

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION</b>	1
<b>CHAPITRE I : REVUE DE QUELQUES METHODES THEORIQUES DANS L'ETUDE DES ETATS DOUBLEMENT EXCITES</b>	3
I. 1. Méthode variationnelle	4
I. 2. Méthode des perturbations	6
I. 2. a. Etats non dégénérés	6
I. 2. b. Etats dégénérés	9
I. 3. Formalisme des opérateurs de projection de Feshbach et la méthode de diagonalisation tronquée	11
<b>CHAPITRE II : EXPRESSIONS DES ELEMENTS MATRICIELS DE QUELQUES ETATS SINGULETS DOUBLEMENT EXCITES <math>nlnl'</math> et <math>(nl)^2</math></b>	15
II. 1. Expressions des fonctions d'onde $nlnl'$ et $(nl)^2$	16
II. 2. Expressions littérales des éléments matriciels et de l'énergie totale	17
II. 2. 1. Les éléments matriciels de la constante de normalisation	18
II. 2. 2. Les éléments matriciels de l'opérateur de l'énergie cinétique des deux électrons	23
II. 2. 3. Les éléments matriciels de l'opérateur de l'énergie d'interaction entre le noyau et les deux électrons	24
II. 2. 4. Les éléments matriciels de l'opérateur de l'énergie d'interaction entre les deux électrons	29
<b>CHAPITRE III : ETUDE DES PROGRAMMES DE CALCULS UTILISES ET APPLICATIONS AUX CALCULS DES ENERGIES DE QUELQUES ETATS</b>	30
III. 1. Présentation du PROGRAMME 1	31
III. 2. Présentation du PROGRAMME 2	38
III.3. Discussions sur les programmes	42
III. 4. Applications	43
<b>CONCLUSION</b>	45
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	46

# INTRODUCTION

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

Plusieurs méthodes de calcul ont été utilisées par les théoriciens. Nous pouvons en citer quelques unes : la méthode variationnelle [1-5]; la théorie des perturbations combinées à la méthode variationnelle ; la méthode des opérateurs de projection de Fechbach [6,7] avec ses variantes telles que la méthode de diagonalisation tronquée (TDM) [8-14] et la méthode de stabilisation [15,16] ; la méthode de la rotation complexe utilisée par Ho [17-22], ainsi que par Ho et ses collaborateurs [23-26].

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 meilleur compréhension des phénomènes de corrélations électroniques.

Le présent travail est consacré à la description des états singulets doublement excités  $nlnl'$  et  $(nl)^2$  de l'hélium et des ions héliumoïdes[27].

Cette description utilise des fonctions d'onde de formes spéciales obtenues par la combinaison des fonctions d'onde radiales hydrogéoïdes incomplètes avec les fonctions d'onde de type Hylleraas. Les calculs sont basés sur la méthode variationnelle combinée à la théorie de l'interaction des configurations.

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

Dans le premier chapitre, nous avons choisi d'étudier quelques méthodes théoriques utilisées dans la description des états singulets doublement excités de l'hélium et des ions héliumoïdes en rapport avec les corrélations électroniques.

Dans le deuxième chapitre, nous avons retrouvé les expressions littérales des éléments matriciels utilisées dans la détermination des énergies totales de quelques états singulets doublement excités  $nlnl'$  et  $(nl)^2$  de l'hélium et des ions héliumoïdes.

Enfin, dans le troisième chapitre nous étudions les programmes des calculs que nous avons utilisés pour calculer les énergies totales des états  $2p^2$ ,  $3d^2$  et  $4f^2$  avec des charges nucléaires différentes  $Z \leq 15$ . Nous terminons par une conclusion.

# **CHAPITRE I**

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

### **I. 1. Méthode variationnelle**

La méthode des perturbations stationnaires nécessite la connaissance des valeurs propres et des vecteurs propres associés à l'Hamiltonien non perturbé. Il n'est parfois pas possible de décomposer l'Hamiltonien en une partie principale  $\hat{H}_0$  et une perturbation  $V$ . Il arrive aussi que l'on ne sache pas résoudre le problème correspondant à l'Hamiltonien non perturbé. Dans beaucoup de cas, que ce soit en physique ou en chimie, on s'intéresse à l'énergie de l'état fondamental. La méthode variationnelle, que nous allons présenter maintenant, est alors un outil d'approximation simple et puissant pour résoudre ce genre de problème. Cette méthode est basée sur une propriété mathématique que nous allons maintenant exposer [28].

