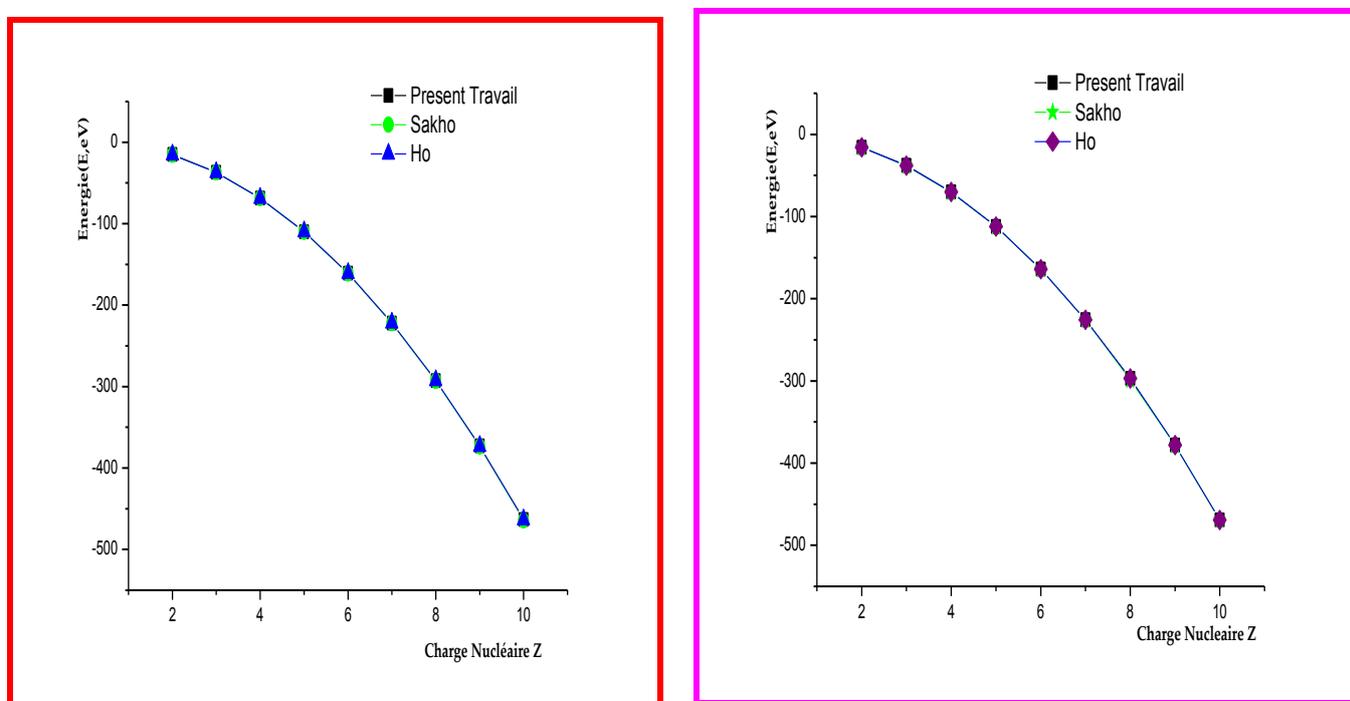


Figure IV.7: Comparaison des énergies des états doublement excités $2s4p\ ^{+1}P^0$ et $2s4P\ ^{+3}P^0$ respectivement avec d'autres résultats. Les valeurs des énergies E sont en eV.

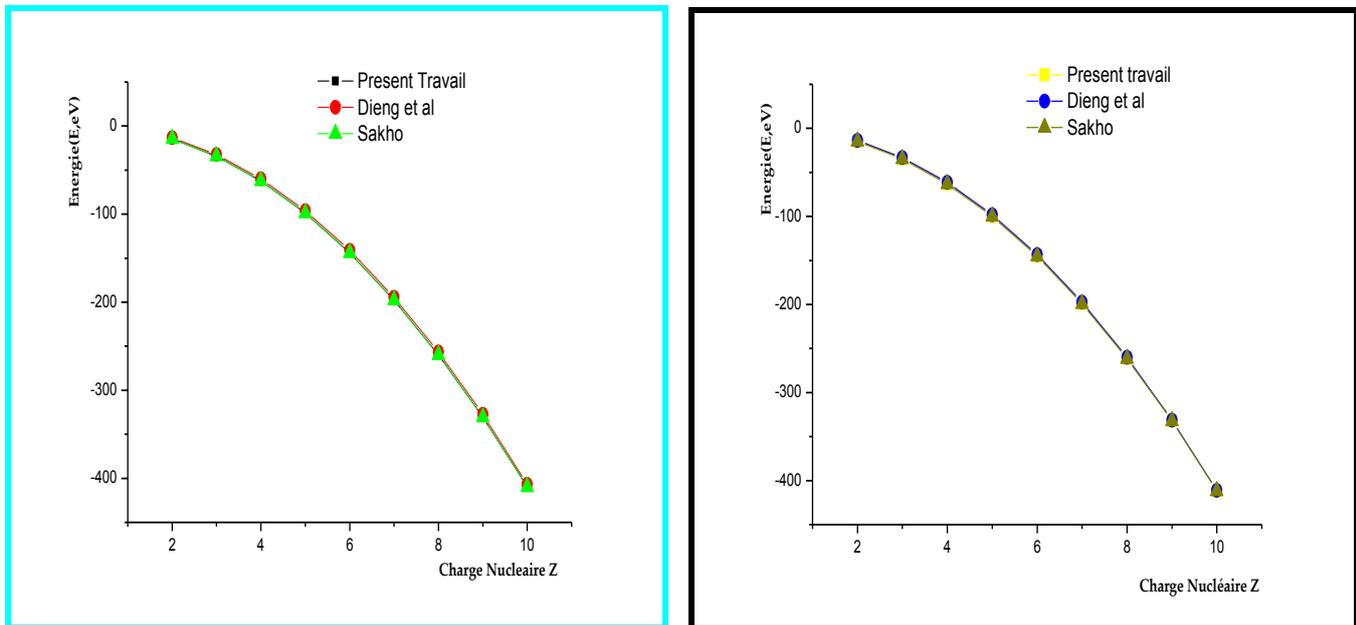


Figure IV.8: Comparaison des énergies des états doublement excités $2p3p\ ^{+1}D^e$ et $2p3p\ ^{+3}D^e$ respectivement avec d'autres résultats. Les valeurs des énergies E sont en eV.

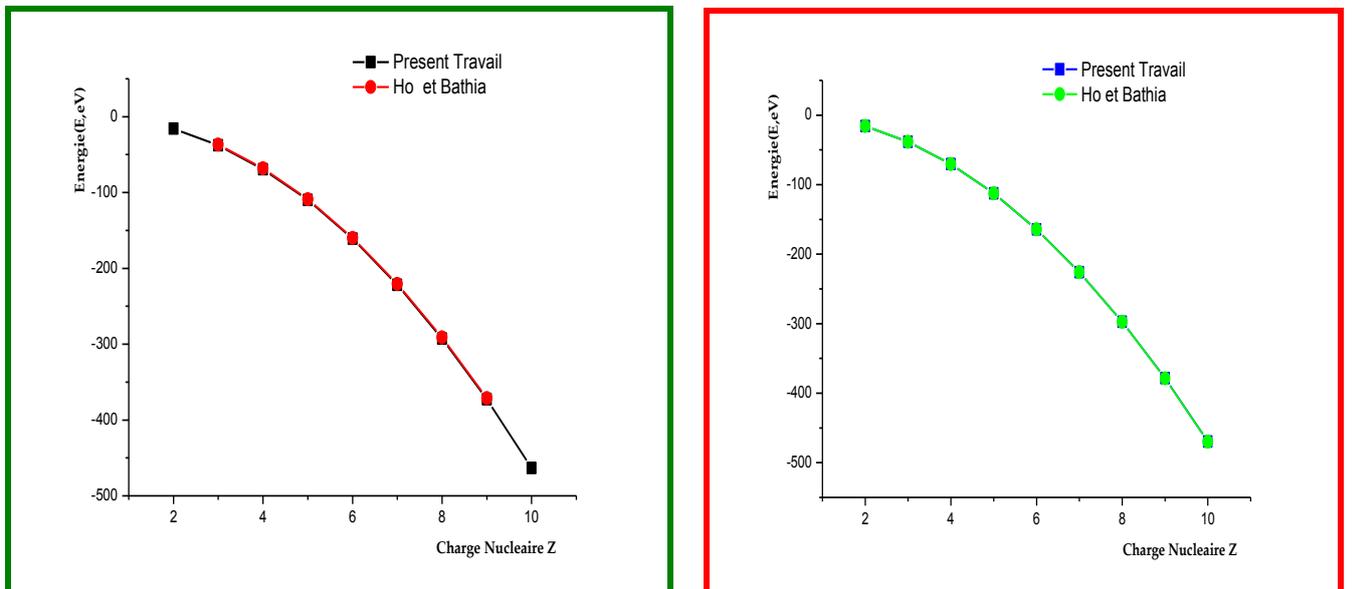
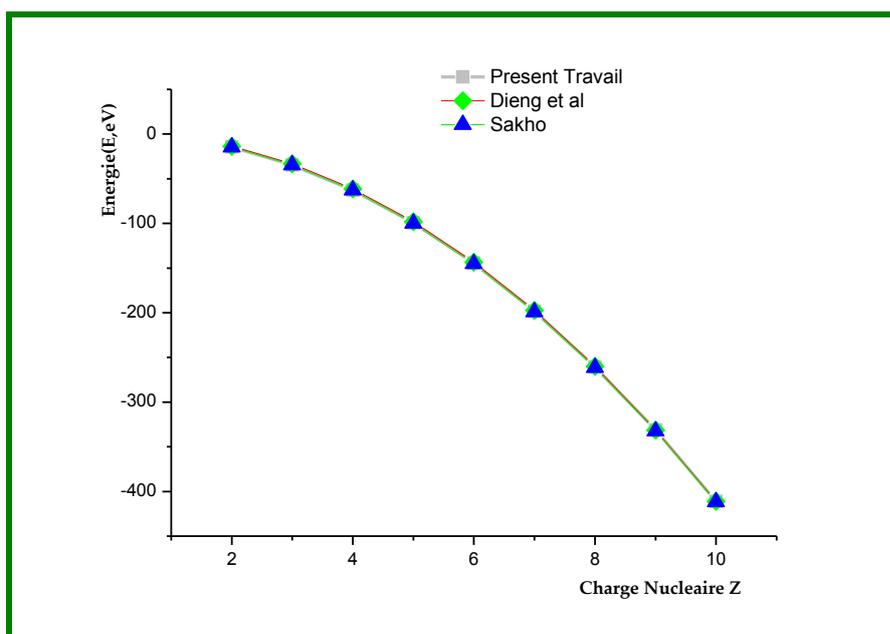
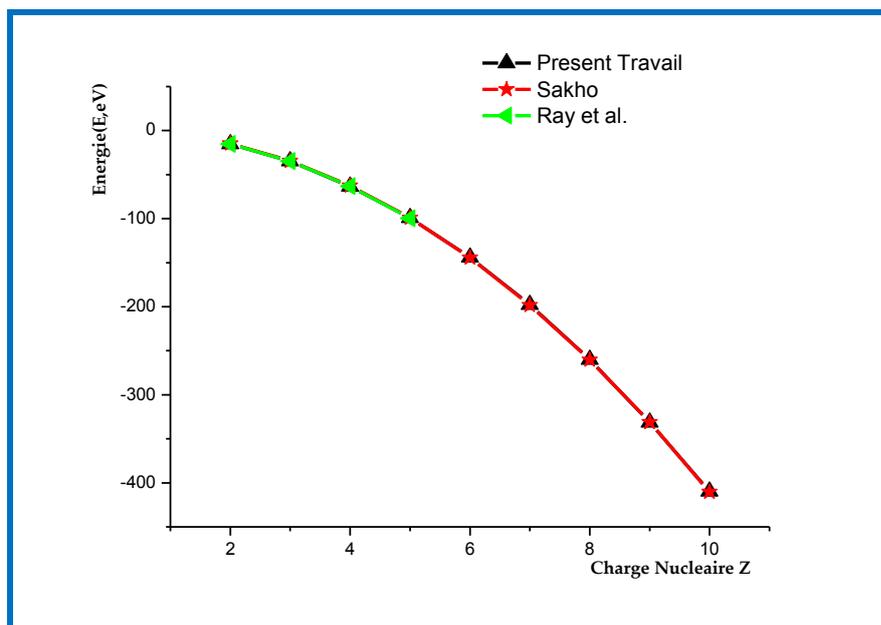


Figure IV.9: Comparaison des énergies des états doublement excités $2p4p\ ^{+1}D^e$ et $2p4p\ ^{+3}D^e$ respectivement avec d'autres résultats. Les valeurs des énergies E sont en eV.



CONCLUSION GENERALE

Dans le présent travail, après une revue sur l'étude des processus de Photoexcitation et de Photoionisation dans les ions multichargés et des sections efficaces de photoionisation et quelques méthodes théoriques utilisées dans l'étude des systèmes à deux électrons, nous avons rapellé l'étude détaillée sur le formalisme général de la méthode de la Constante d'Ecran par Unité de Charge Nucléaire utilisée par Sakho et al. au laboratoire atomes laser dans le groupe du Professeur Wagué. Cette méthode nous a permis de Calculer les énergies à l'état fondamental ainsi qu'aux états doublement excités $(nl)^2$, $nln'l$ et $nln'l'$ (avec $l = l'$ ou $l \neq l'$) en utilisant de nouvelles fonctions d'ondes de forme spéciale à quatre termes de type Hylleraas.

C'est ainsi que nous avons d'abord calculé les énergies de quelques états singulets $(nl)^2$ de l'Hélium et des ions Héliumoïdes de charge nucléaire $Z \leq 8$.

Nous avons ensuite calculé les énergies de quelques états singulets et triplets des électrons de valences différentes doublement excités $nln'l$ et $nln'l'$ de l'Hélium et des ions Héliumoïdes de charge nucléaire $Z \leq 10$.

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

- les résultats de nos calculs sur les énergies de quelques états singulets doublement excités $(nl)^2$ de l'Hélium et des ions Héliumoïdes de charge nucléaire $Z \leq 8$ sont en général en accord avec les autres résultats théoriques et expérimentaux.
- les résultats de nos calculs sur les énergies de quelques états singulets et triplets des électrons de valences différentes doublement excités $nln'l$ et $nln'l'$ de l'Hélium et des ions Héliumoïdes de charge nucléaire $Z \leq 10$ sont aussi en bon accord avec les autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles.
- MAXIMA a été prouvé très utile; Il a manipulé le calcul parfaitement et est une composante clé de ce travail (voir annexes).

- les résultats très satisfaisants que nous avons obtenus montrent bien que la fonction d'onde corrélée que nous avons utilisé est adaptée à la description des systèmes atomiques aussi bien d'électrons même valence que de valences différentes.
- En augmentant le nombre de termes étape par étape, nous avons vu que le résultat est convergente, ce qui garantit que notre méthode est correcte. Il a également été montré que les termes ne peuvent pas être ajoutés au hasard. Par exemple, si on ajoute seulement des termes "s", comme s, s², s³ ... la fonction converge extrêmement lentement et n'atteindra probablement jamais la valeur exacte.
- Il existe de nombreuses méthodes théoriques permettant de calculer les énergies. Il semble que l'approche d'Hylleraas sur le problème de l'Hélium soit une bonne approche.
- Nous avons, en utilisant les coordonnées de Hylleraas, obtenu une très bonne approximation de l'énergie de l'état fondamental et des états doublements excités de l'Hélium et des ions Héliumoides.
- Il existe différentes façons de choisir la fonction d'onde. Certains voudraient faire face à l'optimale en tout temps, et certains voudraient obtenir un résultat rapidement.

Désormais, via cette méthode, le calcul direct et simple des énergies totales de l'Hélium et des ions Héliumoides est possibles aussi bien à l'état fondamental qu'aux états excités.

De manière générale, les travaux effectués pour cette présente thèse en utilisant de nouvelles fonctions d'ondes corrélées ont abouti à des résultats qui ont fait l'objet de publications internationale en Radiation Physics and Chemistry et American Journal of Modern Physics (voir annexes).

Une perspective intéressante à ce travail est de calculer les largeurs totales des résonances autoionisantes dans les systèmes atomiques à deux électrons, des énergies totales d'interaction coulombienne entre les deux électrons dans les états autoionisants et d'étendre le champ d'étude aux calculs des énergies des états fondamental et doublement excités ($1s n \ell, n' \ell'$) ¹L^π des systèmes atomiques à trois électrons.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Kellner G.W., Die Ionisiergungsspannung des Héliums nach der Schrodingerschen Theorie. Z.Physik 44,91 (1927).
- [2] Hylleraas E.A., Über den Grundzustand des Helium atoms. Z. Phys. 48,469 (1928).
- [3] Compton K.T and Boyce J.C., Franklin J. Inst. Electron impact excitation of doubly excited state of helium. 205,497 (1928).
- [4] Kruger P.G., New Lines in the Arc and Spark Spectrum of Helium Phys. Rev.36,855(1930).
- [5] Wu T.Y., Auto-Ionization in Doubly Excited Helium and the $\lambda 320.4$ and $\lambda 357.5$ Lines. Phys.Rev.66,291 (1944).
- [6] Madden R.P and Codling K., New Autoionizing Atomic Energy Levels in He, Ne, and Ar Phys.Rev.Lett.10,516 (1963).
- [7] Madden R.P and Codling K., Photoionization and Other Probes of Many-Electron Interactions Astrophys.J.141,364 (1965).
- [8] Cooper J.W., Fano U and Prats F., Classification of Two-Electron Excitation Levels of Helium. Phys.Rev.Lett.10 518 (1963).
- [9] Balashov V.V.,Grishanova S.I.,Kruglova I.M., Senashenko V.S., Opt. Spectra T28,858 (1970).
- [10] Macek.J.H and Burke P.G., Prog. Phys. Soc London 92,351 (1967).
- [11] Ray D and Mukherjee P.K., Doubly excited $^1S^e$, $^1D^e$ and $^1G^e$ states of He, Li⁺, Be²⁺ and B³⁺. J.Phys.B.19,1241 (1991).
- [12] Balslev E., Combes J.M., Spectral properties of many-body Schrödinger operators with dilatation-analytic interactions. Commun .Math. Phys.22, 280 (1971).
- [13] Kahn S.M., Recent Progress in X-Ray Spectroscopy of Astrophysical Plasmas. Physica. Scripta T 80, 23 (1999).
- [14] Keller S.,Dreizler M.R., Physica. Scripta T 80, 93 (1999).
- [15] Fano U., Correlations of two excited electrons. Rep.Prog.Phys.46 97 (1983).
- [16] Biaye M., " Nouvelle description des états singulets doublement excités $(nl)^2$ et $nlnl'$ de l'Hélium et des ions Héliumoides de charge nucléaire $Z \leq 12$ ". Thèse de Doctorat d'état. Université Cheikh Anta Diop de Dakar (2005).
- [17] K. Frankowski and C. F. Pekeris., Logarithmic Terms in the Wave Functions of the Ground State of Two-Electron Atoms. Phys. Rev. 146, 46 (1966).
- [18] K. Frankowski and C. F. Pekeris, Phys. Rev. 150, 366_E_ (1966).
- [19] R. C. Forrey., Compact representation of helium wave functions in perimetric and hyperspherical coordinates.Phys. Rev. A 69, 022504 (2004).
- [20] Biaye M., Konté A., Ndao A.S., Faye N. A. B. and Wagué A. " The Singlet Doubly Excited $(nl)^2$ States of Helium-Like Systems" Physica Scripta.,71: p. 39-42 (2005).
- [21] Biaye M., Konté A., Ndao A. S. and Wagué A. "Calculations of Doubly Excited $^1P^o$, $^1D^e$, $^1F^o$, $^1G^e$, $^1H^o$ Intrashell States of Helium Sequence using Special Forms of Hylleraas-Type Wave Functions" Physica Scripta., 72: p. 373–376 (2005).

- [22] Duong H.T., Pinard J. and Vialle J.L., Spins, magnetic moments, and isotope shifts of $^{21-31}\text{Na}$ by high resolution laser spectroscopy of the atomic D^1 line. *J. Phys* (1978).
- [23] Kollath K.J., *J. Phys. B.At. Mol. Phys. Theory for laser photoionisation of excited atoms: $n^2P_{1/2,3/2}$ states of Cs* 13, 2901-19 (1980).
- [24] Smith A.V., Goldsmith J.E.N., NITZ D.E. and SMITH S.J., *Phys. Rev. A* , 577-81.(1980).
- [25] Koch P.M., in *X-Ray and Atomic Inner-Shell physics (AIP Conf. Proc.)*, Ed. B. Crasemann, 645-60 (1982).
- [26] Wuillemier F. J., in *X-Ray and Atomic Inner-Shell Physics (AIP Conf. Proc)*, Ed. B. Crasemann, 615-32 (1982).
- [27] Cheret M., Barbier L., Lindinger W. and Deldche R.1982a, *J. Phys. B : At. Mol. Phys* 15, 3463-77. 1982b, *Chem. Phys. lett.* 88, 229.
- [28] Agnew L. and Summers C., *Proc. 7th Int. Conf. on Physics of Ionised Gases, Belgrade*, pp. 574-80 (1965).
- [29] Rothe D.E., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 6, 277-90 (1969).
- [30] Rothe D.E., *J. Quant. Speetrosc. Radiat. Transfer* 11, 355-65 (1971).
- [31] Manson S.T., *Adv. Electron. Electron Phys. Photoabsorption cross sections for positive atomic ions with $Z \leq 30$* .44, 1 - 3 1 (1977).
- [32] STARACE A.F., in *Handbuch der Physik, Vol. 31*, Ed. W. Mehlhorn. (Springer, Berlin), 1-121 (1982).
- [33] DITCHBURN R.W. and OPIK U., in *Atomic and Molecular processes*, Ed.R.Bates (Academic Press, New York), Chap.3 (1962).
- [34] SAMSON J.A.R., Angular distribution of $\text{Kr } 4s \rightarrow \epsilon p$ photoelectrons. in *Handbueh der Physik*,Ed. W. Melhorn (Springer, Berlin), 123-213 (1982).
- [35] HASSAN, Thèse, Étude des processus de photoexcitation et de photoionisation dans les ions multichargés Université Paris Sud XI (2010).
- [36] Fano U., Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts. *Phys. Rev.* 124, 1866 (1961).
- [37] PRATT R.H., RON A., TSENG H.K., Atomic Photoelectric Effect Above 10 keV. *Rev. Mod. Phys.* 45, 273-325 (1973).
- [38] HEITLER W., *Quantum theory of radiation* (University Press, 3rd edition, Oxford) (1959).
- [39] BETHE H.A. and SALPETER E.E., *Quantum Mechanics of one and two Electron Atoms* (Berlin, Springer Verlag) (1957).
- [40] SOBEL'MAN I.I., *An Introduction to the Theory of Atomic Spectra* (1972).
- [41] STEWART A.L., *Adv. At. Mol. Phys.*3, 1-51 (1967).
- [42] BURKE P.G., in *Atomic Processes and Applications*, Ed. P.G. Burke and B.L. Moiseiwitsch (North-Holland, Amsterdam), pp. 199-248 (1976).
- [43] MESSIAH A., *Mécanique Quantique, Vol. II* (Dunod, Paris) Ch. 17 (1960).
- [44] COHEN-TANNOUDJI, DIU B. et LALOE F. *Mécanique Quantique, Vol. II* (Ed. Hermann, Paris), Ch. 13 (1973).
- [45] HEITLER W., *Quantum theory of radiation* (University Press, 3rd edition, Oxford) (1959).

- [46] MANSON S. T., Adv. Electron. Electron Phys. Atomic Photoelectron Spectroscopy, Part I 41, 73-111 (1976).
- [47] BURGESS A. and SEATON M. J., Mon. Not. R. Astron. Soc.120, 121-51 (1960).
- [48] FANO U. and COOPER J.W., Spectral Distribution of Atomic Oscillator Strengths. Rev. Mod. Phys.40, 441-507 (1968).
- [49] SHORE B.W. and MENZEL D.H., Principles of Atomic Spectra (John Wiley and Sons, Inc New York) (1968).
- [50] COOPER J.W., and ZARE R.N., in Lectures in Theoretical Physics, Vol. 11c, Ed. S. Geltman, K. Mahanthapa and W. Brittin (Gordon and Breach, New York), 317-37 (1969).
- [51] COOPER J.W., in Photoionization and other probes of many electron interactions, Ed. F.J. Wuilleumier (Plenum Press, New York) 31-48 (1976).
- [52] Herrick, D. R. and Sinanoglu, O., Comparison of doubly-excited helium energy levels, isoelectronic series, autoionization lifetimes, and group-theoretical. Phys. Rev A.11, 97 (1975).
- [53] Sakho, I., "Photoabsorption of H- and He via the Modified Atomic Orbital Theory: Application to the $1P^{\circ}$ -Rydberg states", Chin. J. of Phys. Vol 51, N°2, p:209-223 (2013).
- [54] J-P Champeaux., Processus de photoionisation dans les ions des séries isonucléaires de l'oxygène (ions d'intérêt astrophysique) et du samarium, sur une gamme d'énergies de photons comprise entre 30 et 170 eV. Thèse (2012).
- [55] Mehlman-Ballofet G. et al. Vacuum Ultraviolet Absorption of Dense Plasmas with Resonance Series of Be, B, C, N, Mg, Al and Si. Astrophys. J. 157, 945 (1969).
- [56] Carillon A. et al. Laser Interaction and Related Plasma Phenomena. Phys. Rev. Lett. 25, 140 (1970).
- [57] Blancard C. et al. Les supraconfigurations : un outil pour l'étude des plasmas d'ions multichargés à l'ETL. « Revue Chocs », 22, 75 (1999).
- [58] Carroll P.K. et al. Satellite lines of low-Z elements (Li, Be, B) observed in laser-produced plasmas Phys. Rev. Lett. 38, 1068 (1977)
- [59] Bizau J.M et al. First observation of photoelectron spectra emitted in the photoionization of a singly charged-ion beam with synchrotron radiation. Phys. Rev. Lett. 67, 576 (1991).
- [60] West J.B. J. Phys. B. Photoionization cross sections of atomic ions 34, R45 R91 (2001).
- [61] Lyon I.C. et al., Measurements of absolute cross sections for the photoionisation of Ba⁺ ions. J. Phys. B : At. Mol. Phys. 19, 4137 (1986).
- [62] Peart B. et al., Measurements of absolute photoionisation cross sections of Ca⁺ ions. J. Phys. B : At. Mol. Phys. 6, 146 (1987).
- [63] Bizau J.-M. et al., Photoionization of Highly Charged Ions Using an ECR Ion Source and Undulator Radiation. Phys. Rev. Lett. 84, 435 (2000).
- [64] Covington A.M. et al., Photoionization studies of the B⁺ valence shell: experiment and theory. Phys. Rev. A 66, 062710 (2002).
- [65] Koizumi T. et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.79,289 (1996).

- [66] Oura et al., The $1s-2p$ resonance photoionization measurement of O^+ ions in comparison withan isoelectronic species Ne^{3+} .Phys. Rev. A. 63, 014704 (2001).
- [67] Kjeldsen H. et al., Measurement of the Absolute Photoionization Cross Section of C^+ near Threshold. Astrophys. J. 524, L143 (1999).
- [68] Kjeldsen H. et al., Experimental and theoretical determination of the photoionisation cross section for Fe^{2+} to Fe^{6+} ions.Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 234, 349 (2005).
- [69] Ralchenko et al. ,Electron-impact excitation and ionization cross sections for ground state and excited state helium atoms. Atomic Data and Nuclear Data Tables 94. 603–622 (2008).
- [70] Samson J.A.R. et al., The photoionisation of helium using perturbation theory J.Phys.B. 27, 887 (1994).
- [71] Wolf B. « Ion Sources » CRC Press p333 (1995).
- [72] Macek, J. H., Properties of autoionizing states of He. J. Phys: B: 2, 3287 (1968).
- [73] Kellman M. E , Herrick D. R., Dipole channels of two-electron atoms. J. Phys. B. Vol 11, L 755 (1978).
- [74] Stolterfoht N. , Brandt D., Prost M., Energy and Angular Distribution of Autoionization Electrons from Post-Collisionally Stark-Mixed States. Phys. Rev. Lett. 43, 1654 (1979).
- [75] Lin C. D., Systematic studies of the molecular properties of intrashell and intershell doubly excited states of C^{4+} and He. Phys. Rev.A. 25, 1536 (1982).
- [76] Watanabe S.,Phys.Rev.A Doubly excited states of the helium negative ion 25, 2074 (1982).
- [77] Pedersen J. O. P. , Positron and electron impact double ionisation of helium. Physica Scripta . 42, 180 (1990).
- [78] Balashov V.V.,Grishanova S.I.,Kruglova I.M., Senashenko V.S., Opt. Spectra T28,858(1970).
- [79] Senashenko V.S and Wague A., J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys. 12, L269 (1979).
- [80] Wague A., Etude théorique des processus de photoabsorption des systèmes atomiques à deux électrons. Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paul Sabatier, Toulouse (1984).
- [81] Wague A., Application of the diagonalization approximation to the $n=3$ resonant photoionization of helium-like systems. Z. Phys. D. Atoms, Molecules and Clusters 6, 337 (1987).
- [82] Wague A., Resonance photoionisation of the metastable $2^{1,3}S$ helium near the $n=2$ and $n=3$ excitation thresholds of He.Z. Phys. D. Atoms, Molecules and Clusters 13, 337 (1989).
- [83] Wague A., Z. Phys. D. Atoms, Molecules and Clusters 15, 337 (1990).
- [84] Faye N.A.B., Wagué A., Doubly-excited state resonances of the helium-like nitrogen ion N^{5+} near the $n=3$ threshold of N^{6+} . Z.Phys.D .Atoms, Molecules and Clusters 31, 37 (1994).
- [85] Faye N.A.B., Wagué A., J.Phys.B 28, 1335 (1995).
- [86] Ndao, A.S., Wague, A., Faye, N.A.B., and Konte, A., Eur. Phys. J.D.5 327 (1987).
- [87] Ndao, A.S., Wague, A., Faye, N.A.B., and Konte, A., J.Phys.B 31, 3489 (1998).
- [88] Fano U., Cooper J .W., Line Profiles in the Far-uv Absorption Spectra of the Rare Gases. Phys. Rev. 137, A1364 (1965).
- [89] Feshbach H., Ann. Phys.: 19,287 (1962).
- [90] Macek J. H.andBurke P. G., Proc Phys Soc London 92,35 (1961).
- [91] Fano U., Cooper J. W, Prats F., Phys. Rev. Leu 10,518 (1963).
- [92] Balsjev E., Combes J. M., Commun Math. Phys. 22, 280 (1971).
- [93] Doolen G. D., J. Phys. B: Atom. Malec Phys. A procedure for calculating resonance eigenvalues 8, 525 (1975).

- [94] Ho Y. K., J. Phys B. The $n=4$ resonances for H^- , He and Li^+ systems 12, L543 (1979).
- [95] Ho Y. K., J. Physica Scripta 50, 654 (1979).
- [96] Ho Y. K., Phys. LeU. 79A, 44 (1980).
- [97] Ho Y. K., Phys. Rev. A. Positron-hydrogen resonances associated with the $N=2$ positronium and $N=3$ hydrogen thresholds 35, 5 (1987).
- [98] Ho Y. K., Physica Scripta. Doubly excited states of C^{4+} between the $N = 2$ and $N = 3$ C^{5+} thresholds. 50, 654 (1994).
- [99] Callaway J. and Ho Y. K., J. Phys. B. Doubly excited states of helium atoms between the $N=2$ and $N=3$ He^+ thresholds. 18,3481 (1985).
- [100] Gning Y., M. Sow, A. Traoré, M. Dieng, B Diakhate, M. Biaye, A. Wague, "Calculation of resonances parameters for the $((3s^2) ^1S^e, (2s2p) ^1,3P^0)$ and $((3s2) ^1S^e, (3s3p) ^1,3P^0)$ doubly excited states of Helium-like ions with $Z \leq 10$ using a complex rotation method implemented in Scilab", Rad. Phys. Chem. 106, p:1-6 (2015).
- [101] Slater, C.J., Phys. Rev. Atomic Shielding Constants.36, 57 (1930).
- [102] Minkine V, Simkine B et Minianev R Théorie de la structure moléculaire, Editions Mir Moscou, Chap.7, p. 109 (1979).
- [103] Sakho., I. "A modification of atomic orbital theory and its application to $(1snl)^1L^\pi$ and $(nl^2) ^1L^\pi$ excited states of He-like ions", J. At. Mol. Sci., Vol. 1. No. 2., p: 103-117 (2010).
- [104] Smith K., Henry R. J. W. , Burke P. G., Phys. Rey. Lett. 157, 51C (1967).
- [105] Burke P. G, Seaton M. J., Meth. Comp. Phys.Numerical solutions of the integro-differential equations of electron-collision theory 10, 1-80 (1971).
- [106] Conneely M. J, Lipsky L., Smith K., Burke P. G, Henry R. J. W. , Comp. Phys.Comm. A computer program for the calculation of electron scattering and photoionization cross sections of atomic systems with configuration $(np)^q 1$, 306-324 (1970).
- [107] Ormonde S. , Conneely M. J., Phys. Rey. A. 4, 1432 (1971).
- [108] Seaton M. J., J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. Computer programs for the calculation of electron-atom collision cross sections. II. A numerical method for solving the coupled integro-differential equations 7, 1817 (1974).
- [109] Berrington K. A, Burke P. G, Chang T. N, Chiyers A. T., Robb W. D., Taylor K. T. , Comp. Phys. Comm. A general program to calculate atomic continuum processes using the R -matrix method 8, 149-198 (1974).
- [110] Burke P. G, Taylor A. J., J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. The excitation of He^+ by electron impact .2, 44 (1969).
- [111] Henry R. J. W, Lipsky L., Phys. Rey. 153, 51 (1967).
- [112] Burke P. G, Mc Vicar D. D, Smith K., Phys. Rey. Leu. II, 559 (1963).
- [113] Cooper J. W, Ormonde S., Humphey C. H., Burke P. G, Proc. Roy. Soc. 91,285 (1967).
- [114] Ormonde S., Whitaker W., Lipsky L., Phys. Rey. Lett. 19, 1161 (1967).
- [115] Wigner E. P, Einsenbud L., Phys. Rey. 72,29 (1947).
- [116] Burke P. G, Hibert A, Robb W. D., J. Phys. B: Atom. Molec. phys. 4, 153 (1971).
- [117] Burke P. G, Taylor K. T. ,J. phys. B. 16, 2620 (1975).
- [118] Hayes M. A, Scott M. P., "Fifteenth International Conference ont the physics of electronic and atomic collisions", Brighton (1987).

- [119] Ngo C. N. H., " Chimie quantique ". Masson, Paris, p.294-295 (1995).
- [120] Konté M.A, Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Université Cheikh Anta Diop de Dakar (2000)
- [121] Biaye M, Konté A, Faye N.A.B and Wague A., Energies and electron correlation effects in two-electron doubly excited $(nl)^2$ states Eur.Phys.J.D.13,21-25 (2001).
- [122] Ray, D. and Mukherjee, K.P., J. Phys.B. Doubly excited $^1S^e$, $^1D^e$ and $^1G^e$ states of He, Li⁺, Be²⁺ and B³⁺ .24 1241 (1991).
- [123] Bethe, A.H. and Salpeter, E.E., " Quantum mechanics of one-and two electron atoms" (Plenium Publishing Corporation, New York,Ch.32, pp.147-153 (1957).
- [124] Macek J. H. and Burke P. G., " Low-energy electron scattering by atomic hydrogen: IV. The effect of resonances on excitation in e⁻-H scattering ", Proc. Phys. Soc. London., 92:p. 351 (1967).
- [125] Macek J. H., " Properties of autoionizing states of He ".J. Phys. B, 1: p. 831 (1968).
- [126] Lipsky L.and Russek A., "Auto-Ionizing States in Helium ".Phys. Rev. A,142: p.59 -71 (1966).
- [127] Lipsky L., Anania R. and Conneely M. J. "Energy levels and classifications of doubly-excited states in two-electron systems with nuclear charge, Z= 1, 2, 3, 5, below the n=2 and n=3 thresholds". Atomic data and nuclear data tables., 20: p. 127-141 (1977).
- [128] Ray D. and Mukherjee P. K., " Doubly excited $1S^e$, $^1D^e$, and $^1G^e$ state of He, Li⁺, Be²⁺ and B³⁺ ". J. Phys. B, 24: p. 1241-1249 (1991).
- [129] Ray D., Kundu B., Mukherjee P. K., Ohtsuki K. and Ohno K., " Time-dependent perturbation calculation for the doubly excited states in two-electron systems ". Phys. Lett. A, 136: p. 423-427 (1989).
- [130] Lindroth E., " Photodetachment of H⁻ and Li⁻ ". Phys. Rev. A, 52: p. 2737 (1995).
- [131] Bürgers A. and Lindroth E., " Doubly excited states in the negative hydrogen ion ". Eur. Phys. J. D, 10: p. 327 (2000).
- [132] Kuan W., H., Jian T. F. and Chung K. T., " Photodetachment of H⁻ ". Phys. Rev. A, 60: p. 364 (1999).
- [133] Feshbach H., "A Unified Theory of nuclear reactions. II ". Ann. Phys., 19: p. 287 -313 (1962).
- [134] Bachau H., " Position and widths of autoionising states in the helium isoelectronic sequence above the N=2 continuum ". J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 17: p. 1771 (1984).
- [135] Oberoi R. S., " Auto-ionisation states of two electron atoms ". J. Phys. B, 5: p. 1120 (1972).
- [136] Bhatia A. K. and Temkin A., " Calculation of autoionization of He and H⁻ using the projection-operator formalism ". Phys. Rev. A, 11: p. 2018 -2024 (1975).
- [137] Bachau H., Martin F., Riera A. and Yanez M., " Resonance, paramètres et propriétés de l'hélium comme les Etats-doublement excités: $2 \leq Z \leq 10$ ". At. Data Nucl. Data Tables, 48: p. 167 (1991).
- [138] Sakho I., " Nouvelle méthode de calcul des énergies de l'état fondamental et des états excités $(Nlnl' ; ^{2S+1}L^\pi)$ des systèmes atomiques à deux électrons par la détermination de la constante d'écran par unité de charge nucléaire $\beta(Nlnl' ; ^{2S+1}L^\pi ; Z)$ ", Thèse de doctorat 3ème cycle, Université Cheikh Anta Diop de Dakar (2007).
- [139] Hylleraas E. A., Zeits. f. Physik. Über den Grundterm der Zweielektronenprobleme von H⁻, He, Li⁺, Be⁺⁺ usw. 65, 209 (1930).