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

$$\hat{H} | \Phi_i \rangle = E_i | \Phi_i \rangle$$

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  $\hat{H}$  :

$$| \psi \rangle = \sum_i C_i | \Phi_i \rangle \quad (I-1)$$

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

$$\langle H \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle \quad (I-2)$$

Si nous remplaçons  $| \psi \rangle$  par (I-1) nous obtenons :

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle &= \left( \sum_j C_j^* \langle \Phi_j | \right) \left( \sum_i C_i | \Phi_i \rangle \right) = \sum_{i,j} C_j^* C_i \langle \Phi_j | \Phi_i \rangle \\ &= \sum_{i,j} C_j^* C_i \delta_{j,i} = \sum_i |C_i|^2 \end{aligned} \quad (I-3)$$

Avec  $\delta_{j,i} = \langle \Phi_j | \Phi_i \rangle$

$\delta_{j,i} = 0$  pour  $j \neq i$

$\delta_{j,i} = 1$  pour  $j = i$

$$\begin{aligned}
\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle &= \sum_{i,j} C_j^* C_i \langle \Phi_j | \hat{H} | \Phi_i \rangle = \sum_{i,j} C_j^* C_i E_i \langle \Phi_j | \Phi_i \rangle \\
&= \sum_{i,j} C_j^* C_i E_i \delta_{j,i} = \sum_i E_i |C_i|^2 \\
\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle &\geq E_0 \sum_i |C_i|^2 = E_0 \langle \psi | \psi \rangle \quad (I-4)
\end{aligned}$$

avec:  $\hat{H} |\Phi_i\rangle = E_i |\Phi_i\rangle$

$$\langle H \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle \geq E_0 \quad \langle E \rangle = \langle H \rangle \quad (I-5)$$

Quel que 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  $\alpha, \beta, \dots$ . On calcule l'énergie du système en utilisant cette classe de fonctions et l'équation (I-2). On obtient alors une énergie  $E(\alpha, \beta, \dots)$  qui dépend des paramètres  $\alpha, \beta, \dots$ . On cherche ensuite la plus petite valeur de cette énergie en minimisant  $E(\alpha, \beta, \dots)$  par rapport aux paramètres  $\alpha, \beta, \dots$ . La valeur minimum trouvée  $E_{\min}$ , est toujours supérieure ou égale à l'énergie de l'état fondamental. Elle représente la meilleure approximation possible de la solution exacte pour la classe de fonctions considérée. Si l'on a de la chance, on peut même trouver l'énergie de l'état fondamental. Le choix de la classe de fonctions à considérer est donc très important. Il doit être fait très soigneusement en tenant compte des caractéristiques physiques et des symétries du problème posé.

La méthode variationnelle est un moyen simple d'estimer l'énergie de l'état fondamental d'un système. Le résultat est d'autant meilleur que le choix de la classe de fonctions permet de mieux décrire la vraie fonction d'onde. Le choix n'est pas facile pour des problèmes compliqués et nécessite toute l'intuition du physicien. Le problème de cette méthode est qu'elle ne permet pas de savoir si l'on se trouve loin ou près du résultat exact. Une estimation peut être faite si l'on a pu mesurer exactement l'énergie de l'état fondamental.

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.

## **I. 2. La méthode des perturbations**

### **I. 2. a. Etats non dégénérés**

Soit un système auquel correspond un Hamiltonien  $\hat{H}_0$  dont nous supposons que les valeurs propres  $E_k^{(0)}$  sont connues. Nous supposons en outre que les états ne sont pas dégénérés.