- [140] C. Schwartz, http://lanl.arxiv.org/PS_cache/physics/pdf/0208/0208005.pdf
- [141] C. Schwartz, Int. J. Mod. Phys.E. Experiment and theory in computations of the He atom ground state. 15, 877 (2006).
- [142] D. E. Freund, B. D. Huxtable, and John D. Morgan III, Phys. Rev. A 29, 980 (1984).
- [143] K. Frankowski and C. F. Pekeris, Phys. Rev. Logarithmic terms in the wave functions of the ground state of two-electron atoms 146, 46 (1966).
- [144] A. J. Thakkar and T. Koga, Phys. Rev.A. Ground-state energies for the helium isoelectronic series 50, 854 (1994).
- [145] Drake G. W. F., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.B. High precision variational calculations for the $1s^2^1S$ state of H^- and the $1s^2^1s$, $1s2s^1s$ and $1s2s^3s$ states of helium 31, 7 (1988).
- [146] Y. Accad, C. L. Pekeris, and B. Schiff, Phys. Rev.A. Two-electron S and P term values with smooth Z dependence 11, 1479 (1975).
- [147] V. I. Korobov, Phys. Rev.A. Nonrelativistic ionization energy for the helium ground state 66, 024501 (2002).
- [148] S. P. Goldman, Phys. Rev.A. Uncoupling correlated calculations in atomic physics: Very high accuracy and ease. 57, R677 (1998).
- [149] Ivanov, A. I., and Safronova, I. U., Calculation of the correlation part of the energy of two-electron system Opt. Spectrosc. 75, 506 (1993).
- [150] Wague A., Resonance photoionisation of the metastable $21,3S$ helium near the $n=2$ and $n=3$ excitation thresholds of He^- . Z. Phys. D: Atoms, Molecules and Cluster, 15 : p. 199 (1990).
- [151] Hylleraas E. A and Undheim B., "Numerische Berechnung der $2S$ -Terme von ortho-Par-helium", Z. Phys. Vol 65, p:759 (1930).
- [152] Utpal, R., and Talukdar, B., "Electron correlation for helium-like atoms", Phys. Scr. Vol 59, p:133 (1999).
- [153] Minkine, V., Simkine, B., and Miniaev, R., Théorie de la Structure Moléculaire (Paris: Mir) chapter 3, p 65 (1982).
- [154] Sakho, I., "Calculation of the ground-state energy, the first ionization energy and the radial correlation expectation value for He-like atoms". Phys. Scr. 74 180–186 (2006).
- [155] Codling K., R.P. Madden, and D. L. Ederer, Phys. Rev. Resonances in the Photo-Ionization Continuum of Ne I (20-150 eV). 155, 26 (1967).
- [156] Cooper J W., U. Fano, and F. Prats, Classification of two electron excited level of Helium". Phys. Rev. Letter, Vol 10, N°12, p. 518-521(1963).
- [157] Fano U., "Correlation of two excited electron". Rep. Prog. Phys. 46, 97 (1983).
- [158] Herrick, D. R., Kellman, M. E., and Poliak, R. D., Supermultiplet classification of higher intrashell doubly excited states of H^- and He. Phys. Rev. 22, 4 (1980).
- [159] Sakho, I. "Screening constant by unit nuclear charge calculations for $(ns^2)^1S_e$, $(np^2)^1D_e$ and $(Nsnp)^1P_e$ excited states of He-like systems" Eur. Phys. J. D 47, 37–44 (2008).
- [160] Diop, B., Faye, M., Dieng, M., Sow, M., Gueye, M., Sakho, I., Biaye, M. and Wague, A. "Modified Orbital Atomic Study of Dominant Rydberg Series in the Photoionization Spectra of Halogen-like Kr^+ and Xe^+ Ions", Chin. J. Phys., N°. 4, 52, 1 (2014).

- [161] Hylleraas E. A., Zeits. f. Physik. Neue berechnung der energie des heliums im grundzustande, sowie des tiefsten terms von ortho-helium. 54, 347 (1929).
- [162] Drake, G.W., Can...Chen. Radiative-Hydro Modeling and Atomic Data Bases – AIP Conference Proceedings 168, Atomic Processes in Plasmas" J .Phys. 66,586 (1988).
- [163] Pekeris, L.C., Phys.Rev. 1^1S , 2^1S , and 2^3S States of H^- and of He . 126, 1470 (1962).
- [164] Patil, S.H., "Wave functions for two-and three-electron atoms and isoelectronic ions", Eur.Phys.J.D, 6, 171 (1999).
- [165] Roy, U., Talukdar, B. Electron Correlation for Helium-like Atoms. Phys. Scr. 59, 133 (1999).
- [166] Fukuda, H., Koyama, N. and Matsuzawa, M., J. Phys.B. High-lying doubly excited states of H-and He 20, 2959 (1987).
- [167] Koyama, N., Fukuda, H., Motoyama, T. and Matsuzawa, M., J. Phys. B. Doubly excited $1Se$ states of H-and He below the N hydrogenic thresholds with $N \leq 6$ 19, L331 (1986).
- [168] Sinanoglu, O. and Herrick, D. R., J. Chem. Phys. Group theoretic prediction of configuration mixing effects due to Coulomb repulsions in atoms with applications to doubly-excited spectra. 62, 886 (1975).
- [169] Ho, Y. K., Z. Phys.D. Resonances in helium atoms associated with the $N=4$ and $N=5$ He^+ thresholds 11, 277 (1989).
- [170] B. Sow, M.Sow, Y.Gning, A.Traore, A.S.Ndao, A.Wague. Energy calculation of $2s^2 \ ^1S$, $2p^2 \ ^1D$, $3s^2 \ ^1S$, $3p^2 \ ^1D$, $3d^2 \ ^1G$, $4p^2 \ ^1D$, $4d^2 \ ^1D$, $4f^2 \ ^1I$ doubly excited states using a new wave function to four terms for $2 \leq Z \leq 15$. Radiation Physics and Chemistry 123 ,25–30 (2016).
- [171] W. Thirring, A Course in Mathematical Physics, Vol. 3. Springer (1981).
- [172] S. F. Boys, Proc. R. Soc. Lond. Electronic wave functions. I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system A200, 542 (1950).
- [173] S. F. Boys, Proc. R. Soc. Lond. The integral formulae for the variational solution of the molecular many-electron wave equations in terms of Gaussian functions with direct electronic correlation A258, 402 (1960).
- [174] K. Singer, Proc. R. Soc. Lond. The use of Gaussian (exponential quadratic) wave functions in molecular problems. I. General formulae for the evaluation of integrals. A258, 412 (1960).
- [175] Hylleraas E. A., A. Ore, Phys. Rev. Binding energy of the positronium molecule 71, 493 (1947).

- [176] Hylleraas E. A., Phys. Rev. Electron affinity of positronium. 71, 491 (1947).
- [177] A. Meckler, J. Chem. Phys. Electronic energy levels of molecular oxygen. 21, 1750 (1953).
- [178] R. McWeeny, Acta. Cryst. X-ray scattering by aggregates of bonded atoms. III. The bond scattering factor: simple methods of approximation in the general case 6, 631 (1953).
- [179] G. E. Kimball, G. F. Newmark, J. Chem. Phys. Use of Gaussian wave functions in molecular calculations. 26, 1285 (1957).
- [180] S. Wilson, Int. J. Quantum Chem. Distributed basis sets of s-type Gaussian functions for molecular electronic structure calculations: Applications of the Gaussian cell model to one-electron polycentric ... 60, 47-57 (1996).
- [181] R. D. Poshusta, D. B. Kinghorn, Int. J. Quantum Chem. Density matrices for correlated Gaussians: Helium and dipositronium. 60, 213-224 (1996).
- [182] D. B. Kinghorn, Int. J. Quantum Chem. Integrals and derivatives for correlated Gaussian functions using matrix differential calculus 57 141 (1996).
- [183] H. Kameyama, M. Kamimura, Phys. Rev. Coupled-rearrangement-channel Gaussian-basis variational method for trinucleon bound states C40, 974 (1989).
- [184] C. Roux, B. Silvestre-Brac, Few-Body Systems Description of the nucleon wave function as a sum of well-chosen gaussian functions 19, 1-18 (1995).
- [185] M. Dieng, M. Biaye, Y. Gning, and A. Wague .chinese journal of physics. The Inter-Shell Doubly Excited $1, 3S^e$, $1, 3P^o$, $1, 3D^e$, $1, 3F^o$, and $1, 3G^e$ States Energies Calculations of Helium-Like Ions Using Special Forms of Hylleraas. vol. 51, NO. 4 August (2013).
- [186] Sakho I., Euro. Phys. J.D. Screening constant by unit nuclear charge calculations of $1,3S^e$, $1,3P^o$ and $1,3D^e$ intershell Rydberg states of the helium-like ions below the $N = 2$ hydrogenic thresholds 61, 267-287 (2011).
- [187] Ho Y. K., Phys. Rev.A. Complex-coordinate calculations for doubly excited states of two-electron atoms 23, 2137 (1981).
- [188] Inanov A. I. and U. I. Safronova, Opt. Spectrosc. Calculation of the correlation part of the energy to two-electron systems. 75, 298 (1993).
- [189] S. Kar and Y. K. Ho, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. Effect of screened Coulomb potentials on the resonance states of two-electron highly stripped atoms using the stabilization method. 42, 044007 (2009).
- [190] Ho Y. K., Phys.RevA, 23, 2137 ; Phys.Scrip. Transition wavelengths among doubly excited states of He I, Li II, and Be III. 34 766 (1986).
- [191] Drake G W F and Dalgarno A . Proc. Roy. Soc. London A 320,549.(1971).
- [192] Seminario J M and Sanders F C Phys. Rev. Application of Z-dependent perturbation theory to autoionizing states of heliumlike atoms: Feshbach projection method. A 42 2562(1990).
- [193] S. Kar and Y. K. Ho, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. Effect of screened Coulomb potentials on the resonance states of two-electron highly stripped atoms using the stabilization method. 42, 044007 (2009).
- [194] Ho Y. K., and A. Bathia, Phys. Rev. Complex-coordinate calculation of $1, 3 D$ resonances in two-electron systems. A44, 2895 (1991).
- [195] Boubacar Sow, Youssou Gning, Malick Sow, Alassane Traore, Ahmadou Wagué. Calculations of $2sns^{+1,3}S^e$, $2snp^{+1,3}P^o$, $2pnp^{+1,3}D^e$ Autoionizing States in Two-Electrons Systems Using a New Wave Function to Four Terms. American Journal of Modern Physics; 5(5): 146-153 (2016).

Annexes

Annexe A : l'énergie de l'état fondamental de l'Hélium en utilisant la fonction d'onde à 2 termes. Le terme 2 est utilisé ici, car le calcul n'est pas trop désordonné et une bonne approximation peut déjà être trouvée.

$$\psi = (1 + cu) e^{-\alpha S} \quad (\text{A.1})$$

$$E[\psi] = \frac{\int \psi H \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \quad (\text{A.2})$$

On remarque que ψ est indépendante de t

L'hamiltonien (En utilisant les coordonnées d'Hylleraas) s'écrit sous la forme :

$$H = -\frac{\partial^2}{\partial s^2} - \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\partial^2}{\partial u^2} - \frac{1}{s^2 - t^2} \left[4s \frac{\partial}{\partial s} - 4t \frac{\partial}{\partial t} + \frac{2}{u} (s(u^2 - t^2) \frac{\partial}{\partial s} - t(u^2 - s^2) \frac{\partial}{\partial t}) \frac{\partial}{\partial u} \right] - \frac{2}{u} \frac{\partial}{\partial u} - \frac{4Z}{s^2 - t^2} + \frac{1}{u} \quad (\text{A.3})$$

$$s = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2, \quad t = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad u = r_{12} \quad (\text{A.4})$$

$$NE(\alpha) = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt \left\{ u(s^2 - t^2) \times \left[\left(\frac{\partial \Psi}{\partial s} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial u} \right)^2 \right] + 2 \left(\frac{\partial \Psi}{\partial u} \right) \times \left[s(u^2 - t^2) \frac{\partial \Psi}{\partial s} + t(s^2 - u^2) \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right] - \Psi^2 [4Zsu - s^2 + t^2] \right\} \quad (\text{A.5})$$

Après différenciation et simplification, on obtient :

$$-e^{-2\alpha S} (1 + cu) (s(cu^2(8 - 6\alpha) - 4u(-2 + \alpha) + 2ct^2\alpha) + s^2(-1 + u\alpha^2 + c(2 - u + u^2\alpha^2)) - t^2(-1 + u\alpha^2 + c(2 - u + u^2\alpha^2))) \quad (\text{A.6})$$

Après integration :

$$\frac{\pi^2 (2\alpha^2(-27 + 8\alpha) + 2c\alpha(-104 + 25\alpha) + c^2(-253 + 64\alpha))}{16\alpha^7} \quad (\text{A.7})$$

La constante de Normalisation devient:

$$\frac{\pi^2 (48c^2 + 35c\alpha + 8\alpha^2)}{8\alpha^8} \quad (\text{A.8})$$

La valeur moyenne de l'énergie sera :

$$\frac{\alpha(2\alpha^2(-27 + 8\alpha) + 2c\alpha(-104 + 25\alpha) + c^2(-253 + 64\alpha))}{2(48c^2 + 35c\alpha + 8\alpha^2)} \quad (\text{A.9})$$

Après minimisation, on trouve :

$$E = -2.89112 \text{ a.u}$$

Avec $\alpha = 1.84968$ pour $c = 0.365796$

$$\text{Avec une erreur de } \frac{-2.903724377 - (-2.89112)}{-2.903724377} * 100 = 0.43\% \quad (\text{A.10})$$

Nous pouvons également voir que lorsque nous ajoutons plus de termes à notre fonction d'onde, la valeur énergétique est améliorée dans tous les cas. Même si la fonction d'onde choisie n'est pas optimale, ajouter de nouveaux termes abaissant toujours la valeur énergétique.

Donc, tant que nous ne modifions pas les termes précédents, nous pouvons ajouter n'importe quel terme que nous voulons et encore améliorer notre résultat.

Quelques combinaison des valeurs des termes $l+m+n$

$l+m+n$	$s^l t^m u^n$
0	1
1	s, t, u
2	$s^2, t^2, u^2, st, su, tu$
3	$s^3, t^3, u^3, stu, s^2t, s^2u, t^2s, t^2u, u^2s, u^2t$
4	$s^4, t^4, u^4, s^3t, s^3u, t^3s, t^3u, u^3s, u^3t, s^2u^2, s^2t^2, u^2t^2, st^2u, stu^2, s^2tu, st^2u$
5	$s^5, t^5, u^5, s^4t, s^4u, t^4s, t^4u, u^4s, u^4t, s^3tu, st^3u, stu^3, s^2t^2u, st^2u^2, s^2tu^2$

Annexe B : Volume d'intégration et la constante de Normalisation avec une fonction d'essai $\psi = Ce^{-\alpha s}$

Où α est un paramètre variationnel, C est la constante de normalisation. Puis, en coordonnées polaires sphériques pour un volume fini de rayon R.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (B.1)$$

$$\text{Avec } \hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (B.2)$$

$$E[\psi] = \frac{\int \psi \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \quad (B.3)$$

Concentrons-nous d'abord sur l'élément de volume $d\tau$ de l'équation (B.3). En utilisant la symétrie du système, $d\tau$ peut être réécrit comme :

$$d\tau = dr_1 dr_2 = J(r_1, r_2, \theta_{12}) dr_1 dr_2 d\theta_{12} \quad (B.4)$$

Où $J(r_1, r_2, \theta_{12})$ est le Jacobien de la transformation de coordonnées. En fixant r_1 d'abord, exécutez l'intégrale de r_2 par rapport à r_1 pour arriver à

$$\int d\tau = \int dr_1 r_2^2 dr_2 \sin \theta_{12} d\theta_{12} d\phi_{12} = 2\pi \int dr_1 r_2^2 dr_2 \sin \theta_{12} d\theta_{12} \quad (B.5)$$

Ensuite, en intégrant sur r_1 , on note qu'il n'y a pas de dépendance sur les angles d'Euler, de sorte que l'équation (B.5) se réduit à :

$$\int d\tau = 8\pi^2 \int r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \sin \theta_{12} d\theta_{12} \quad (B.6)$$

Nous introduisons maintenant la nouvelle variable u , la distance entre r_1 et r_2 :

$$u^2 = r_{12}^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta_{12} \quad (B.7)$$

Lors des étapes d'intégration précédentes, si r_1 et r_2 sont fixés en premier,

$$u du = r_1 r_2 \sin \theta_{12} d\theta_{12} \quad (B.8)$$

De sorte que (pour le cas du volume infini) :

$$\int d\tau = 8\pi^2 \int_0^\infty \int_0^\infty r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \int_0^\pi \sin \theta_{12} d\theta_{12} = 8\pi^2 \int_0^\infty \int_0^\infty r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \int_{|r_1-r_2|}^{r_1+r_2} u du \quad (B.9)$$

Equation (B.9) Apparaît dans les travaux de Hylleraas [161].

Limitons ensuite les deux électrons dans un volume fini d'espace tel que $0 \leq r_1 \leq R$ et

$0 \leq r_2 \leq R$. La raison pour laquelle nous choisissons la même R est due à la symétrie entre les deux électrons. La limite $R \rightarrow \infty$ conduit alors à l'intégrale de l'espace infini. Pour les coordonnées elliptiques s et t ($s = r_1 + r_2$, $t = r_1 - r_2$, $u = r_{12}$), il est facile de montrer que :

$$dr_1 dr_2 = \frac{1}{2} ds dt \quad \text{et} \quad r_1 r_2 = \frac{1}{4} (s^2 - t^2) \quad (\text{B.10})$$

Par conséquent, pour toute intégrale f qui est une fonction de (s, t, u) , on a des équations (B.9) et (B.10) que l'intégrale en termes de nouvelles coordonnées (s, t, u) est :

$$\int f dt = 8\pi^2 \int_0^R \int_0^R r_1 r_2 dr_1 dr_2 \int_{|r_1 - r_2|}^{r_1 + r_2} u f(s, t, u) du = 8\pi^2 \int_{s'} \int_0^s \frac{1}{2} ds dt \int_{|t|}^s f(s, t, u) \frac{s^2 - t^2}{4} u du \quad (\text{B.11})$$

Où S' désigne le domaine d'intégration dans les nouvelles coordonnées (s, t) . Ce domaine a été changé de $S : [0 \leq r_1 \leq R; \quad 0 \leq r_2 \leq R]$ vers $S' : [0 \leq S \leq 2R; \quad -R \leq t \leq R]$

La fonction $f(s, t, u)$ pourrait être $\psi \widehat{H} \psi$ ou ψ^2 . Comme l'indique Bethe [123]: "L'exigence de symétrie exacte [de la fonction d'onde] prend alors la forme simple que ψ soit une fonction paire de t pour le paraHélium, fonction impaire de t pour l'ortho-Hélium. Comme l'hamiltonien est une fonction paire de t et que les intégrales de l'équation (B.3) contiennent deux facteurs, la contribution à l'intégrale de $-t$ est identique à celle de $+t$. Nous nous limitons donc aux valeurs positives de t dans les intégrales et multiplions l'élément de volume par un facteur de 2 ". Dans cet esprit, l'équation (B.12) peut être réécrit comme :

$$\int f dt = 2\pi^2 \int_{s'} \int_0^s ds dt \int_{|t|}^s f(s, t, u) (s^2 - t^2) u du = 2\pi^2 \int_0^R ds \int_0^S dt \int_t^s f(s, t, u) (s^2 - t^2) u du + 2\pi^2 \int_0^{2R} ds \int_0^{2R-S} dt \int_t^s f(s, t, u) (s^2 - t^2) u du \quad (\text{B.12})$$

On voit maintenant à partir de l'équation (B.12) que l'intégrale a deux composantes. Pour plus de commodité, désignons-les par A et B , où :

$$A = 2\pi^2 \int_0^R ds \int_0^S dt \int_t^s f(s, t, u) (s^2 - t^2) u du \quad (\text{B.13})$$

$$\text{Et } B = 2\pi^2 \int_0^{2R} ds \int_0^{2R-S} dt \int_t^s f(s, t, u) (s^2 - t^2) u du \quad (\text{B.14})$$

Nous donnons ci-après des exemples pour démontrer l'exactitude de cette séparation du volume d'intégration.

➤ **Volume d'intégration**

Nous considérons d'abord le volume d'intégration en choisissant $f(s, t, u) = 1$. Le résultat devrait être le carré du volume d'une sphère de rayon R . En effet, un moyen plus facile de le déterminer est d'utiliser l'équation (B.6) :

$$\int d\tau = 8\pi^2 \cdot 2 \left(\frac{R^3}{3} \right)^2 = \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right)^2 \quad (\text{B.15})$$

D'autre part, nous pouvons réaliser l'intégrale via ses composantes dérivées dans l'équation (B.12). Lors de l'utilisation des intégrales suivantes :

$$\int_t^s (s^2 - t^2) u du = \frac{(s^2 - t^2)^2}{2} \quad (\text{B.16})$$

$$\int_0^R ds \int_0^s du \frac{(s^2 - t^2)^2}{2} = \frac{2R^6}{45} \quad (\text{B.17})$$

$$\int_R^{2R} ds \int_0^{2R-s} du \frac{(s^2 - t^2)^2}{2} = \frac{38R^6}{45} \quad (\text{B.18})$$

Nous avons aussi

$$\int d\tau = A + B = 2\pi^2 \left(\frac{2R^6}{45} + \frac{38R^6}{45} \right) = \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right)^2 \quad (\text{B.19})$$

L'accord des deux manières d'obtenir le volume démontre que la nouvelle façon d'exprimer les intégrales dans les coordonnées (s, t, u) telles que définies par l'équation (B.12) est correcte.

➤ **Normalisation**

l'intégrale de normalisation est :

$$1 = \int \psi^2 d\tau = C^2 \left(4\pi \int_0^R e^{-2\alpha r} r^2 dr \right)^2 = \frac{C^2 \pi^2}{\alpha^6} \left[1 - e^{-2\alpha R} (1 + 2\alpha R + 2\alpha^2 R^2) \right]^2 \quad (\text{B.20})$$

Pour $R \rightarrow \infty$, $C = \alpha^3 / \pi$ le résultat bien connu.

Dans les coordonnées (s, t, u), la contribution de A de l'équation (B.13) est :

$$A = \int_A \psi^2 d\tau = 2\pi^2 C^2 \int_0^R e^{-2\alpha s} ds \int_0^s dt \int_t^s (s^2 - t^2) u du = \frac{C^2 \pi^2}{\alpha^6} \left[1 - \frac{e^{-2\alpha R}}{15} (15 + 30\alpha R + 30\alpha^2 R^2 + 20\alpha^3 R^3 + 10\alpha^4 R^4 + 4\alpha^5 R^5) \right] \quad (\text{B.21})$$

La contribution à la normalisation à partir de B de l'équation (B.14) est :

$$B = \int_B \psi^2 d\tau = 2\pi^2 C^2 \int_0^{2R} e^{-2\alpha s} ds \int_0^{2R-s} dt \int_t^s (s^2 - t^2) u du \\ = \frac{C^2 \pi^2}{\alpha^6} \left[e^{-4\alpha R} (1 + 2\alpha R + 2\alpha^2 R^2)^2 - \frac{e^{-2\alpha R}}{15} (15 + 30\alpha R + 30\alpha^2 R^2 - 20\alpha^3 R^3 - 10\alpha^4 R^4 - 4\alpha^5 R^5) \right] \quad (\text{B.22})$$

On vérifie aisément que la somme de A et B de l'équation (B.21) et de l'équation (B.22) est équivalente à celle de l'équation (B.20). Ceci démontre à nouveau la justesse des deux intégrales dérivées.

Annexe C : Calcul détaillé de la valeur propre $E(\alpha) = H(\alpha)$ avec une fonction d'onde d'essai de type : $\Psi(r_1, r_2, \alpha) = \exp -\alpha(r_1 + r_2)$ (B.1) en unité atomique ($a_0 = 1$) [138].

Sachant que le paramètre variationnel : $\alpha = Z[1 - \beta(1s^2; 1s^e; Z)/2]$ (C.2)

Le calcul de la valeur propre $E(\alpha) = \langle H \rangle(\alpha)$ se fait à partir de la relation de définition que nous rappelons :

$$E(\alpha) = \langle H \rangle(\alpha) = \frac{\langle \Psi(\alpha) | H | \Psi(\alpha) \rangle}{\langle \Psi(\alpha) | \Psi(\alpha) \rangle} \quad (C.3)$$

Dans cette équation, où la fonction d'onde corrélée est donnée par (C.1) et l'hamiltonien H par (en a.u) :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{1}{2} \Delta_2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (C.4)$$

En outre, la relation de fermeture traduisant le fait que les kets $|\vec{r}_1, \vec{r}_2\rangle$ sont des bases continues dans l'espace E_r des états des deux électrons s'écrit :

$$\iint dr_1^3 dr_2^3 |\vec{r}_1, \vec{r}_2\rangle \langle \vec{r}_1, \vec{r}_2| = \quad (C.5)$$

En utilisant cette relation, on tire à partir de la valeur moyenne (C.3):

$$E(\alpha) \iint dr_1^3 dr_2^3 \langle \Psi(\alpha) | \vec{r}_1, \vec{r}_2 \rangle \times \langle \vec{r}_1, \vec{r}_2 | \Psi(\alpha) \rangle = \iint dr_1^3 dr_2^3 \langle \Psi(\alpha) | \vec{r}_1, \vec{r}_2 \rangle \hat{H} \langle \vec{r}_1, \vec{r}_2 | \Psi(\alpha) \rangle \quad (C.6)$$

En développant cette expression on obtient

$$E(\alpha) \iint dr_1^3 dr_2^3 \Psi(r_1, r_2, \alpha) \times \Psi^*(r_1, r_2, \alpha) = \iint dr_1^3 dr_2^3 \Psi(r_1, r_2, \alpha) \hat{H} \Psi^*(r_1, r_2, \alpha) \quad (C.7)$$

C'est-à-dire :

$$N E(\alpha) = \iint dr_1^3 dr_2^3 \Psi(r_1, r_2, \alpha) \hat{H} \Psi^*(r_1, r_2, \alpha) \quad (C.8)$$

avec,

$$N = \iint dr_1^3 dr_2^3 |\Psi(r_1, r_2, \alpha)|^2 \quad (C.9)$$

la constante de normalisation. Pour faciliter l'intégration de l'équation (C.7), on opère des changements en coordonnées elliptiques et on pose :

$$s = (r_1 + r_2) ; t = (r_1 - r_2) ; u = r_{12} \quad (C.10)$$

Sur la base de ces changements de variable, l'élément de volume élémentaire $d\tau = dr_1^3 dr_2^3$ s'écrit :

$$d\tau = 2\pi^2 (s^2 - t^2) u ds dt du \quad (C.11)$$

Quant à l'équation (C.8), elle s'écrit en coordonnées elliptiques :

$$NE(\alpha) = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt \left\{ u(s^2 - t^2) \times \left[\left(\frac{\partial \Psi}{\partial s} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial u} \right)^2 \right] + 2 \left(\frac{\partial \Psi}{\partial u} \right) \times \left[s(u^2 - t^2) \frac{\partial \Psi}{\partial s} + t(s^2 - u^2) \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right] - \Psi^2 [4Zsu - s^2 + t^2] \right\} \quad (C.12a)$$

En utilisant les changements de variables (C.10), la fonction d'onde corrélée (C.1) s'écrit sous la forme simple :

$$\Psi(s, \alpha) = \exp -\alpha s \quad (C.13)$$

L'expression (C.13) montre bien le fait que la fonction d'onde corrélée de l'état fondamental est indépendante des coordonnées elliptiques t et u . L'expression (C.12a) se simplifie alors comme suit :

$$NE(\alpha) = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt \left\{ u(s^2 - t^2) \times \left(\frac{\partial \Psi}{\partial s} \right)^2 - \Psi^2 [4Zsu - s^2 + t^2] \right\} \quad (C.12b)$$

Cette expression est la somme de deux intégrales que nous écrivons sous la forme :

$$NE(\alpha) = E_1(\alpha) + E_2(\alpha) \quad (C.14)$$

avec

$$E_1(\alpha) = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt u(s^2 - t^2) \times \left(\frac{d\Psi}{ds} \right)^2 \quad (C.15)$$

et

$$E_2(\alpha) = - \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt [4Zsu - s^2 + t^2] \Psi^2 \quad (C.16)$$

Par ailleurs, d'après (C.9), la constante de normalisation s'écrit en coordonnées elliptiques :

$$N = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt u(s^2 - t^2) \times \Psi^2 \quad (C.17)$$

En utilisant l'expression (C.13) de la fonction d'onde corrélée, l'intégrale (C.15) donne successivement :

$$\begin{aligned} E_1(\alpha) &= \alpha^2 \int_0^\infty e^{-2\alpha s} ds \int_0^s du \int_0^u dt (us^2 - ut^2) \\ &= \alpha^2 \int_0^\infty e^{-2\alpha s} ds \int_0^s du \left[us^2 \int_0^u dt - u \int_0^u t^2 dt \right] \\ &= \alpha^2 \int_0^\infty e^{-2\alpha s} ds \int_0^s du \left[u^2 s^2 - \frac{1}{3} u^4 \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \alpha^2 \int_0^{\infty} e^{-2\alpha s} ds \left[s^2 \int_0^s u^2 du - \frac{1}{3} \int_0^s u^4 du \right] \\
&= \alpha^2 \int_0^{\infty} e^{-2\alpha s} ds \left[\frac{1}{3} s^5 - \frac{1}{15} s^5 \right]
\end{aligned}$$

Soit:

$$E_1(\alpha) = \frac{4}{15} \alpha^2 \int_0^{\infty} s^5 e^{-2\alpha s} ds \quad (\text{C.18})$$

De même, l'intégrale (C.16) donne de même successivement :

$$\begin{aligned}
E_2(\alpha) &= - \int_0^{\infty} e^{-2\alpha s} ds \int_0^s du \left[4Zsu \int_0^u dt - s^2 \int_0^u dt + \int_0^u t^2 dt \right] \\
&= - \int_0^{\infty} e^{-2\alpha s} ds \int_0^s du \left[4Zsu^2 - s^2u + \frac{1}{3}u^3 \right] \\
&= - \int_0^{\infty} e^{-2\alpha s} ds \left[4Zs \int_0^s u^2 du - s^2 \int_0^s u du + \frac{1}{3} \int_0^s u^3 du \right] \\
&= - \int_0^{\infty} e^{-2\alpha s} ds \left[\frac{4}{3} Z s^4 - \frac{1}{2} s^4 + \frac{1}{12} s^4 \right] \text{ Soit :}
\end{aligned}$$

$$E_2(\alpha) = - \frac{4}{3} Z \int_0^{\infty} s^4 e^{-2\alpha s} ds + \frac{5}{12} \int_0^{\infty} s^4 e^{-2\alpha s} ds \quad (\text{C.19})$$

Quant à l'intégrale (C.17) donne en fin successivement :

$$\begin{aligned}
N &= \int_0^{\infty} e^{-2\alpha s} ds \int_0^s du \int_0^u dt (us^2 - ut^2) \\
&= \int_0^{\infty} e^{-2\alpha s} ds \int_0^s du \left[us^2 \int_0^u dt - u \int_0^u t^2 dt \right] \\
&= \int_0^{\infty} e^{-2\alpha s} ds \int_0^s du \left[s^2u^2 - \frac{1}{3}u^4 \right] \\
&= \int_0^{\infty} e^{-2\alpha s} ds \left[s^2 \int_0^s u^2 du - \frac{1}{3} \int_0^s u^4 du \right]
\end{aligned}$$

Soit après intégration et arrangement :

$$N = \frac{4}{15} \int_0^{\infty} s^5 e^{-2\alpha s} ds \quad (\text{C.20})$$

Les intégrales (C.18),(C.19) et (C.20) sont toutes du type :

$$\int_0^{\infty} x^n e^{ax} dx = \frac{1}{2} \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (\text{C.21})$$

utilisant ce résultat, les équations (C.18),(C.19)et (C.20) donnent respectivement après intégration :

$$E_1(\alpha) = \frac{4}{15} \alpha^2 \times \frac{5!}{2(2\alpha)^6} \quad (\text{C.22})$$

$$E_2(\alpha) = -\frac{4}{3} Z \times \frac{4!}{2(2\alpha)^5} + \frac{5}{12} \times \frac{4!}{2(2\alpha)^5} \quad (\text{C.23})$$

$$N = \frac{4}{15} \times \frac{5!}{2(2\alpha)^6} \quad (\text{C.24})$$

Considérant ces résultats, (C.14) donne :

$$\frac{4}{15} \times \frac{5!}{2(2\alpha)^6} E(\alpha) = \frac{4}{15} \alpha^2 \times \frac{5!}{2(2\alpha)^6} - \frac{4}{3} Z \times \frac{4!}{2(2\alpha)^5} + \frac{5}{12} \times \frac{4!}{2(2\alpha)^5} \quad (\text{C.25})$$

Après simplification, on obtient :

$$E(\alpha) = \alpha^2 - (2\alpha)Z + \frac{5}{16}(2\alpha)$$

Soit en définitive :

$$E(\alpha) = \alpha^2 - \left(2Z - \frac{5}{8}\right)\alpha \quad (\text{C.26})$$

➤ Expression de l'énergie de l'état fondamental des systèmes héliumoides
En vertu du principe variationnel de Ritz appliqué à l'équation (C.26) , il vient :

$$\left. \frac{d}{d\alpha} E(\alpha) \right|_{\alpha=\alpha_0} = 2\alpha_0 - \left(2Z - \frac{5}{8}\right) = 0 \quad (\text{C.27})$$

Ce qui donne alors :

$$\alpha_0 = Z \left(1 - \frac{5}{16Z}\right) = 0 \quad (\text{C.28})$$

En outre, d'après (C.2),

$$\alpha_0 = Z \left[1 - \beta(1s^2; 1s^e; Z)/2\right] \quad (\text{C.29})$$

Egalisant (C.28) et (C.29), on tire :

$$\beta(1s^2; ^1S^e; Z) = \frac{5}{8Z} = \frac{0.625}{Z} \quad (\text{C.30})$$

En outre, l'énergie de l'état fondamental des systèmes héliumoides est donnée par la relation :

$$E(1s^2; ^1S^e; Z) = -Z^2 \left\{ 1 + \left[1 - \beta(1s^2; ^1S^e; Z) \right]^2 \right\} \quad (\text{C.31})$$

Utilisant (C.30), l'équation (C.31) donne en définitive (en rydbergs):

$$E(1s^2; ^1S^e; Z) = -Z^2 \left\{ 1 + \left(1 - \frac{0.625}{Z} \right)^2 \right\} \quad (\text{C.32})$$

Quant à la théorie des perturbations stationnaires, elle donne à l'approximation d'ordre 1 le résultat (en rydbergs):

$$E = -2Z^2 + \frac{5}{4}Z \quad (\text{C.32})$$

En utilisant les expressions (C.32) et (C.33), Sakho et al. ont calculé les énergies de l'état fondamental des systèmes Héliumoides :

Annexe D: calcul des Energies totales des états doublement excités $(ns^2)^1S^e$

```
/* [wxMaxima: input start ] */
```

DECLARATION DES PARAMETRES

```
C1:.....;
```

```
C2:.....;
```

```
C3:.....;
```

```
z:.....;
```

```
n=.....;
```

```
l= 0;
```

```
N=.....;
```

```
assume(alpha>0);
```

```
/* [wxMaxima: input end ] */
```

```
/* [wxMaxima: input start ] */
```

```
phi(s,t,u):=(k)^(n+2)*(a+d*s*u^2+e*t+z*alpha*u)*exp(-4*s);
```

```
phi(s,t,u);
```

```
/* [wxMaxima: input end ] */
```

```
/* [wxMaxima: input start ] */
```

```
N(alpha):=integrate(integrate(integrate(phi(s,t,u)*phi(s,t,u)*u*(s^2-t^2),t,0,u),u,0,s),s,0,inf);
```

```
N(alpha);
```

```
/* [wxMaxima: input end ] */
```

```
/* [wxMaxima: input start ] */
```

```
/*dérivée de phi*/
```

```
A(s):='diff(phi(s,t,u),s);
```

```
A(s):=diff(phi(s,t,u),s);
```

```
A(s);
```

```
/*dérivée de phi*/
```

```
B(t):='diff(phi(s,t,u),t);
```

```
B(t):=diff(phi(s,t,u),t);
```

```
B(t);
```

```
/*dérivée de phi*/
```

```
C(u):='diff(phi(s,t,u),u);
```

```
C(u):=diff(phi(s,t,u),u);
```

```
C(u);
```

```
/* [wxMaxima: input end ] */
```

```
/* [wxMaxima: input start ] */
```

```
E[1](alpha):='integrate('integrate('integrate((u*(s^2t^2)*A(s)^2+B(t)^2+C(u)^2),t,0,u),u,0,s),s,0,inf);
```

```

E[1](alpha):=integrate(integrate(integrate((u*(s^2t^2)*A(s)^2+B(t)^2+C(u)^2),t,0,u),u,0,s),s,0
,inf);
E[1](alpha);
/* [wxMaxima: input end ] */
/* [wxMaxima: input start ] */
E[2](alpha):='integrate('integrate('integrate(((4*z*s*u-
s^2+t^2)*phi(s,t,u)^2),t,0,u),u,0,s),s,0,inf);
E[2](alpha):=-
integrate(integrate(integrate(((4*z*s*us^2+t^2)*phi(s,t,u)^2),t,0,u),u,0,s),s,0,inf);
E[2](alpha);
/* [wxMaxima: input end ] */
/* [wxMaxima: input start ] */
E[3](alpha):='integrate('integrate('integrate((2*C(u)*(s*(u^2-t^2)*A(s))+(s^2
u^2)*B(t)),t,0,u),u,0,s),s,0,inf);
E[3](alpha):=integrate(integrate(integrate((2*C(u)*(s*(u^2-t^2)*A(s))+(s^2
u^2)*B(t)),t,0,u),u,0,s),s,0,inf);
E[3](alpha);
/* [wxMaxima: input end ] */
/* [wxMaxima: input start ] */
E(alpha):=(E[1](alpha)+E[2](alpha)+E[3](alpha))/N(alpha);
E(alpha);
/* [wxMaxima: input end ] */
/* [wxMaxima: input start ] */
T(alpha):=diff(E(alpha),alpha);
T(alpha);
solve(T(alpha)=0,alpha);
/* [wxMaxima: input end ] */
/* [wxMaxima: input start ] */
A:%,numer;
/* [wxMaxima: input end ] */
/* [wxMaxima: input start ] */
E(A):=(-z^2)*((1/N^2)+(1/n^2*(1-(A/z))^2))*13.605698;
ev(E(A),numer);
/* [wxMaxima: input end ] */