Soit maintenant un Hamiltonien  $\hat{H}$  qui se déduit de  $\hat{H}_0$  par insertion d'un terme supplémentaire, que l'on peut rendre aussi petit que l'on veut et que l'on écrit sous la forme  $\lambda \hat{H}_1$  où  $\lambda$  est un facteur d'échelle que l'on suppose petit devant 1 [29].

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \quad (\text{I-6})$$

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

$$E_k = E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots \quad (\text{I-7-a})$$

$$|\psi_k\rangle = |\psi_k^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_k^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_k^{(2)}\rangle + \dots \quad (\text{I-7-b})$$

L'équation de Schrödinger :

$$\hat{H} |\psi_k\rangle = E_k |\psi_k\rangle ; \quad (\text{I-8})$$

peut être développée en puissances de  $\lambda$ .

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

après développement nous obtenons:

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

Le terme indépendant de  $\lambda$  qui est :

$$\hat{H}_0 |\psi_k^{(0)}\rangle - E_k^{(0)} |\psi_k^{(0)}\rangle = 0 ;$$

$$\hat{H}_0 |\psi_k^{(0)}\rangle = E_k^{(0)} |\psi_k^{(0)}\rangle ; \quad (\text{I-8})$$

est évidemment nul. Pour que cette équation soit vérifiée quelle que soit la valeur de  $\lambda$ , il faut que les fonctions de différentes puissances de  $\lambda$  soient nuls, ce qui revient à écrire :

- pour le terme en  $\lambda$

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

$$\hat{H}_0 |\psi_k^{(1)}\rangle + \hat{H}_1 |\psi_k^{(0)}\rangle = E_k^{(0)} |\psi_k^{(1)}\rangle + E_k^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle \quad (\text{I-9})$$

- pour le terme en  $\lambda^2$

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

$$\hat{H}_0 | \psi_k^{(2)} \rangle + \hat{H}_1 | \psi_k^{(1)} \rangle = E_k^{(0)} | \psi_k^{(2)} \rangle + E_k^{(1)} | \psi_k^{(1)} \rangle + E_k^{(2)} | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (I-10)$$

En multipliant ( I -8 ) à gauche par  $\langle \psi_k^{(0)} |$  et en intégrant, il vient :

$$\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_k^{(0)} \rangle = E_k^{(0)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle = E_k^{(0)}$$

$$E_k^{(0)} = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_k^{(0)} \rangle$$

En multipliant par ( I -9 ) à gauche par  $\langle \psi_k^{(0)} |$  et en intégrant, il vient :

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

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

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

$$\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_k^{(1)} \rangle = \langle \psi_k^{(1)} | \hat{H}_0 | \psi_k^{(0)} \rangle^* = E_k^{(0)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle^* = E_k^{(0)} \langle \psi_k^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle = 0$$

D'où :

$$E_k^{(1)} = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle$$

Ou :

$$\lambda E_k^{(1)} = \langle \psi_k^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (I-11)$$

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

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

$$|\psi_k^{(1)}\rangle = \sum_n C_{kn} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (I-12)$$

En portant cette valeur dans ( I -9 ) , il vient :

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \sum_n C_{kn} |\psi_n^{(0)}\rangle + \hat{H}_1 |\psi_k^{(0)}\rangle &= E_k^{(0)} \sum_n C_{kn} |\psi_n^{(0)}\rangle + E_k^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle \\ \sum_n C_{kn} \hat{H}_0 |\psi_n^{(0)}\rangle - \sum_n C_{kn} E_k^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle &= - \hat{H}_1 |\psi_k^{(0)}\rangle + E_k^{(1)} |\psi_k^{(0)}\rangle \\ \sum_n C_{kn} [\hat{H}_0 - E_k^{(0)}] |\psi_n^{(0)}\rangle &= - [\hat{H}_1 - E_k^{(1)}] |\psi_k^{(0)}\rangle \end{aligned}$$

En multipliant ( I -9 ) à gauche par  $\langle \psi_n^{(0)} |$  et en intégrant, il vient :

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



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

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

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

Pour tout  $n \neq k$  nous aurons :

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

D'où:

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

Cette relation définit les facteurs  $C_{kn}$  pour tout  $n \neq k$ . le facteur  $C_{kk}$  peut se calculer en imposant à la fonction d'onde perturbée au premier ordre :

$$| \psi_k \rangle = | \psi_k^{(0)} \rangle + \lambda | \psi_k^{(1)} \rangle \text{ d'être normée.}$$

Si l'on pose :

$$\begin{aligned} \langle \psi_k | \psi_k \rangle &= ( | \psi_k^{(0)} \rangle + \lambda | \psi_k^{(1)} \rangle ) ( | \psi_k^{(0)} \rangle + \dots ) \\ &= \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle + \lambda \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle \end{aligned}$$

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

On en déduit que :

$$C_{kk} = 0$$

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

$$\begin{aligned} | \psi_k \rangle &= | \psi_k^{(0)} \rangle + \lambda | \psi_k^{(1)} \rangle \\ &= | \psi_k^{(0)} \rangle + \sum_n \lambda C_{kn} | \psi_n^{(0)} \rangle \\ &= | \psi_k^{(0)} \rangle + \sum_n \lambda ( - \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle / E_n^{(0)} - E_k^{(0)} ) | \psi_n^{(0)} \rangle \\ | \psi_k \rangle &= | \psi_k^{(0)} \rangle - \sum_{n \neq k} \langle \psi_n^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle / E_n^{(0)} - E_k^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (I-13) \end{aligned}$$

Du terme en  $\lambda^2$  on peut tirer  $E_k^{(2)}$  après avoir multiplié l'équation ( I-10 ) à gauche par  $\langle \psi_k^{(0)} |$  et intégré. L'hermiticité de  $\hat{H}_0$  et le fait que  $| \psi_k^{(1)} \rangle$  est orthogonal à  $| \psi_k^{(0)} \rangle$  nous permettent d'écrire :

$$\begin{aligned} \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_k^{(2)} \rangle + \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(1)} \rangle &= E_k^{(0)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(2)} \rangle + E_k^{(1)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle + \\ E_k^{(2)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle & \end{aligned}$$

$$\langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_k^{(2)} \rangle = \langle \psi_k^{(2)} | \hat{H}_0 | \psi_k^{(0)} \rangle^* = E_k^{(0)} \langle \psi_k^{(2)} | \psi_k^{(0)} \rangle^* = E_k^{(0)} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(2)} \rangle = 0$$

D'où :

$$E_k^{(2)} = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(1)} \rangle$$

$$\begin{aligned} E_k^{(2)} &= \sum_n C_{kn} \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle \\ &= - \sum_n ( \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle ) / (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) \end{aligned}$$

Soit, pour la perturbation au deuxième ordre

$$\lambda^2 E_k^{(2)} = - \sum_{n \neq k} ( \langle \psi_n^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \psi_k^{(0)} \rangle \langle \psi_k^{(0)} | \lambda \hat{H}_1 | \psi_n^{(0)} \rangle ) / (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) \quad (\text{I-14})$$

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

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

### **I. 2. b. Etats dégénérés**

Supposons que dans le système non perturbé, l'état d'énergie  $E_k^{(0)}$  soit dégénéré et qu'il existe  $g$  fonctions orthogonales  $\langle \psi_{k,\sigma}^{(0)} |$  ( $\sigma=1,2,\dots,g$ ). Toutes combinaison normée [29] :

$$| \theta_k \rangle = \sum_{\sigma=1}^g C_{\sigma} | \psi_{k,\sigma}^{(0)} \rangle \quad (\text{I-15})$$

est également fonction propre de  $\hat{H}_0$  correspondant à  $E_k^{(0)}$  et l'on ne sait pas a priori laquelle de ces fonctions doit être utilisées dans le calcul de la fonction d'onde perturbée au premier ordre ou aux ordres supérieurs. Nous allons donc chercher à déterminer les coefficients  $C_{\sigma}$  définissant la fonction  $| \theta_k \rangle$  qui convient. Pour ce faire, nous écrivons que la fonction

$$\begin{aligned} | \theta_k \rangle &\text{ vérifie l'équation (I-9), ce qui donne :} \\ (\hat{H}_0 - E_k^{(0)}) | \psi_k^{(1)} \rangle &= - \sum_{\sigma} C_{\sigma} (\hat{H}_1 - E_k^{(1)}) | \psi_{k,\sigma}^{(0)} \rangle \end{aligned}$$