```

Annexe E: calcul des Energies totales des états doublement excités $(np^2)^1P^0$, $(nd^2)^1G^e$, $(nf^2)^1I^e$

```
/* [wxMaxima: input start ] */
```

DECLARATION DES PARAMETRES

```
C1:.....;
```

```
C2:.....;
```

```
C3:.....;
```

```
z:.....;
```

```
n=.....;
```

```
l=.....;
```

```
N=.....;
```

```
assume(alpha>0);
```

```
/* [wxMaxima: input end ] */
```

```
/* [wxMaxima: input start ] */
```

```
phi(s,t,u):=(sin(beta)^(n+l+2))*(a+d*s*u^2+e*t+z*alpha*u)*exp(-4*s);
```

```
phi(s,t,u);
```

```
/* [wxMaxima: input end ] */
```

```
/* [wxMaxima: input start ] */
```

```
N(alpha):=integrate(integrate(integrate(phi(s,t,u)*phi(s,t,u)*u*(s^2-t^2),t,0,u),u,0,s),s,0,inf);
```

```
N(alpha);
```

```
/* [wxMaxima: input end ] */
```

```
/* [wxMaxima: input start ] */
```

```
/*dérivée de phi*/
```

```
A(s):='diff(phi(s,t,u),s);
```

```
A(s):=diff(phi(s,t,u),s);
```

```
A(s);
```

```
/*dérivée de phi*/
```

```
B(t):='diff(phi(s,t,u),t);
```

```
B(t):=diff(phi(s,t,u),t);
```

```
B(t);
```

```
/*dérivée de phi*/
```

```
C(u):='diff(phi(s,t,u),u);
```

```
C(u):=diff(phi(s,t,u),u);
```

```
C(u);
```

```
/* [wxMaxima: input end ] */
```

```
/* [wxMaxima: input start ] */
```

```
E[1](alpha):='integrate('integrate('integrate((u*(s^2-t^2)*A(s)^2+B(t)^2+C(u)^2),t,0,u),u,0,s),s,0,inf);
```

```

E[1](alpha):=integrate(integrate(integrate((u*(s^2
t^2)*A(s)^2+B(t)^2+C(u)^2),t,0,u),u,0,s),s,0,inf);
E[1](alpha);
/* [wxMaxima: input end ] */
/* [wxMaxima: input start ] */
E[2](alpha):=-
'integrate('integrate('integrate(((4*z*s*us^2+t^2)*phi(s,t,u)^2),t,0,u),u,0,s),s,0,inf);
E[2](alpha):=-integrate(integrate(integrate(((4*z*s*u
s^2+t^2)*phi(s,t,u)^2),t,0,u),u,0,s),s,0,inf);
E[2](alpha);
/* [wxMaxima: input end ] */
/* [wxMaxima: input start ] */
E[3](alpha):='integrate('integrate('integrate((2*C(u)*(s*(u^2-t^2)*A(s))+(s^2-
u^2)*B(t)),t,0,u),u,0,s),s,0,inf);
E[3](alpha):=integrate(integrate(integrate((2*C(u)*(s*(u^2-t^2)*A(s))+(s^2-
u^2)*B(t)),t,0,u),u,0,s),s,0,inf);
E[3](alpha);
/* [wxMaxima: input end ] */
/* [wxMaxima: input start ] */
E(alpha):=(E[1](alpha)+E[2](alpha)+E[3](alpha))/N(alpha);
E(alpha);
/* [wxMaxima: input end ] */
/* [wxMaxima: input start ] */
T(alpha):=diff(E(alpha),alpha);
T(alpha);
solve(T(alpha)=0,alpha);
/* [wxMaxima: input end ] */
/* [wxMaxima: input start ] */
A:%,numer;
/* [wxMaxima: input end ] */
/* [wxMaxima: input start ] */
E(A):=(-z^2)*((1/N^2)+(1/n^2*(1-(A/z))^2))*13.605698;
ev(E(A),numer);
/* [wxMaxima: input end ] */

```

Annexe F: calcul des Energies totales des états doublement excités $2sns^{+1,3}S^e$, $2snp^{+1,3}P^0$, $2pnp^{+1,3}D^e$

```
/* [wxMaxima: input start ] */
```

DECLARATION DES PARAMETRES

```
a:.....;
```

```
d:.....;
```

```
e:.....;
```

```
z:.....;
```

```
n:.....;
```

```
l:.....;
```

```
l':.....;
```

```
N:.....;
```

```
S :.....;
```

```
assume(alpha>0);
```

```
/* [wxMaxima: input end ] */
```

```
/* [wxMaxima: input start ] */
```

```
phi(s,t,u):=(sin(beta)^(n+l+c+2))*(a+d*s*u^2+e*t+z*alpha*u)*exp(-4*s);
```

```
phi(s,t,u);
```

```
/* [wxMaxima: input end ] */
```

```
/* [wxMaxima: input start ] */
```

```
N(alpha):=integrate(integrate(integrate(phi(s,t,u)*phi(s,t,u)*u*(s^2-t^2),t,0,u),u,0,s),s,0,inf);
```

```
N(alpha);
```

```
/* [wxMaxima: input end ] */
```

```
/* [wxMaxima: input start ] */
```

```
/*dérivée de phi*/
```

```
A(s):='diff(phi(s,t,u),s);
```

```
A(s):=diff(phi(s,t,u),s);
```

```
A(s);
```

```
/*dérivée de phi*/
```

```
B(t):='diff(phi(s,t,u),t);
```

```
B(t):=diff(phi(s,t,u),t);
```

```
B(t);
```

```
/*dérivée de phi*/
```

```
C(u):='diff(phi(s,t,u),u);
```

```
C(u):=diff(phi(s,t,u),u);
```

```
C(u);
```

```
/* [wxMaxima: input end ] */
```

```
/* [wxMaxima: input start ] */
```

```

E[1](alpha):='integrate('integrate('integrate((u*(s^2-
t^2)*A(s)^2+B(t)^2+C(u)^2),t,0,u),u,0,s),s,0,inf);
E[1](alpha):=integrate(integrate(integrate((u*(s^2-
t^2)*A(s)^2+B(t)^2+C(u)^2),t,0,u),u,0,s),s,0,inf);
E[1](alpha);
/* [wxMaxima: input end ] */
/* [wxMaxima: input start ] */
E[2](alpha):='-integrate('integrate('integrate(((4*z*s*u-
s^2+t^2)*phi(s,t,u)^2),t,0,u),u,0,s),s,0,inf);
E[2](alpha):=-integrate(integrate(integrate(((4*z*s*u-
s^2+t^2)*phi(s,t,u)^2),t,0,u),u,0,s),s,0,inf);
E[2](alpha);
/* [wxMaxima: input end ] */
/* [wxMaxima: input start ] */
E[3](alpha):='integrate('integrate('integrate((2*C(u)*(s*(u^2-t^2)*A(s))+(s^2-
u^2)*B(t)),t,0,u),u,0,s),s,0,inf);
E[3](alpha):=integrate(integrate(integrate((2*C(u)*(s*(u^2-t^2)*A(s))+(s^2-
u^2)*B(t)),t,0,u),u,0,s),s,0,inf);
E[3](alpha);
/* [wxMaxima: input end ] */
/* [wxMaxima: input start ] */
E(alpha):=(E[1](alpha)+E[2](alpha)+E[3](alpha))/N(alpha);
E(alpha);
/* [wxMaxima: input end ] */
/* [wxMaxima: input start ] */
T(alpha):=diff(E(alpha),alpha);
T(alpha);
solve(T(alpha)=0,alpha);
/* [wxMaxima: input end ] */
/* [wxMaxima: input start ] */
A:%,numer;
/* [wxMaxima: input end ] */
/* [wxMaxima: input start ] */
E(A):=(-z^2)*((1/4)+(1/n^2*(1-(A/z))^2))*13.605698;
ev(E(A),numer);
/* [wxMaxima: input end ] */

```



Energy calculation of $2s^2\ ^1S$, $2p^2\ ^1D$, $3s^2\ ^1S$, $3p^2\ ^1D$, $3d^2\ ^1G$, $4p^2\ ^1D$, $4d^2\ ^1D$, $4f^2\ ^1I$ doubly excited states using a new wave function to four terms for $2 \leq Z \leq 15$



B. Sow^a, M. Sow, Y. Gning, A. Traore, A.S. Ndao, A. Wague

^aUniversity Cheikh Anta Diop, Department of Physics, Atomic Laser Laboratory, Dakar, Senegal

HIGHLIGHTS

- Accurate energy for doubly excited states of He-like systems $2 \leq Z \leq 15$.
- Well-comparable results to theoretical literature values.
- Satisfactory agreements with theoretical calculations.

ARTICLE INFO

Article history:
Received 3 November 2015
Received in revised form
10 January 2016
Accepted 26 January 2016
Available online 28 January 2016

Keywords:

Energy
Screen Constant by Unit Nuclear Charge
wave function correlated
atoms and ions

ABSTRACT

Calculation of the energy levels of atoms and ions with $2 \leq Z \leq 15$ are carried out in this paper using a Hylleraas approximation. The method used is one of Screen Constant by Nuclear Charge Unit to calculate the total energy of two-electron atomic systems in ground and different doubly excited states. Employing a new wave function including correlation, we were able to calculate excited states (n^2) ($n \leq 4$). The comparison of these results with the ones of other methods shows a good agreement.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The variational method initially used by Hylleraas for the determination at the total energy of the ground state of He-like systems. The Hylleraas wave functions are used in various methods of approximate calculations (Hylleraas, 1928, 1930). Thus over the years, tremendous efforts have been made to improve this work, using larger and larger expansions, adding more complicated terms with the net result that the non relativistic ground state energy electrons of Helium is now known, 35 significant digits are (Schwartz, 2006) $E = -2.903724377\dots$ (a.u). Similar results obtained from using increasingly complex wave functions containing a great number of terms in the expansion of the wave function, seeking a greater precision of the resulting energy: 230-terms (Freund et al., 1984), 246-terms (Frankowski and Pekeris, 1966a, 1966b) 308-terms (Thakkar and Koga, 1994), 616-terms (Drake, 1988) and 1078 words (Accad et al., 1975) expansions have

all been reported, a recent one is from Korobov (2002) which indicates a result in 25 significant figures using 5200 functions; while Goldman (1998) work 8066 staff functions. Schwartz used 10,257 terms).

Calculations based on developments including logarithmic terms include those of Frankowski and Pekeris (1966a, 1966b) up to the latest due to Forrey (2004).

In this present work, we have proposed within framework a method of approximate calculation based on the determination of the Screen Constant by Unit Nuclear Charge denoted β and whose significance will be listed below and then the value of the energy deduced according to the formulas (19) and (22) (Sakha, 2014). The calculation of the intrinsic value

$$E(\alpha) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle_{(\alpha)} \quad (1)$$

is derives from:

$$E(\alpha) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle_{(\alpha)} = \frac{\langle \Psi(\alpha) | H | \Psi(\alpha) \rangle}{\langle \Psi(\alpha) | \Psi(\alpha) \rangle} \quad (2)$$

In this equation, H is the Hamiltonian defined:

^a Corresponding author.
E-mail address: boubacar.lay@ucad.edu.sn (B. Sow).

$$H = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (\text{a.u.}) \quad (3)$$

Δ_1 is the Laplacian with reference to the coordinates of the vector radius r_1 which detect the position of the electron 1. Δ_2 Laplacian defines the coordinates of the vector radius r_2 which detect the position of the electron 2 and $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ inter-electronic distance, Z is the nuclear charge and $\frac{1}{r_{12}}$ is considered as a perturbation in the Hamiltonian perturbation corresponding to electron correlation term (repulsive Coulomb energy between the two electrons).

The existence of this term makes impossible to solve exact the fundamental equation of quantum mechanics (Schrödinger equation):

$$H\psi(r_1, r_2) = E\psi(r_1, r_2) \quad (4)$$

In this equation, $\psi(r_1, r_2)$ is the wave function of the quantum state of the system (core-electrons) and E is the total energy of the same quantum state. The exact solution of the last equation is impossible because of the correlation term involved in the expression of total Hamiltonian. Hence it is necessary to implement a method of approximate calculation using a correlated wave function, which is given by:

$$\Psi(r_1, r_2, \alpha) = \kappa P(r_1, r_2, \alpha) e^{-4\alpha(r_1+r_2)} \quad (5a)$$

with

$$P(r_1, r_2, \alpha) = c_1 + c_2(r_1 + r_2)(r_{12})^2 + c_3(r_1 - r_2) + Z\alpha r_{12} \quad (5b)$$

$$\Psi(r_1, r_2, \alpha) = \kappa \left[c_1 + c_2(r_1 + r_2)(r_{12})^2 + c_3(r_1 - r_2) + Z\alpha r_{12} \right] \times e^{-4\alpha(r_1+r_2)} \quad (6)$$

K, C_1, C_2, C_3 are fixed parameters for the ground state and in the excited state and the Screening Constant α reflecting the effect exerted by the charges of the electrons on the nuclear charge. Z the nuclear charge

The normalization constant.

$$N = \iint dr_1^3 dr_2^3 |\Psi(r_1, r_2, \alpha)|^2 \quad (7a)$$

To facilitate the integration of the equation, one transforms the polar into elliptical coordinates and asked:

$s = (r_1 + r_2)$; $t = (r_1 - r_2)$; $u = r_{12}$ (Hylleraas, 1929). Based on these variable changes, the elementary volume element

$$d\tau = dr_1^3 dr_2^3 \quad (8a)$$

is written:

$$d\tau = 2\pi^2 (s^2 - t^2) u \, ds \, dt \, du \quad (8b)$$

The normalization constant and correlated wave function it reduces to the simple form:

$$N = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt (s^2 - t^2) \times \Psi^2 \quad (7b)$$

and

$$\Psi(s, t, u) = \kappa \cdot (c_1 + c_2 s u^2 + c_3 t + Z u \alpha) e^{-4s} \quad (5c)$$

The average value $H(\alpha)$ is then calculated from (2) and minimizes the parameter a value relative to either mathematically (Sakho et al., 2006):

$$\frac{d(H(\alpha))}{d\alpha} = 0 \quad (9)$$

The minimum value thus obtained gives an approximation of

Table 1

Energies of the ground state in the atoms and charged ions $2 \leq Z \leq 10$ by the method of Screen Constant by Unit of Nuclear Charge. All energies are given in a.u.; (1 a.u. = 27.211396 eV).

Z	C_2	C_3	α	E
2	3.373	1.510	0.6556	-2.9037
3	3.099	1.703	0.6437	-7.2760
4	2.500	1.705	0.6366	-13.6562
5	2.400	1.899	0.6212	-22.0869
6	2.600	2.300	0.6291	-32.4232
7	2.100	2.300	0.6252	-44.8190
8	2.100	2.600	0.6306	-59.1540
9	2.100	2.900	0.6329	-75.5041
10	1.600	2.900	0.6280	-93.9171

the energy provided by Eq. (1).

The energy (in Rydberg) then written as follow (Sakho et al., 2006):

$$E(1s^2; ^1S_e) = -Z^2 \text{Ryd} - Z^2 \text{Ryd} + \sum_{p=1}^q \epsilon_p(Z). Z^2 \text{Ryd} \quad (10)$$

Moreover, the energy of the ground state of a two-electron atomic system is given by the formula:

$$E(1s^2; ^1S_e) = E^{(1)}(1s; ^1S_e) + E^{(2)}(1s; ^1S_e) \quad (11)$$

Taking from scoring spectroscopic the notions of internal and external electrons, we introduce the concepts of internal and external interaction channels to build our model of interaction of the constituent particles of the atomic two-electron systems. These interaction channels are of three types: an internal interaction channel and two channels of external interaction.

The internal interaction between the nucleus-internal electron realized arbitrarily electron 1; The first external channel interaction takes account of Coulomb attractive external electron-nucleus interaction noted realized by electron 2; The second external interaction channel takes into account the internal electron repulsive Coulomb interaction between 1 and the outer electron 2.

In the internal interaction channel, the energy of the hydrogen-system is given by the well known relationship:

$$E^{(1)}(1s; ^1S_e) = -Z^2 \text{Ryd} \quad (12)$$

The total energy in the external interaction channel is written to the ground state:

$$E^{(2)}(1s; ^1S_e) = -Z^2 \text{Ryd} + \sum_{p=1}^q \epsilon_p(Z). Z^2 \text{Ryd} \quad (13a)$$

This means:

$$E^{(2)}(1s; ^1S_e) = -Z^2 \left(1 - \sum_{p=1}^q \epsilon_p(Z) \right) \text{Ryd} \quad (13b)$$

$$\text{Let: } Z^{*2} = Z^2 \left(1 - \sum_{p=1}^q \epsilon_p(Z) \right) \quad (14)$$

As it is well-known $(1 - \sum_{p=1}^q \epsilon_p(Z)) > 0$ then (13b) can be written:

$$E^{(2)}(1s; ^1S_e) = -Z^{*2} \text{Ryd} \quad (15)$$

Written in this form, expression (15) expresses the energy of a hydrogen-like system effective charge Z^* data defined by the relation (14). Let us then:

Table 2

Energy doubly excited states of $2s^2\ ^1S$, $2p^2\ ^1D$, $3s^2\ ^1S$, $3p^2\ ^1D$, $3d^2\ ^1G$, $4p^2\ ^1D$, $4d^2\ ^1D$, $4f^2\ ^1I$ He atom and He-like ions with $2 \leq Z \leq 15$ by the method of Screening Constant per Unit of Nuclear Charge. All energies are given in a.u.; (1 a.u.=2 Ryd=27.211396 eV).