En multipliant à gauche par le conjugué complexe de l'une des fonctions  $\langle \psi_{k,\sigma}^{(0)} |$  de la base et en intégrant on obtient, après avoir pris en considération l'hermiticité de  $\hat{H}_0$  :

$$\langle \psi_{k,\sigma}^{(0)} | \hat{H}_0 - E_k^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle = - \sum_{\sigma} C_{\sigma} \langle \psi_{k,\sigma}^{(0)} | (\hat{H}_1 - E_k^{(1)}) | \psi_{k,\sigma}^{(0)} \rangle$$

$$\begin{aligned}
& \langle \psi_{k,\sigma}^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_k^{(1)} \rangle - E_k^{(0)} \langle \psi_{k,\sigma}^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle = \\
& \quad - \sum_{\sigma} C_{\sigma} (\langle \psi_{k,\sigma}^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_{k,\sigma}^{(0)} \rangle - E_k^{(1)} \langle \psi_{k,\sigma}^{(0)} | \psi_{k,\sigma}^{(0)} \rangle) \\
& \langle \psi_{k,\sigma}^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_k^{(1)} \rangle = \langle \psi_k^{(1)} | \hat{H}_0 | \psi_{k,\sigma}^{(0)} \rangle^* = E_k^{(0)} \langle \psi_k^{(1)} | \psi_{k,\sigma}^{(0)} \rangle^* = E_k^{(0)} \langle \psi_{k,\sigma}^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle \\
& \sum_{\sigma} C_{\sigma} (\langle \psi_{k,\sigma}^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_{k,\sigma}^{(0)} \rangle - E_k^{(1)} \langle \psi_{k,\sigma}^{(0)} | \psi_{k,\sigma}^{(0)} \rangle) = 0 \\
& \sum_{\sigma} (\hat{H}_{\xi,\sigma}^{(1)} - \delta_{\xi,\sigma} E_k^{(1)}) C_{\sigma} = 0 \quad (I-16)
\end{aligned}$$

Avec

$$\delta_{\xi,\sigma} = \langle \psi_{k,\sigma}^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_{k,\sigma}^{(0)} \rangle$$

$$\hat{H}_{\xi,\sigma}^{(1)} = \langle \psi_{k,\sigma}^{(0)} | \hat{H}_1 | \psi_{k,\sigma}^{(0)} \rangle$$

$\delta_{\xi,\sigma}$  désignant le symbole de Kronecker

L'équation matricielle ( I -16 )est une équation aux valeurs propres et le vecteur colonne [C] est un vecteur propre de la matrice associée à  $\hat{H}_1$  dans la base orthogonale des  $|\psi_{k,\sigma}^{(0)}\rangle$ , la valeur propre correspondante (après multiplication par  $\lambda$ ) à la perturbation au premier ordre de l'énergie.

En conclusion, un calcul de perturbation sur un état dégénéré peut se pratiquer de façon semblable au cas des états non dégénérés à condition d'utiliser comme fonction non perturbée une combinaison linéaire des fonctions propres de l'opérateur  $\hat{H}_0$  qui diagonalise l'opérateur de perturbation. La valeur de la perturbation au premier ordre est alors la valeur propre correspondante de cet opérateur. La conséquence de cette situation est qu'en général une perturbation lève (au moins partiellement) la dégénérescence de ces états non perturbés de référence.

### **I. 3. Formalisme des opérateurs de projection de Feshbach**

Le formalisme des opérateurs de projection a été développé par Feshbach dans ces travaux sur la théorie unifiée des résonances nucléaires [30]. 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  $\psi$ , peut être transformée en deux équations couplées à l'aide des opérateurs de projection P et Q.

$$(E - H_{PP}) P |\psi\rangle = H_{PQ} Q |\psi\rangle \quad (I-17-a)$$

$$(E - H_{QQ}) Q |\psi\rangle = H_{QP} P |\psi\rangle \quad (I-17-b)$$

Où :

$$H_{PP} = PHP \quad H_{PQ} = PHQ$$

$$H_{QQ} = QHQ \quad H_{QP} = QHP$$

P est l'opérateur de projection sur les canaux ouverts et Q l'opérateur de projection sur les canaux fermés. Les opérateurs P et Q satisfont aux relations suivantes :

$$P^2 = P \quad Q^2 = Q \quad PQ = 0 \quad P + Q = 1$$

$Q |\psi\rangle$  peut être déduit de l'équation (I-17-b) et remplacé dans l'équation (I-17-a), ce qui donne l'équation de Schrödinger pour  $P |\psi\rangle$  :

$$Q |\psi\rangle = \left[ \frac{1}{E - H_{QQ}} \right] H_{QP} P |\psi\rangle$$

$$(E - H_{PP}) P |\psi\rangle = H_{PQ} \left[ \frac{1}{E - H_{QQ}} \right] H_{QP} P |\psi\rangle$$

$$\left[ H_{PQ} \frac{1}{E - H_{QQ}} H_{QP} + H_{PP} - E \right] P |\psi\rangle = 0$$

$$(H_{eff} - E) |\psi\rangle = 0 \quad (I-18)$$

Où l'Hamiltonien effectif  $H_{eff}$  (ou encore potentiel optique généralisé) est définie par [31] :

$$H_{eff} = H_{PP} + H_{PQ} \frac{1}{E - H_{QQ}} H_{QP} \quad (I-19)$$

Il est important de noter que l'Hamiltonien effectif n'agit que sur l'espace tronqué  $P |\psi\rangle$  et pourtant ces valeurs propres sont celles de l'Hamiltonien réel dans tout l'espace des états du système.

Ainsi, les résonances apparaissent comme des singularités du potentiel optique généralisé et leurs énergies  $E_n$  sont les valeurs propres de l'Hamiltonien  $H_{QQ}$ .

$$H_{QQ} | \Phi_n \rangle = E_n | \Phi_n \rangle \quad (I-20)$$

Les fonctions  $| \Phi_n \rangle$  désignent les états résonants et des vecteurs propres de  $H_{QQ}$  et également de  $Q$ .

L'opérateur  $Q$  pouvant se développer sur la base des fonctions  $| \Phi_n \rangle$ , on insère l'expression

$$Q = \sum_n | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \text{ dans les équations (I-17-a) et (I-17-b) pour obtenir les paramètres de}$$

résonance :

$$E_s = \varepsilon_s + \Delta_s \quad (I-21)$$

$$E_s = \langle \Phi_s | H_{QQ} | \Phi_s \rangle \quad (I-22)$$

$$\Gamma_s = 2\pi \langle \Phi_s | QHP \delta(E - PHP) PHQ | \Phi_s \rangle \quad (I-23)$$

$$\Delta_s = 2\pi \langle \Phi_s | QHP \mathbf{P}_p (E - PHP)^{-1} PHQ | \Phi_s \rangle \quad (I-24)$$

Où  $\mathbf{P}_p$  indique la partie principale.

Ces paramètres sont respectivement, l'énergie, la largeur et le décalage en énergie dû au couplage entre l'état discret  $| \Phi_s \rangle$  et le continuum par la perturbation  $H_{QQ}$ .

La méthode de Feshbach a été appliquée par Bachau [32] pour la description des résonances dans des systèmes à deux électrons dans une variante connue sous le nom de diagonalisation tronquée. Cette approximation consiste à diviser de la fonction d'onde totale du système à deux électrons en deux parties.

La première est la fonction d'onde résonante  $\chi_s^{L,S}$  décrivant le système avant le processus de désexcitation. Cette fonction d'onde est une fonction propre de l'opérateur  $QH_{QQ}$ .

La seconde partie est la fonction d'onde non résonante du continuum  $\chi_c^{L,S}$  représentant l'état final du système.