Z	States														
	$2s^2\ ^1S$			$2p^2\ ^1D$			$3s^2\ ^1S$			$3p^2\ ^1D$			$3d^2\ ^1G$		
	C_2	α	E	C_2	α	E	C_2	α	E	C_2	α	E	C_2	α	E
2	11.730	0.506385	-21.193882	13.200	0.691608	-19.428554	14.300	0.458191	-9.640653	16.500	0.591673	-9.045347	11.420	0.662835	-8.749988
3	11.363	0.506743	-51.757192	12.354	0.726629	-48.192109	14.300	0.444189	-23.480661	16.500	0.556072	-22.635018	10.800	0.662962	-21.862457
4	11.046	0.507078	-95.021875	11.754	0.725631	-90.891122	14.300	0.444918	-43.294249	16.500	0.547654	-42.205918	10.300	0.659210	-41.060297
5	10.791	0.5063557	-153.720027	11.210	0.727013	-147.140239	14.300	0.452172	-69.060608	16.500	0.550915	67.717607	9.850	0.660328	-66.263900
6	10.577	0.506747	-225.092050	10.760	0.725587	-217.076974	14.300	0.463287	-100.765591	16.500	0.560778	-99.147940	9.520	0.656614	-97.585760
7	10.427	0.506576	-310.089311	10.343	0.726821	-300.525278	14.300	0.477188	-138.395749	16.500	0.575160	-136.478092	9.220	0.657142	-134.895713
8	10.335	0.506778	-408.675609	9.724	0.747117	-396.620754	14.300	0.493409	-181.936762	16.500	0.593114	-179.688880	8.950	0.660356	-178.189846
9	10.325	0.506759	-520.877578	9.704	0.726644	-508.337479	14.300	0.511762	-231.372725	16.500	0.614211	-228.759320	8.750	0.662512	-227.538209
10	10.420	0.506746	-646.685144	9.459	0.726812	632.637745	14.300	0.532213	-286.685642	16.500	0.638303	-283.665749	8.680	0.660143	-283.048280
11	10.420	0.513799	-785.594373	9.257	0.727495	-770.505479	14.300	0.554823	-347.854945	16.500	0.665408	-344.381054	8.640	0.660853	-344.523399
12	10.420	0.523507	-937.806368	9.142	0.726802	-922.075083	14.300	0.579723	-414.856944	16.500	0.695667	-410.873851	8.700	0.661074	-412.057970
13	10.420	0.535640	-1103.286907	9.091	0.726699	-1087.210603	14.300	0.607107	-487.664184	16.500	0.729318	-483.107528	8.900	0.660879	-485.653708
14	10.420	0.550087	-1281.997387	9.091	0.728340	-1265.795750	14.300	0.637223	-566.244643	16.500	0.766695	561.039048	8.900	0.674023	-564.759913
15	10.420	0.566821	-1473.898331	9.091	0.733556	-1457.617273	14.300	0.670386	-650.560739	16.500	0.808226	-644.617455	8.900	0.690961	649.669921
Z	States														
	$4p^2\ ^1D$			$4d^2\ ^1G$			$4f^2\ ^1I$								
	C_2	α	E	C_2	α	E	C_2	α	E	C_2	α	E	C_2	α	E
2	20.500	0.485580	-5.351688	14.500	0.585173	-5.103611	14.950	0.619768	-5.021385	-	-	-	-	-	-
3	20.500	0.515827	-12.900848	14.500	0.535232	-12.819185	14.500	0.628874	-12.434107	-	-	-	-	-	-
4	20.500	0.542756	-23.769608	14.500	0.519372	-23.907567	14.200	0.627242	-23.278918	-	-	-	-	-	-
5	20.500	0.569439	-37.951277	14.500	0.517996	-38.341162	14.200	0.607415	-37.666353	-	-	-	-	-	-
6	20.500	0.597035	-55.436442	14.500	0.524678	-56.105770	14.200	0.602135	-55.389594	-	-	-	-	-	-
7	20.500	0.626170	-76.213759	14.500	0.536773	-77.189628	14.200	0.606023	-76.432500	-	-	-	-	-	-
8	20.500	0.657300	-100.269937	14.500	0.553070	-101.580785	14.200	0.616510	-100.780730	-	-	-	-	-	-
9	20.500	0.690823	-127.589482	14.500	0.573017	-129.266070	14.200	0.632299	-128.4194321	-	-	-	-	-	-
10	20.500	0.727137	-158.154310	14.500	0.596411	-160.230452	14.200	0.652751	-159.332117	-	-	-	-	-	-
11	20.500	0.766671	-191.94324	14.500	0.623271	-194.456464	14.200	0.677619	-193.499844	-	-	-	-	-	-
12	20.500	0.809905	-228.931363	14.500	0.653767	-231.923569	14.200	0.706913	-230.900428	-	-	-	-	-	-
13	20.500	0.857393	-269.089152	14.500	0.688206	-272.607390	14.200	0.740845	-271.507545	-	-	-	-	-	-
14	20.500	0.909786	-312.381448	14.500	0.727020	-316.478736	14.200	0.779803	-315.289607	-	-	-	-	-	-
15	20.500	0.967861	-358.766030	14.500	0.770779	-363.502330	14.200	0.824353	-362.208310	-	-	-	-	-	-

28

B. Sow et al. / Radiation Physics and Chemistry 123 (2016) 25–30

$$\left[1 - \beta(1s^2; ^1S_g; Z)\right]^2 = \left(1 - \sum_{p=1}^q \varepsilon_p(Z)\right) \quad (16)$$

In this expression, $\beta(1s^2; ^1S_g; Z)$ is a parameter that takes into account all the effects of electron correlation. Its physical meaning is specified below. Considering the relations (14) and (16), we get:

$$Z^*2 = Z^2 \left[1 - \beta(1s^2; ^1S_g; Z)\right]^2$$

Whether: $Z^* = Z \left[1 - \beta(1s^2; ^1S_g; Z)\right]$ (17)

The result (17) gives the expression of the effective nuclear charge Z^* to the ground state. This result is generalized to the case of doubly excited states $(Nl, n'l'; ^{2s+1}L_\pi)$ as follows:

$$Z^* = Z \left[1 - \beta(Nl, n'l'; ^{2s+1}L_\pi; Z)\right] \quad (18)$$

By wearing this result in expression (15) of the total energy in the channel external interaction, we obtain:

$$E^{(2)}(Nl, n'l'; ^{2s+1}L_\pi) = - \frac{Z^2 \left[1 - \beta(Nl, n'l'; ^{2s+1}L_\pi; Z)\right]^2}{n^2} \text{Ryd} \quad (19)$$

This relationship is then used to specify the physical meaning of the parameter by comparing the total energy of hydrogen-ion system-that provides the electron orbitals Atomic of the Slater theory (Slater, 1930):

$$E = - \frac{(Z - \sigma)^2}{(n^*)^2} \text{Ryd} \quad (20)$$

Comparing expressions (19) and (20) we see that:

$$Z^2 \left[1 - \beta(Nl, n'l'; ^{2s+1}L_\pi)\right]^2 = (Z - \sigma)^2 = Z^2 \left(1 - \frac{\sigma}{Z}\right)^2$$

Whether: $\beta(Nl, n'l'; ^{2s+1}L_\pi) = \frac{\sigma}{Z}$ (21)

$(Nl, n'l', ^{2s+1}L_\pi, Z)$ in He-like systems is (Sakho, 2014):

$$E(Nl, n'l', ^{2s+1}L_\pi) = -Z^2 \left(\frac{1}{N^2} + \frac{1}{n^2} \left[1 - \beta(Nl, n'l', ^{2s+1}L_\pi, Z)\right]^2 \right) \text{Ryd}. \quad (22)$$

In this equation, the main quantum numbers N and n and the orbital and l and l' are set respectively to the internal and external electron-electron, with the condition: $n=N, N+1, N+2, \dots, s$ respectively and L is the total spin and total angular momentum of the atomic system of the two π electrons and the parity of the considered quantum state (Sakho, 2014).

2. Results

We present in Tables 1 and 2 the results of our energy calculations for the ground state and singlet doubly excited states. By fixing: $K = \frac{\sqrt{2}}{2}$ and $C_1 = \frac{1}{2}$ and varying the parameters and we calculate the constants α and screen to deduce the value of the energy of the formula (19) for $2 \leq Z \leq 10$.

For the energies of singlet doubly excited states, we posed K^{n+l+2} with n principal quantum number and l orbital quantum number, and in those states and we have set C_3 the value K remains unchanged.

To calculate the energies in the doubly excited states, we used:

$2s^2\ ^1S$: $C_3=2.948$, $2p^2\ ^1D$: $C_3=2.948$

$3s^2\ ^1S$: $C_3=1.248$ and $C_2=14.300$

$3p^2\ ^1D$: $C_3=2.948$ and $C_2=16.500$

$3d^2\ ^1G$: $C_3=1.948$, $4p^2\ ^1D$: $C_3=2.948$ and

$C_2=20.500$,

$4d^2\ ^1G$: $C_3=2.948$ and $C_2=14.500$ $4f^2\ ^1I$: $C_3=0.948$

We have calculated the Screen Constants α then we derived the value of the energy of the formula (22).

3. Discussion

Knowing that if σ_i denotes the Screen Constant and Z the nuclear charge, the physical meaning of the parameter $\beta(Nl, n'l'; 2s+1L_x; Z)$ according to the equivalence relation (21) is then clear: it is the Screen Constants per Unit of Nuclear Charge. It is this definition that derives the name of the new method of approximate calculation of the energies of atomic systems with two electrons called: method of Screen Constant Nuclear load Unit.

The expression for the total energy of doubly excited states

To calculate the ground state energies, we got excellent agreement between our values and those of Sakho (2007), Drake (1988), Pekeris (1962), Patil (1999) and Roy and Talukdar (1999).

For also doubly excited states we see excellent agreement between our values and those of Ray and Mukherjee (1991), Biaye et al. (2005), Sakho (2007), Fukuda et al. (1987), Koyama et al. (1986) and Sinanoglu and Herrick (1975).

Table 3

Comparison of our results on the calculation of the energies of the ground states of He-like systems ($2 \leq Z \leq 10$) with the theoretical results of other authors. All energies are given in a.u.; (1 a.u.=2 Ryd=27.211396 eV).

Z	E^p	E^a	E^b	E^c	E^d	E^e
2	-2.9037	-2.903 6	-2.903 9	-2.901 7	-2.945 3	-2.889 2
3	-7.2760	-7.279 7	-7.280 7	-7.276 7	-7.320 3	-7.266 2
4	-13.6562	-13.656 0	-13.657 5	-13.651 7	-13.695 3	-13.642 1
5	-22.0869	-22.031 9	-22.034 5	-22.026 6	-22.070 3	-22.017 9
6	-32.4232	-32.407 7	-32.411 4	-32.401 5	-32.445 3	-32.393 0
7	-44.8190	-44.784 1	-44.788 9	-44.776 4	-44.820 3	-44.768 4
8	-59.1540	-59.159 0	-59.167 1	-59.151 4	-59.195 3	-59.143 6
9	-75.5041	-75.534 2	-75.545 2	-75.526 4	-75.570 3	-75.519 8
10	-93.9171	-93.960 6	-93.923 9	-93.901 3	-93.945 3	-93.893 7

^p présent results.

^a Sakho (2007).

^b Drake (1988).

^c Pekeris (1962).

^d Patil (1999).

^e Roy and Talukdar (1999).

Table 4

Comparison of our results to the calculation of the energies of doubly excited states $2s^2 \ ^1S$, $2p^2 \ ^1D$, $3s^2 \ ^1S$, $3p^2 \ ^1D$, $3d^2 \ ^1G$, $4p^2 \ ^1D$, $4d^2 \ ^1D$, $4f^2 \ ^1I$ He atom and He-like ions with $2 \leq Z \leq 7$ with the theoretical results of other authors. All energies are given in a.u.; (1 a.u.=2 Ryd=27.211396 eV).

Z	$2s^2 \ ^1S$				$2p^2 \ ^1D$				Other theoretical results	$3s^2 \ ^1S$				
	Present results	Ray and al (1991)	Biaye and al (2005)	Sakho (2007)	Present results	Ray and al (1991)	Biaye and al (2005)	Sakho (2007)		Present results	Ray and al (1991)	Biaye and al (2005)	Sakho (2007)	
2	-21.193882	-20.367729	-20.772742	-21.19000	-19.428554	-18.688786	-19.185957	-19.12000	-19.241053 ^a	-9.640653	-9.583853	-9.261874	-9.72046	-9.815025 ^b
3	-51.757192	-50.332919	-51.115662	-51.75678	-48.192109	-47.421299	-48.395497	-48.19030	-48.19030	-23.480661	-22.838524	-23.410986	-23.64633	-23.64633
4	-95.921875	-93.906527	-96.455947	-95.92926	-90.891122	-89.743183	-91.152274	-91.95077	-91.95077	-43.294249	-42.256576	-44.112955	-42.85635	-42.85635
5	-153.720027	-151.07767	-156.100725	-153.70744	-147.140239	-145.654439	-147.487388	-147.14799	-147.14799	-69.060608	-67.859779	-71.381625	-69.21212	-69.21212
6	-225.092050	-227.230776	-225.09131	-217.076974	-217.413461	-217.03538	-217.03538	-217.03538	-217.03538	-100.765591	-98.765591	-105.226912	-101.1363	-101.1363
7	-310.089311	-312.137931	-310.08089	-300.525278	-300.93652	-300.52847	-300.52847	-300.52847	-300.52847	-138.395749	-138.395749	-145.650725	-139.10812	-139.10812

Z	$3p^2 \ ^1D$				Other theoretical results	$3d^2 \ ^1G$				
	Present results	Ray and al (1991)	Biaye and al (2005)	Sakho (2007)		Present results	Ray and al (1991)	Biaye and al (2005)	Sakho (2007)	
2	-9.045347	-8.944385	-8.669772	-9.22035	-9.673526 ^a	-8.749988	-8.489955	-8.584179	-8.75682	-8.351052 ^c
3	-22.635018	-22.117422	-21.808647	-22.72704	-22.72704	-21.862457	-21.154139	-21.54976	-22.06652	-22.06652
4	-42.205918	-41.451119	-41.035917	-42.29571	-42.29571	-41.060297	-39.840205	-40.49834	-41.36778	-41.36778
5	-67.717607	-66.172672	-66.379054	-67.71436	-67.71436	-66.263900	-64.564479	-65.457328	-66.25318	-66.25318
6	-99.147940	-97.849785	-99.30632	-99.30632	-99.30632	-97.585760	-96.440669	-96.440669	-97.51259	-97.51259
7	-136.478092	-136.478092	-135.455285	-136.94526	-136.94526	-134.895713	-133.456129	-133.456129	-134.81897	-134.81897

Z	$4p^2 \ ^1D$				Other theoretical results	$4d^2 \ ^1G$				$4f^2 \ ^1I$			
	Present results	Ray and al (1991)	Biaye and al (2005)	Sakho (2007)		Present results	Ray and al (1991)	Biaye and al (2005)	Sakho (2007)	Present results	Biaye and al (2005)	Sakho (2007)	Other theoretical results
2	-5.351688	-5.428673	-4.894008	-5.33471	-5.697941 ^a	-5.103611	-5.311664	-4.893937	-5.10804	-5.021385	-4.886681	-4.93688	-4.637258 ^d
3	-12.900848	-12.710443	-12.23674	-12.18313	-12.18313	-12.819185	-12.517242	-12.236476	-12.05554	-12.434107	-12.216097	-11.92246	-11.92246
4	-23.769608	-23.603165	-22.941568	-24.19182	-24.19182	-23.907567	-23.331051	-22.940963	-23.70679	-23.278918	-22.898477	-23.28156	-23.28156
5	-37.951277	-37.900032	-37.025502	-38.63102	-38.63102	-38.341162	-37.554447	-37.024296	-38.07193	-37.666353	-36.949751	-37.52199	-37.52199
6	-55.436442	-55.436442	-54.498795	-56.52229	-56.52229	-56.105770	-54.496798	-55.83850	-55.83850	-55.389594	-54.379617	-55.163 85	-55.163 85
7	-76.213759	-76.213759	-75.368116	-77.81499	-77.81499	-77.189628	-75.365158	-77.00649	-77.00649	-76.432500	-75.194344	-76.20713	-76.20713

^aFukuda et al. (1987).

^bKoyama et al. (1986).

^cSinanoglu and Herrick (1975).

^dLi, 1990.

For calculations of the energies of singlet doubly excited states $2s^2\ ^1S$, $2p^2\ ^1D$, $3s^2\ ^1S$, $3p^2\ ^1D$, $3d^2\ ^1G$, $4p^2\ ^1D$, $4d^2\ ^1D$, $4f^2\ ^1I$. We used for the first time in our knowledge on the basis of the method of Hylleraas, a wave function called correlated to calculate these energies. So far, none of the methods allows direct calculation of total energies of the atomic two-electron systems as well as in the ground state excited states. The semi-empirical theory of Atomic orbitals of Slater (1930) shows that the calculation of the energies of the ground state of atomic systems is therefore not applicable to excited states. The method of Screen Constant by Unit Nuclear Charge presented in this work provides solutions to these problems. Now, through this method, the direct and simple calculation of total energies of He atom and He-like ions is possible as well to the ground state as to excited states (nl^2) with $n \leq 4$ can help in deciphering of multiply charged ions spectra including those of He-like systems for $2 \leq Z \leq 15$ Tables 3 and 4.

References

- Accad, Y., Pekeris, C.L., Schiff, B., 1975. Phys. Rev. A 11, 1479.
- Biaye, M., Konte, A., Faye, B.A.N., Wague, A., 2005. The Singlet Doubly Excited (nl^2) States of Helium-Like Systems. Phys. Scr. 71, 39.
- Drake, G.W.F., 1988. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 31, 7.
- Drake, G.W., 1988. Can. J. Phys. 66, 586.
- Freund, D.E., Huxtable, B.D., Morgan III, John D., 1984. Phys. Rev. A 29, 980.
- Frankowski, K., Pekeris, C.F., 1966a. Phys. Rev. 146, 46.
- Frankowski, K., Pekeris, C.F., 1966b. Phys. Rev. 150, 366. E.
- Forrey, R.C., 2004. Phys. Rev. A 69, 022504.
- Fukuda, H., Koyama, N., Matsuzawa, M., 1987. J. Phys. B 20, 2959.
- Goldman, S.P., 1998. Phys. Rev. A 57, R677.
- Hylleraas, E.A., 1928. Zeits. f. Phys. 48, 469.
- Hylleraas, E.A., 1930. Zeits. f. Phys. 65, 209.
- Hylleraas, E.A., 1929. Zeits. f. Phys. 54, 347.
- Ho, Y.K., 1989. Z. Phys. D 11, 277.
- Korobov, V.I., 2002. Phys. Rev. A 66, 024501.
- Koyama, N., Fukuda, H., Motoyama, T., Matsuzawa, M., 1986. J. Phys. B 19, L331.
- Pekeris, L.C., 1962. Phys. Rev. 126, 1470.
- Patil, S.H., 1999. "Wave functions for two- and three-electron atoms and isoelectronic ions". Eur. Phys. J. D 6, 171.
- Ray, D., Mukherjee, P.K., 1991. J. Phys. B 24, 1241.
- Roy, U., Talukdar, B., 1999. Electron Correlation for Helium-like Atoms. Phys. Scr. 59, 133.
- Sakho, I., Ndao, A.S., Biaye, M., Wague, A., 2006. Calculation of the groundstate energy, the first ionization energy and the radial expectation value for Helium-like atoms". Phys. Scr. 74, 180.
- Sakho, I., 2007. Nouvelle méthode de calcul des énergies de l'état fondamental et des états excités (nl , nl' ; $^{2S+1}L\pi$) des systèmes atomiques à deux électrons par la détermination de la Constante d'Écran par Unité de Charge Nucléaire $\beta(Nl, nl'; 2S+1L\pi; Z)$, Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Université Cheikh Anta Diop de Dakar.
- Sakho, I., 2014. Screening constant by unit nuclear charge calculations of energies and fine structure splitting for Li-like ions. Chin. J. Phys. 52 (5).
- Sinanoglu, O., Herrick, D.R., 1975. J. Chem. Phys. 62, 886.
- Schwartz, C., 2006. Int. J. Mod. Phys. E 15, 877.
- Slater, C.J., 1930. Phys. Rev. 36, 57.
- Thakkar, A.J., Koga, T., 1994. Phys. Rev. A 50, 854.

American Journal of Modern Physics

2016; 5(5): 146-153

<http://www.sciencepublishinggroup.com/ajmp>

doi: 10.11648/j.ajmp.20160505.15

ISSN: 2326-8867 (Print); ISSN: 2326-8891 (Online)

**SciencePG**

Science Publishing Group

Calculations of $2sns^{+1,3}S^e$, $2snp^{+1,3}P^0$, $2pnp^{+1,3}D^e$ Autoionizing States in Two-Electrons Systems Using a New Wave Function to Four Terms

Boubacar Sow, Youssou Gning, Malick Sow, Alassane Traore, Ahmadou Wagué

Department of Physics, Atoms Laser Laboratory, University Cheikh Anta Diop, Dakar, Senegal

Email address:

boubacar1.sow@ucad.edu.sn (B. Sow), gningyoussou@yahoo.fr (Y. Gning), malickitna@yahoo.fr (M. Sow), traalou07@yahoo.fr (A. Traore), ahmadou.wague@ucad.edu.sn (A. Wagué)

To cite this article:

Boubacar Sow, Youssou Gning, Malick Sow, Alassane Traore, Ahmadou Wagué. Calculations of $2sns^{+1,3}S^e$, $2snp^{+1,3}P^0$, $2pnp^{+1,3}D^e$ Autoionizing States in Two-Electrons Systems Using a New Wave Function to Four Terms. *American Journal of Modern Physics*. Vol. 5, No. 5, 2016, pp. 146-153. doi: 10.11648/j.ajmp.20160505.15

Received: August 1, 2016; **Accepted:** August 15, 2016; **Published:** September 23, 2016

Abstract: In this paper, we calculate energies for $2s3s^{+1,3}S^e$, $2s4s^{+1,3}S^e$, $2snp^{+1,3}P^0$ with $n \leq 6$ and $2p3p^{+1,3}D^e$, $2p4p^{+1,3}D^e$ autoionizing states of helium-like ions. These calculations are investigated using a new wave function correlated to four terms. Total energies calculations are performed between two electrons in He-isoelectronic series up to $Z = 10$, base on the Screening Constant by Unit Nuclear charge method in the framework of a variational procedure. The results obtained are in compliance with recent theoretical calculations.

Keywords: Autoionizing States, Wave Function Correlated, He-Isoelectronic, Screen Constant by Unit Nuclear Charge

1. Introduction

Currently in atomic physics the studies concerning the determination of the characteristics of the doubly excited states such as total energies, the total widths as well as the cross sections of autoionisation are of a great importance. These studies allowed the theorists and the experimenters to highlight the importance of the phenomena of electronic correlation in the doubly excited states of the atomic systems with two electrons. [1-6].

Many efforts were deployed in the last few years in the clarification of several theoretical methods for the description of the atomic systems with two electrons; it is still possible to make other studies in this field in order to test new theoretical methods which can contribute to a better understanding of the phenomena of electronic correlations. Within this framework that a new wave function of four special terms of Hylleraas forms type was developed to describe the atomic systems with two doubly excited He atom and He-like ions with $Z \leq 15$ [7-8].

These kinds of wave functions of special shape are used for the calculation of energy to the ground state and use more terms [9-11]. They allowed also with the use of the

variational method combined with the theory of the interaction of the configurations, to describe in a very satisfactory way some singulets states of the same valence (nl^2 , $nlnl'$ with $n \leq 4$) doubly excited of helium and He atom and He-like ions with [12-15].

This work constitutes a generalization of the studies to several doubly excited singulets and triplets $2sns^{+1,3}S^e$, $2snp^{+1,3}P^0$ and $2pnp^{+1,3}D^e$ states of the same electrons valence by using a new wave function of special forms of hylleraas types to four terms.

2. Theory

The calculation of the energy of the fundamental state was an outstanding contribution for quantum mechanics. A method of calculating energies of the fundamental state of helium and the space part associated with the function of wave was proposed by Hylleraas in 1928. [16]

The Hylleraas method was applied successfully by himself in the calculation of the energy of the fundamental state of He atom and He-like ions. To expand this application to calculate the total energy of atomic systems in the doubly excited states

must seek new wave functions correlated $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ adapted to the description of those states.

The helium atom and its isoelectronic series are atomic systems with two electrons. By neglecting the relativistic effects (variation of the mass of the electrons with speed, interaction spin-spin, spin-orbit coupling) and magnetic effects (had with the electric currents generated by the orbital movements of the electrons), Hamiltonian associated with the two electrons (1) and (2) with He atom and He-like ions is written in the approximation of the infinitely heavy core (what supposes the motionless core):

$$H = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (\text{in a.u.}) \quad (1)$$

This equation can be put in the form:

$$H = H_1 + H_2 + W \quad (2)$$

In the equation (2), H and W respectively indicate the no disturbed Hamiltonian and it is given by the following relations:

$$H_1 + H_2 = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} \quad (3)$$

and

$$W = \frac{1}{r_{12}} \quad (4)$$

In these equations: Z is the nuclear charge

Δ_1 is the Laplacian with reference to the coordinates of the vector radius r_1 which detect the position of the electron 1.

Δ_2 Laplacian defines the coordinates of the vector radius r_2 which detect the position of the electron 2 and $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ inter- electronic distance. Moreover, the Schrödinger equation applied to He-like systems is then written:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (5)$$

The existence of the term of disturbance (4) then makes impossible the exact resolution of the equation (5).

It is thus we used the variational method which is one of the techniques of calculation making it possible to provide approximate solutions to the resolution of the equation of Schrödinger applied to the atomic systems with two electrons. It is for this reason one is brought to implement an approximate method of calculating using a function of wave known as correlated Ψ of four terms which is given by:

$$\Psi(r_1, r_2, \alpha) = k P(r_1, r_2, \alpha) e^{-\alpha(r_1+r_2)} \quad (6)$$

with

$$P(r_1, r_2, \alpha) = c_1 + c_2(r_1 + r_2)(r_{12})^2 + c_3(r_1 - r_2) + \alpha r_{12} \quad (7)$$

and

$$k = \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^{(n+\ell+\ell'+2(-1)^s)} \quad (8)$$

C_1, C_2, C_3 are fixed parameters for the ground state and in the excited state and the Screening Constant α reflecting the effect exerted by the charges of the electrons on the nuclear charge. Z the nuclear charge.

The normalization constant.

$$N = \iiint dr_1^3 dr_2^3 |\Psi(r_1, r_2, \alpha)|^2 \quad (9)$$

To facilitate the integration of the equation, one transforms the polar into elliptical coordinates and asked:

$s = (r_1 + r_2)$; $t = (r_1 - r_2)$; $u = r_{12}$ [17]. Based on these variable changes, the elementary volume element

$$d\tau = dr_1^3 dr_2^3 \quad (10)$$

is written:

$$d\tau = 2\pi^2 (s^2 - t^2) u ds dt du \quad (11)$$

The normalization constant and correlated wave function are reduced to the simple form:

$$N = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt u (s^2 - t^2) \Psi^2 \quad (12)$$

$$\Psi(s, t, u) = \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^{(n+\ell+\ell'+2(-1)^s)} [(c_1 + c_2su^2 + c_3t + \alpha u)e^{-4s}] \quad (13)$$

General expressions of total energies $2s3s^{+1.3}S^e$, $2s4s^{+1.3}S^e$, $2snp^{+1.3}P^0$, $2p3p^{+1.3}D^e$ and $2p4p^{+1.3}D^e$ singlets and triplets excited states of He-like ions.

To pass to the eigenvalues, equation (2) gives for the ground state

$$E(1S_0) = E_1^{(1)} + E_1^{(2)} + W_1 \quad (14)$$

Using the perturbation theory, one finds for the average value of the electron correlation term (2) to the first-order approximation [18].

$$W_1 = \frac{5}{4} Z E_H \quad (15)$$

With

$$E_H = \frac{1}{2} \alpha^2 m_0 c^2 \quad (16)$$

Let us rewrite the result (15) that provides the perturbation theory to the first-order approximation as follows:

$$W_1 = \left(\frac{5}{4Z}\right) Z^2 E_H \quad (17) \quad W_1 = \varepsilon_1 Z^2 E_H \quad (19)$$

Let us then put

$$\varepsilon_1 = \left(\frac{5}{4Z}\right) \quad (18)$$

For convenience of language, we will call ε_1 the perturbation coefficient taking into account the electron correlation to the first approximation. Using (14) and (19), let us write the value of the ground-state energy to the p orders of various approximation as follows:

By use of equation (17), (18) can be written in the form

$$E(1S_0) = E_1^{(1)} + E_1^{(2)} + \varepsilon_1 Z^2 E_H + \varepsilon_2 Z^2 E_H + \varepsilon_3 Z^2 E_H + \varepsilon_4 Z^2 E_H + L + L\varepsilon_p Z^2 E_H \quad (20)$$

That means

$$E(1S_0) = E_1^{(1)} + E_1^{(2)} + (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 + L + L\varepsilon_p + O(\varepsilon_v)) Z^2 E_H \quad (21)$$

To a q -order approximation as elevated as possible, let us write (21) in the form

$$E(1S_0) = E_1^{(1)} + E_1^{(2)} + \left(\sum_{p=1}^q \varepsilon_p\right) Z^2 E_H \quad (22)$$

Otherwise, taking into account the fact that,

$$E_1^{(1)} = E_1^{(2)} = -\frac{1}{2} Z^2 \alpha^2 m_0 c^2 \quad (23)$$

equation (22) becomes

$$E(1S_0) = -\frac{1}{2} Z^2 \alpha^2 m_0 c^2 - \frac{1}{2} Z^2 \alpha^2 m_0 c^2 + \left(\sum_{p=1}^q \varepsilon_p\right) Z^2 E_H \quad (24)$$

Using (16), one gets from (23)

$$E(1S_0) = -\frac{1}{2} Z^2 \alpha^2 m_0 c^2 - \frac{1}{2} Z^2 \alpha^2 m_0 c^2 + \left(\sum_{p=1}^q \varepsilon_p\right) \frac{1}{2} Z^2 \alpha^2 m_0 c^2 \quad (25)$$

Let us arrange then (25) as follows

$$E(1S_0) = -\frac{1}{2} Z^2 \alpha^2 m_0 c^2 - \frac{1}{2} Z^2 \alpha^2 m_0 c^2 \left[1 - \left(\sum_{p=1}^q \varepsilon_p\right)\right] \quad (26)$$

$$E(1S_0) = -\frac{1}{2} Z^2 \alpha^2 m_0 c^2 - \frac{1}{2} Z^2 \alpha^2 m_0 c^2 [1 - \beta(1S_0, Z)]^2 \quad (29)$$

$$Z^{*2} = Z^2 [1 - \beta(1S_0, Z)]^2 \quad (30)$$

As expressed, the second term of the right-hand side of equation (26) corresponds to the interaction energy of an electron-hydrogenic atom system of effective charge Z^* defined by

That is to say

$$Z^* = Z [1 - \beta(1S_0, Z)] \quad (31)$$

$$Z^{*2} = Z^2 \left[1 - \left(\sum_{p=1}^q \varepsilon_p\right)\right] \quad (27)$$

As defined by (31), the $\beta(1S_0, Z)$ -parameter plays the role of Screen Constant assumed to depend on the charge number Z and the number of electrons of the considered atomic system (two electrons in the case of helium isoelectronic sequence).

Let us then put

$$[1 - \beta(1S_0, Z)]^2 = \left[1 - \left(\sum_{p=1}^q \varepsilon_p\right)\right] \quad (28)$$

The result (31) gives the expression of the effective nuclear charge Z^* to the ground state. This result is generalized to the case of doubly excited states $(N\ell, n\ell')^{2S+1}L^{\pi}$ as follows:

$$Z^* = Z [1 - \beta(N\ell, n\ell', {}^{2S+1}L^{\pi}; Z)] \quad (32)$$

While using (28), the equations (26) and (27) are written respectively

$$E(1s^2 1S) = -Z^2 R_{yd} - Z^2 [1 - \beta(1S_0, Z)]^2 R_{yd} \quad (33)$$

In equation (33), the second term of the right-hand side gives the first ionization energy. As the lowest-energy

$$E(N\ell, n\ell', 2s+1L^\pi) = -Z^2 \left(\frac{1}{N^2} + \frac{1}{n^2} [1 - \beta(N\ell, n\ell', 2s+1L^\pi, Z)]^2 \right) R_{yd} \quad (34)$$

In this equation, the main quantum numbers N and n and the orbital ℓ and ℓ' are performed respectively to the internal and external electron-electron, with the condition: $n=N, N+1, N+2, \dots, s$ respectively and L is the total spin and total angular momentum of the atomic system of the two π electrons and the parity of the considered quantum state and β is the Screen Constant by Unit Nuclear Charge. [19-22]

3. Results and Discussions

For all calculations, we fixed the value of $C_1 = 0.5$ and this choice has allowed us to have very good results comparable to other results and this will enable us in future to further reduce the terms of the wave function.

envelope ($N = 1$) contains the singly excited states series ($1s, n\ell'$) $2s+1L^\pi$ approaching the first ionization threshold, the total energy of the ($N\ell, n\ell'$) $2s+1L^\pi$ excited states with $n = N, N+1, N+2, \dots$ is expressed as follows:

To calculate the energies, we used

For $2sns^{+1,3}S^e$ state: $C_2 = 4$ and the only parameter C_3 is varied.

For the $2snp^{+1,3}P^0$ and $2pnp^{+1,3}D^e$ states: $C_2 = 8$ and C_3 it is the only parameter which varied can explain through the increasing reduction of terms for the calculation of energy.

Table 1, 2, 3, 4 show the results of targeted energy $2s3s^{+1,3}S^e$, $2s4s^{+1,3}S^e$, $2s2p^{+1}P^0$, $2s2p^{+3}P^0$, $2s4p^{+1}P^0$, $2s2p^{+3}P^0$

$2s5p^{+1,3}P^0$, $2s6p^{+1,3}P^0$, and $2p3p^{+1,3}D^e$, $2p4p^{+1,3}D^e$ respectively. The calculations for each state take into consideration the Screen Constants α and deduce the value of the energy of the formula (34) for $2 \leq Z \leq 10$.

Table 1. Energy doubly excited $2sns^{+1,3}S^e$ states of He-like systems ($Z=2-10$). The energies E are in eV.

Z	$2sns^{+1,3}S^e$			$2s4s^{+1}S^e$			$2s3s^{+3}S^e$			$2s4s^{+3}S^e$		
	C_3	α	-E	C_3	α	-E	C_3	α	-E	C_3	α	-E
2	1.80	0.663459	16.306187	1.50	0.729604	14.978090	0.60	0.743241	15.993410	0.40	0.675160	15.098242
3	2.20	0.682478	38.732255	1.85	0.736960	34.967790	0.70	0.681944	38.736000	0.60	0.879856	34.435178
4	2.65	0.723437	70.652667	2.10	0.705284	63.653537	0.80	0.659242	71.294857	0.70	0.856291	62.826778
5	3.00	0.723104	112.688184	2.50	0.746761	100.418583	0.90	0.651543	113.621289	0.70	0.730257	100.538198
6	3.30	0.712025	164.723696	3.20	0.874885	144.787414	1.10	0.722112	164.562569	0.70	0.648290	146.806156
7	3.60	0.705430	226.567535	3.60	0.886240	198.454455	1.20	0.715839	226.369599	0.70	0.591638	201.591456
8	3.90	0.701023	298.229436	3.90	0.870421	260.915524	1.20	0.659631	299.145471	0.90	0.709733	262.885881
9	4.25	0.707015	379.483459	4.25	0.868153	331.746820	1.20	0.617393	381.742765	1.00	0.735745	333.592929
10	4.55	0.702858	470.812844	4.55	0.855679	411.248041	1.20	0.585029	474.145983	1.00	0.695791	413.756336

Table 2. Energy doubly excited $2snp^{+1}P^0$ states of He-like systems ($Z=2-10$). The energies E are in eV.

Z	$2snp^{+1}P^0$					$2s2p^{+1}P^0$					$2s3p^{+1}P^0$					$2s4p^{+1}P^0$					$2s5p^{+1}P^0$					$2s6p^{+1}P^0$				
	C_3	α	-E	C_3	α	-E	C_3	α	-E	C_3	α	-E	C_3	α	-E	C_3	α	-E	C_3	α	-E	C_3	α	-E	C_3	α	-E			
2	1.51	0.759983	18.894532	1.23	0.957725	15.247958	0.87	0.943334	14.555144	0.60	0.898891	14.265533	0.44	0.964665	14.010807															
3	1.72	0.751725	47.810694	1.42	0.926908	37.109854	1.04	0.965049	34.134165	0.73	0.953702	32.891679	0.52	0.968484	32.172577															
4	1.92	0.755942	90.318773	1.60	0.920405	68.760013	1.18	0.964131	62.260095	0.84	0.974109	59.405742	0.59	0.970758	57.890843															
5	2.10	0.759537	146.474359	1.80	0.942207	109.927495	1.31	0.968935	98.853450	0.93	0.977237	93.842635	0.66	0.989045	91.115754															
6	2.25	0.757718	215.925692	2.00	0.967647	160.735552	1.42	0.967884	143.984149	0.98	0.946715	136.348414	0.71	0.983270	131.963011															
7	2.40	0.762678	299.123270	2.10	0.945497	222.085794	1.51	0.962342	197.668084	1.08	0.983581	186.369354	0.76	0.989981	180.320941															
8	2.50	0.755721	396.187122	2.25	0.956707	292.685734	1.60	0.965728	259.767605	1.14	0.985718	244.467181	0.79	0.978708	236.322810															
9	2.60	0.754630	506.673703	2.40	0.971378	372.960541	1.67	0.963922	330.430131	1.18	0.978716	310.5314170	0.82	0.977830	299.837474															
10	2.70	0.757748	630.596387	2.50	0.970357	463.401665	1.73	0.963311	409.584014	1.22	0.979879	384.4221941	0.86	0.996218	370.780985															

Table 3. Energy doubly excited $2snp^{+3}P^0$ states of He-like systems ($Z=2-10$). The energies E are in eV.

$2snp^{+3}P^0$															
Z	$2s2p^{+3}P^0$			$2s3p^{+3}P^0$			$2s4p^{+3}P^0$			$2s5p^{+3}P^0$			$2s6p^{+3}P^0$		
	C_3	α	-E												
2	3.44	0.556000	20.698117	3.30	0.784191	15.840338	2.75	0.834244	14.761311	2.20	0.893662	14.271819	1.69	0.949670	14.0226310
3	3.70	0.543556	51.137396	3.80	0.815060	37.829813	3.10	0.810237	34.690325	2.55	0.889757	33.036335	2.00	0.959599	32.186251
4	3.94	0.540040	95.142319	4.10	0.780880	70.088583	3.45	0.811769	63.066491	2.85	0.881215	59.716388	2.30	0.977198	57.876108
5	4.15	0.536875	152.790219	4.40	0.767597	112.115835	3.80	0.822573	99.875075	3.15	0.886487	94.244479	2.50	0.952296	91.227674
6	4.35	0.537093	223.961163	4.70	0.764260	163.892673	4.10	0.823648	145.236241	3.40	0.881699	136.708420	2.73	0.955958	132.066805
7	4.52	0.535400	308.818867	4.95	0.755740	225.613874	4.37	0.822325	199.122492	3.65	0.883812	187.028142	2.90	0.943668	180.532109
8	4.69	0.536837	407.146390	5.25	0.761597	296.898194	4.62	0.820815	261.519105	3.90	0.889846	245.204202	3.12	0.955589	236.445670
9	4.82	0.534572	519.273260	5.50	0.760416	378.148810	4.90	0.828138	332.301581	4.10	0.886850	311.338098	3.30	0.957940	299.958293
10	4.95	0.534659	644.885159	5.70	0.753804	469.384676	5.10	0.822671	411.762286	4.30	0.887265	385.336088	3.40	0.942656	371.146570

Table 4. Energy doubly excited $2pnp^{+1.3}D^e$ states of He-like systems ($Z=2-10$). The energies E are in eV.