Les énergies  $\xi_s$  des états autoionisants sont données par l'expression :

$$(QH_{QQ} - \xi_s) \chi_s^{L,S} = 0 \quad (I-25)$$

$L$  et  $S$  sont respectivement le moment angulaire total orbital et de spin du système.

L'opérateur de projection  $P$  considéré dans ce cas est donné par l'expression suivante :

$$P_i = \sum_{n=1}^{N-1} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^{-l} | \Phi_{nlm}(\vec{r}_i) \rangle \langle \Phi_{nlm}(\vec{r}_i) | \quad (I-26)$$

N est le seuil de l'ion résiduel considéré et  $\Phi_{nlm}(\vec{r}_i)$  est une fonction hydrogénoïde de l'électron i.

La position des énergies de résonance et des largeurs totales est donnée par les équations suivantes :

$$E_s = \xi_s + \Delta_s \quad (I-27)$$

$$\Gamma_s = 2\pi \langle \chi_s^{L,S} | QHP | \psi'(E_s) \rangle \quad (I-28)$$

$$\Delta_s = 2\pi \langle \chi_s^{L,S} | QHP P_p (E - PHP)^{-1} PHQ | \chi_s^{L,S} \rangle \quad (I-29)$$

$P_p$  désigne la partie principale.

Avec :

$$(H' - E_s) \psi'(E_s) = 0 \quad (I-30)$$

Et,

$$H' = PHP + \sum_{n \neq s} \int_{n \neq s} \frac{PHQ | \chi_n \rangle \langle \chi_n | QHP}{E - \xi_n} \quad (I-31)$$

Ce symbole d'intégrale  $\sum_{n \neq s} \int_{n \neq s}$  signifie que l'intégrale s'étend à toute la base des fonctions

d'onde définies dans (I-31) et les termes résonants  $\chi_s^{L,S}$  sont exclus de ce développement.

Dans l'application pratique de cette méthode pour la détermination de l'énergie  $\xi_s$ , le déplacement des niveaux résonants  $\Delta_s$  (du même ordre que  $\Gamma_s$ ) est simplement négligé. Par ailleurs la fonction d'onde  $\chi_s^{L,S}$  est développée sur la base de fonctions d'onde hydrogénoïdes.

Pour la détermination de la fonction d'onde de l'électron éjecté  $\psi^+(E_s)$ , on considère uniquement le terme PHP d'où le terme de diagonalisation tronquée. En effet, dans l'expression de  $H'$  le second membre de cette expression est considéré comme une perturbation. La contribution du second membre de  $H'$  dans le rapport  $\delta \psi^+(E_s) / \psi^+(E_s)$  est proportionnelle à  $1/Z$  ; ce qui rend l'approximation  $H' = PHP$  adaptée aux calculs dans les systèmes héliumoïdes à charge nucléaire élevée.

La détermination de la fonction d'onde du système "ion + l'électron"  $\psi^+(E_s)$  se résume à la résolution de l'équation suivante :

$$(PHP - \xi_s) \psi^+(\xi_s) = 0 \quad (I-32)$$

Pour cela, la fonction d'onde  $\psi^+(E_s)$  est développée sur la base de fonctions d'onde hydrogénoïdes  $\Phi_v(\vec{r}_i)$ , où  $v$  représente l'ensemble des nombres quantiques  $n_2, l_2, k$  et  $l_1$ ;  $n_2, l_2$  sont respectivement le nombre quantique principal et orbital de l'électron de l'ion résiduel;  $k$  et  $l_1$  sont respectivement le nombre d'onde et le moment angulaire de l'électron éjecté.

Dans le cadre du formalisme des opérateurs de projection de Feshbach plusieurs résultats ont été obtenus dans l'étude des résonances autoionisantes de l'hélium et des ions héliumoïdes [33, 34, 35].