$2pnp^{+1.3}D^e$												
Z	$2p3p^{+1.3}D^e$			$2p4p^{+1.3}D^e$			$2p3p^{+3}D^e$			$2p4p^{+3}D^e$		
	C_3	α	-E	C_3	α	-E	C_3	α	-E	C_3	α	-E
2	0.80	0.804488	15.766353	0.50	0.621569	15.221433	2.69	0.794007	15.804405	2.30	0.976316	14.496810
3	0.93	0.811238	37.855101	0.65	0.795727	34.744544	2.98	0.753283	38.243704	2.40	0.803008	34.717296
4	1.10	0.876092	69.175602	0.70	0.756383	63.369428	3.30	0.755577	70.333827	2.80	0.858419	62.815407
5	1.30	0.959764	109.712571	0.90	0.938038	99.066087	3.55	0.744668	112.410046	3.20	0.905450	99.292115
6	1.40	0.952084	160.972715	1.00	0.969346	143.971650	3.80	0.743374	164.223971	3.50	0.914165	144.446344
7	1.50	0.955369	221.905240	1.05	0.953446	197.759513	4.02	0.740257	225.906559	3.70	0.897993	198.332373
8	1.60	0.965728	292.493746	1.10	0.949397	259.963213	4.25	0.743641	297.291657	3.90	0.889846	260.680306
9	1.70	0.981009	372.726899	1.08	0.895339	331.371468	4.45	0.743756	378.564276	4.20	0.909414	331.177628
10	1.75	0.973792	463.307924	1.20	0.964450	409.566509	4.65	0.746303	469.594466	4.20	0.866880	411.073951

Based on the processing of the calculations, energy conversion of 1 a.u. = 2Ry = 27.211385 eV was used. For the calculation of doubly excited states for Helium-like ions, several authors have used different methods. Thus, Ho [3, 23,

31] used the method of complex rotation convoluted with a wave function of Hylleraas type, Dieng [4] used Special Forms of Hylleraas-Type Wave Functions, Ivanov and Safronova [24] performed calculation using double sum method over the complete hydrogen spectrum, Sakho [25] with the Screening Constant by Unit Nuclear Charge method, Lipsky et al. [26], Ray and P. K. Mukherjee [27] with the time independent variation perturbation theory and Kar and Ho [28] the stabilization method, Drake and Dalgarno [29] the hydrogenic wave function for the continuum, Ho and A. Bathia [3] which have used the complex-coordinate rotation method.

In fact, a comparison is made in Table 5 based on the theoretical results from Ho [23], Dieng [4], Ivanov and Safronova [24], Sakho [25], Lipsky et al. [26], Ray and P. K. Mukherjee [27], Kar and Ho [28] for the $2s3s^{+1.3}S^e$, $2s4s^{+1.3}S^e$ states. For these state, best consistency of the results was found and a little discrepancies regard Dieng results.

Table 6 compares results with those from Ivanov and

Safronova [24], Ho [3, 23, 31], Drake and Dalgarno [29], Seminario and Sanders [30], Sakho [16, 32], Lipsky et al. [26], Ray and P. K. Mukherjee [27], Kar and Ho [28] for the $2s2p^{+1}P^0$, $2s3p^{+1}P^0$, $2s4p^{+1}P^0$ states. For these states, we note generally a quite good agreement.

In Table 7, results of $2s2p^{+3}P^0$, $2s3p^{+3}P^0$, $2s4p^{+3}P^0$ states were compared with those of Ho [23, 31], Sakho [25, 32], Drake and Dalgarno [29], Dieng [4], Seminario and Sanders [30], Lipsky et al. [28]. For these states, we note generally a quite good agreement and little discrepancy with Dieng results.

We have also compared in Table 8, results with those from Ho and A. Bathia [3], Dieng [4], Sakho [25], Lipsky et al. [26], Ray and P. K. Mukherjee [27] for the $2p3p^{+1.3}D^e$, $2p4p^{+1.3}D^e$ states. We note good consistency.

In summary, we have calculated the singlet and triplet doubly excited states energies using a new wave function to four terms. We note here generally a satisfactory agreement between the present results and the other available calculations and we find a good agreement.

Table 5. A comparison of the doubly excited $2s3s\ ^+1^3S^e$, $2s4s\ ^+1^3S^e$ states of He-like systems ($Z = 2-10$) with other results. The energies E are in eV.

states	Z									
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
$2s3s\ ^+1^3S^e$	-E ^P	16.306187	38.732255	70.652667	112.688184	164.723696	226.567535	298.229436	379.483459	470.812844
	-E ^a	16.052676	38.519756	70.805384	112.913642	164.846570	226.602808	298.187799	379.596099	470.830431
	-E ^b	15.165734	37.115482	68.976266	110.800839	162.605813	224.396878	296.176160	377.944499	469.702254
	-E ^c	16.063152	38.498395	70.769465	112.870924	164.800583	226.557638	298.141809	379.552556	470.790159
	-E ^d	16.643595	38.414137	70.658117	112.737602					
	-E ^e	16.196223	38.368068	70.350710	112.187143					
	-E ^f					164.845209		298.186166		470.829343
$2s4s\ ^+1^3S^e$	-E ^P	14.978090	34.967790	63.653537	100.418583	144.787414	198.454455	260.915524	331.746820	411.248041
	-E ^f	14.566254	34.362536	62.662376	99.465774	144.772731	198.583244	260.897316	331.706782	411.027969
	-E ^b	13.471787	32.829593	60.852820	97.598041	143.088282	197.333452	260.338149	332.104666	412.634221
	-E ^c	14.816599	34.722271	63.135039	100.052449	145.474511	199.400129	261.829854	332.763125	412.199963
	-E ^d	14.803516	33.661612	61.425971	100.102861					
	-E ^e	15.287362	35.159844	63.542419	100.445426					
$2s3s^3S^e$	-E ^t					145.710436		262.171626		412.645959
	-E ^P	15.993410	38.736000	71.294857	113.621289	164.562569	226.369599	299.145471	381.742765	474.145983
	-E ^f	15.934986	38.414311	70.722389	112.856497	164.813916	226.600087	298.209567	379.653242	470.920228
	-E ^b	16.095664	38.862656	71.581384	114.261149	162.605813	229.512933	302.086355	384.625137	477.129381
	-E ^c	16.367647	39.140856	71.761863	114.219787	166.508641	228.624613	300.571515	382.344449	473.943413
-E ^d	15.219578	39.166559	71.781485	114.225276						
$2s4s^3S^e$	-E ^P	15.098242	34.435178	62.826778	100.538198	146.806156	201.591456	262.885881	333.592929	413.756336
	-E ^f	14.726801	34.653697	63.084153	100.018166	145.455737	199.394144	261.838830	332.768026	412.225271
	-E ^b	13.895917	33.726418	62.270834	99.540911	145.540779	200.272170	263.735914	335.932452	416.862037
	-E ^c	14.941770	34.982955	63.533141	100.592326	146.157790	200.224091	262.796671	333.882877	413.455225
	-E ^d	15.930095	34.082273	62.173822	100.636776					

^P Present work, ^a Ho [23], ^b Dieng [4], ^c Sakho [25], ^d Lipsky [26], ^e Ray [27], ^f Kar [28], ^t Ivanov [24]

Table 6. A comparison of the doubly excited $2s2p\ ^+1P^0$, $2s3p\ ^+1P^0$, $2s4p\ ^+1P^0$ states of He-like systems ($Z = 2-10$) with other results. All energies are given in eV.

states	Z									
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
$2s2p\ ^+1P^0$	-E ^P	18.894532	47.810694	90.318773	146.474359	215.925692	299.123270	396.187122	506.673703	630.596387
	-E ^a	18.861170	47.825661	90.327684	146.403024	216.066103	299.324403	396.181326	506.640138	630.699613
	-E ^c	18.894913	47.772871	90.283874	146.341799	216.095763	299.410255	396.330445	506.856332	630.987918
	-E ^b	18.872191	47.827565	90.345916	146.422617	216.086511	299.345220	396.202551	506.660683	630.720974
	-E ^t	18.844980	47.810694	90.311630	146.385881	216.048143	299.305491	396.161734	506.618233	630.677708
$2s3p\ ^+1P^0$	-E ^P	15.247958	37.109854	68.760013	109.927495	160.735552	222.085794	292.685734	372.960541	463.401665
	-E ^a	15.347221	37.046396	68.525070	109.807462	160.905001	221.820407	292.557763	373.119789	463.503766
	-E ^c	15.303409	37.026531	68.578132	109.951546	161.153712	222.182046	293.036819	373.717759	464.225139
	-E ^d	15.317839	36.913428	68.270671	109.449241					
	-E ^f					160.905736		292.559804		463.505807
$2s4p\ ^+1P^0$	-E ^P	14.555144	34.134165	62.260095	98.853450	143.984149	197.668084	259.767605	330.430131	409.584014
	-E ^a	14.540703								
	-E ^c	14.522852	34.146478	62.273797	98.904676	144.039111	197.677106	259.818521	330.463630	409.612297
	-E ^d	14.527211	34.090328	62.146447	98.651052					
	-E ^f					144.012445		259.751963		409.503044

^P Present work, ^a Ho [31] for $2s2p$ state, ^b Ho [23] for $2s3p$ state, ^c Ho [3] for $2s4p$ state, ^d Sakho [32] for $2s3p$ state, ^e Sakho [24] for $2s2p$ and $2s4p$ states, ^f Lipsky [26], ^t Ray [27], ^g Kar [28], ^h Ivanov [24], ⁱ Drake [29], ^j Semmario [30]

152

Boubacar Sow *et al.*: Calculations of $2sns^{+1,3}S^e$, $2snp^{+1,3}P^o$, $2pnp^{+1,3}D^e$ Autoionizing States in Two-Electrons Systems Using a New Wave Function to Four Terms**Table 7.** A comparison of the doubly excited $2s2p^+3P^o$, $2s3p^+3P^o$, $2s4p^+3P^o$ states of He-like systems ($Z = 2-10$) with other results. All energies are given in eV

states	Z									
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
$2s2p^3P^o$	-E ^p	20.698117	51.137396	95.142319	152.790219	223.961163	308.818867	407.146390	519.273260	644.885159
	-E ^a	20.694130	51.108035	95.121108	152.737293	223.957544	308.782812	407.158812	519.248946	644.890084
	-E ^c	20.784744	51.076606	94.974030	152.477152	223.585972	308.300490	406.620706	518.546620	644.078232
	-E ^b	20.696171	51.109804	95.122876	152.738926	223.959177	308.784309	407.214731	519.250443	644.891309
	-E ^t	20.720661	51.140689	95.157027	152.774981	223.996728	308.822813	407.253915	519.289355	644.889676
$2s3p^3P^o$	-E ^p	15.840338	37.829813	70.088583	112.115835	163.892673	225.613874	296.898194	378.148810	469.384676
	-E ^a	15.756208	38.055503	70.185101	112.141383	163.923832	225.532448	296.967232	378.228224	469.315437
	-E ^b	15.639786	37.778908	69.638936	111.275300	162.754336	224.161617	295.608303	377.239537	469.247677
	-E ^c	15.945580	38.226553	70.333538	112.266826	164.026554	225.612449	298.874886	378.263421	469.335178
	-E ^d	15.873876	38.176280	70.323335	112.310764					
-E ^p	14.761311	34.690325	63.066491	99.875075	145.236241	199.122492	261.519105	332.301581	411.762286	
-E ^a	14.771353									
$2s4p^3P^o$	-E ^b	13.708117	33.264523	61.414127	98.168803	143.532748	197.507757	260.094734	331.294203	411.106516
	-E ^c	14.785578	34.646486	63.010954	99.878979	145.250563	199.125703	261.504402	332.386658	411.772473
	-E ^d	14.754046	34.629494	63.019035	99.274383					

^p Present work, ^a Ho [31], ^a Ho [23] for $2s3p$ state, ^a Ho [3] for $2s4p$ state, ^b Dieng [4], ^c Sakho [32] for $2s3p$ state and ^c Sakho [25] for $2s4p$ state, ^d Lipsky [28], ^e Ray [27], ^f Kar [28], ^g Ivanov [24], ^h Drake [29], ⁱ Seminario [30]

Table 8. A comparison of the doubly excited $2p3p^{+1,3}D^e$, $2p4p^{+1,3}D^e$ states of He-like systems ($Z = 2-10$) with other results. All energies are given in eV.

states	Z									
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
$2p3p^1D^e$	-E ^p	15.766353	37.855101	69.175602	109.712571	160.972715	221.905240	292.493746	372.726899	463.307924
	-E ^a		36.631163	67.882894	108.926902	159.777905	220.443374	290.927393	371.232543	461.360052
	-E ^b	14.913710	36.509663	67.865484	109.033816	160.030974	220.862438	291.530211	372.035049	462.377265
	-E ^c	15.485182	37.385721	69.114741	110.670875	162.053864	223.263429	294.299849	375.162008	465.851021
	-E ^d	15.132719	36.575789	67.756894	108.731894					
	-E ^e	15.888735	37.557169	69.041842	110.369422					
$2p4p^1D^e$	-E ^p	15.221433	34.744544	63.369428	99.066087	143.971650	197.759513	259.963213	331.371468	409.566509
	-E ^b	13.278352	32.357248	59.195913	96.195913	141.035323	194.505733	256.611737	327.355621	406.738598
	-E ^c	14.597547	34.295053	62.496931	99.202368	144.411631	198.124729	260.341114	331.061326	410.285104
-E ^d	14.402121	33.890895	61.866605	98.436218						
-E ^e	15.164911	34.825144	63.006354	99.707997						
$2p3p^3D^e$	-E ^p	15.804405	38.243704	70.335827	112.410046	164.223971	225.906559	297.291657	378.564276	469.594466
	-E ^a	15.885578	38.247460	70.432249	112.441374	164.274947	225.934290	297.419419	378.730498	469.867643
	-E ^b	15.822041	38.203796	70.372148	112.336311	164.098917	225.660899	297.022644	378.184333	469.146057
	-E ^c	15.874305	38.191995	70.352586	112.346014	164.169003	225.820208	297.298799	378.604517	469.737080
	-E ^d	15.869550	38.204963	70.368588	112.362194					
$2p4p^3D^e$	-E ^p	14.496810	34.717296	62.815407	99.292115	144.446344	198.332373	260.680306	331.177628	411.073951
	-E ^b	13.708141	33.264567	61.414168	98.168776	143.532539	197.507189	260.093552	331.292066	411.102982
	-E ^c	14.714556	34.576691	62.954899	99.841564	145.234241	199.13209	261.534064	332.443919	411.850573
	-E ^d	14.402692	33.897889	61.899667	99.802039					

^p Present work.^a Ho and A. Bathia [3]^b Dieng [4]^c Sakho [25].^d Lipsky [26]^e Ray [27]

4. Conclusion

The method of Hylleraas was successfully applied by himself in the calculation of the energy of the ground state of helium and its isoelectronic series.

To expand this application to calculate the total energy of atomic systems in the doubly excited states we used a new wave function correlated with four terms adapted to the description of these conditions and using the method of Screen Constant by Unit Nuclear Charge, which has the advantage of leading to very accurate results as was the case in several approximation methods applied to the treatment of the properties of atomic systems with two electrons. [33-34]

It has been demonstrated the possibilities to use the screening constant by unit nuclear charge method in the study of $2sns^{+1.3}S^e$, $2snp^{+1.3}P^0$ and $2pnp^{+1.3}D^e$ doubly excited states in the helium-like ions in the framework of a variational procedure. Thus, a new correlated wave function is performed and results obtained are shown by the comparison with various available theoretical literature values (See Table 5-8). One can notice that, the merit of the Screening Constant by Unit Nuclear Charge method is to give the possibilities to calculate accurate energies for doubly excited states in two electron systems using a variational procedure.

References

- [1] Madden. R. P. and K. Codling. (1965). *Astrophys. J.* 141, 364.
- [2] Hicks. P. J. and J. Comer. (1975). *J. Phys. B. At. Mol. Phys.* 8, 1866.
- [3] Ho, Y. K. and A. Bathia. (1991). *Phys. Rev. A.* 44, 2895.
- [4] M. Dieng, M. Biaye, Y. Gning, and A. Wague. (2013). *Chinese Journal of Physics* vol. 51, NO. 4.
- [5] M. Dieng, M. Tine, M. Sow, B. Diop, M. Guèye, M. Faye, I. Sakho, M. Biaye, A. Wagué. (2014). *Radiation Physics and Chemistry* 96, 38–43.
- [6] M. SOW. et al., (2014). *Chinese Journal of Physics*, Vol. 52, NO 5, 1459-1470.
- [7] B. Sow et M. Sow, Y. Gning, A. Traoré, A. S. Ndao, A. Wague. (2016). *Radiation Physics and Chemistry* 123, 25–30.
- [8] M. Dieng, I. Sakho, M. Biaye, A. Wagué. (2012.). *Adv. Studies Theor. Phys.*, Vol. 6, no. 27, 1345 – 1354.
- [9] Frankowski, K. and C. F. Pekeris. (1966a). *Phys. Rev.* 146, 46.
- [10] Frankowski, K. and C. F. Pekeris. (1966b). *Phys. Rev.* 150, 366.
- [11] Forrey R. C. (2004). *Phys. Rev. A* 69, 022504.
- [12] Biaye M. (2005). Thèse de Doctorat d'état, Université Cheikh Anta Diop de Dakar.
- [13] M. Biaye, M. Dieng, I. Sakho, A. Konte, A. S. Ndao, and A. Wague.(2009). *Chinese Journal of Physics*. VOL. 47, NO. 2.
- [14] M. Biaye, A. Konte, N. A. B. Faye, A. Wague. (2005). *Phys. Scr.* 71, 39.
- [15] Youssou Gning, Malick Sow, Alassane Traoré, Matabara Dieng, Babacar Diakhate, Mamadi Biaye, Ahmadou Wagué. (2015). *Radiation Physics and Chemistry* 106, 1–6.
- [16] Hylleraas E. A. (1928). *Zeits. f. Physik* 48, 469.
- [17] Hylleraas E. A. (1929). *Zeits. f. Physik* 54, 347.
- [18] Chopolski. E. (1978). *Physique Atomique* (Paris: Mir) chapter 8, p 311.
- [19] Sakho, I. (2014). *Chin. J. Phys.* 52 (5).
- [20] Arun Goyal, Indu Khatri, Malick Sow, Ibrahima Sakho, Sunny Aggarwal, A. K. Singh, Man Mohan. (2016). *Radiation Physics and Chemistry* 125, 50–55.
- [21] M. Faye, B. Diop, M. Gueye, M. Dieng, I. Sakho, A. S. Ndao, M. Biaye, A. Wague. (2013). *Radiation Physics and Chemistry* 85, 1–7.
- [22] B. Diop, M. Faye, M. Sow, M. Dieng, M. Gueye, I. Sakho, M. Biaye, A. Wague. (2013). *Radiation Physics and Chemistry* 86, 1–5.
- [23] Ho, Y. K. (1981). *Phys. Rev. A* 23, 2137.
- [24] Inanov, A. I. and Safronova, U. I. (1993). *Opt. Spectrosc.* 75, 298.
- [25] Sakho, I. (2011). *Euro. Phys. J. D* 61, 267-283.
- [26] Lipsky, L. R. Anania, and M. J. Conneely. (1977). *Atomic Data and Nuclear Data Tables.* 20, 127.
- [27] Ray, D., Mukherjee, P. K. (1991). *J. Phys. B* 24, 1241.
- [28] Kar, S. and Ho, Y. K. (2009). *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 42, 044007.
- [29] Drake G W F and Dalgarno A (1971) *Proc. Roy. Soc. London A* 320, 549.
- [30] Seminario J M and Sanders F C. (1990). *Phys. Rev. A* 42 2562.
- [31] Ho, Y. K. (1986) *Phys. Rev. A*, 23, 2137; *Phys. Scrip.* 34 766.
- [32] Sakho, I., A. Konte, A. S Ndao, M. Biaye, and A. Wague. (2008). *Phys. Scr.* 77, 055303.
- [33] Sakho, I., et al., (2015a). *Rad. Phys. Chem.* 82, 110.
- [34] Sakho, I., et al., (2015b). *Phys. Scr.* 90, 045401.