## **CHAPITRE II**

EXPRESSIONS DES ELEMENTS MATRICIELS  
DE QUELQUES ETATS SINGULETS  
DOUBLEMENT EXCITES  
DE L'HELIUM ET DES IONS HELIUMOIDES



## II. 1. Expressions des fonctions d'onde nlnl' et (nl)<sup>2</sup>

Les fonctions d'onde  $\phi_{jkmll'}$  des états singulets doublement excités nlnl' de l'hélium et des ions héliumoïdes se mettent sous la forme suivante :

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

Et celles  $\phi_{jkmnl}$  des états singulets doublement excités (nl)<sup>2</sup> de l'hélium et des ions héliumoïdes se mettent également sous cette forme :

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

avec

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

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

$n$  est le nombre quantique principal ;

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

$$\lambda = \frac{Z}{\alpha n r_0}$$

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

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

$$\psi = \sum_{j,k,m} a_{jkm} \phi_{jkmll'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) ;$$

Celles des états singulets doublement excités  $(nl)^2$  seront sous cette forme :

$$\psi = \sum_{j,k,m} a_{jkm} \phi_{jkmnl}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) ;$$

$a_{jkm}$  sont des coefficients a déterminer

## II. 2. Expressions littérales de éléments matriciels et de l'énergie totale

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

$$H = T + C + W$$

Avec :

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

$$C = -\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2}$$

$$W = \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

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

$$\sum_{q,q'} (H_{JKMnll'} - EN_{JKMnll'}) = 0$$

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

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

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

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

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

avec :

$$H_{JKMnll'} = T_{jkm,j'k'm'} + C_{JKMnll'} + W_{JKMnll'}$$

où

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

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

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

A titre d'exemple, nous effectuons les calculs des expressions des éléments matriciels de  $N_{JKM}$ ,  $T_{jkm,j'k'm'nl'}$ ,  $C_{JKMnl'}$ ,  $W_{JKMnl'}$  pour les états doublement excités  $2p^2$ ,  $3d^2$  et  $4f^2$ .

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

## II. 2. 1. Les éléments matriciels de la constante de normalisation

Les éléments matriciels  $N_{JKMnl'}$  de la constante de normalisation des états  $nl'nl'$  sont définis ci-dessous :

$$N_{JKMnl'} = \langle \phi_{jkmnl'} | \phi_{j'k'm'nl'} \rangle$$

$$N_{JKMnl'} = \iiint dr_1^3 dr_2^3 \phi_{jkmnl'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \times \phi_{j'k'm'nl'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

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

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

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

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

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

### Cas de l'état $2p^2$

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

$$N_{JKMnl} = \iiint dr_1^3 dr_2^3 (2r_1 2r_2)^2 (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^M \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle$$

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

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

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

$$N_{JKMnl} = 128\pi^2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{-1}^1 d(\cos \gamma) r_1^4 r_2^4 (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \gamma)^{\frac{M}{2}} \times$$

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

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

L'intégrale devient :

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

$$\exp(-2\lambda v)$$

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

Posons :

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

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

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

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

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

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

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

$$I = \frac{4}{(M+2)(v^2 - \omega^2)} (v^{M+2} - \omega^{M+2})$$

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

$$\exp(-2\lambda v)$$

$$N_{JKMnl} = \frac{2\pi^2}{M+2} \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^\nu d\omega (\nu^2 - \omega^2)^3 \nu^J \omega^K (\nu^{M+2} - \omega^{M+2}) \exp(-2\lambda\nu)$$

L'intégrale suivant  $\omega$  nous donne :

$$\begin{aligned} N_{JKMnl} &= \frac{2\pi^2}{M+2} \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^\nu ( \nu^{J+M+8} \omega^K - \nu^{J+6} \omega^{K+M+2} + \nu^{J+M+4} \omega^{K+4} - \nu^{J+2} \omega^{K+M+6} \\ &\quad - 2\nu^{J+M+6} \omega^{K+2} + 2\nu^{J+4} \omega^{K+M+4} - \nu^{J+M+6} \omega^{K+2} + \nu^{J+4} \omega^{K+M+4} + \nu^J \omega^{K+M+8} \\ &\quad - \nu^{J+M+2} \omega^{K+6} + 2\nu^{J+M+4} \omega^{K+4} - 2\nu^{J+2} \omega^{K+M+6} ) d\omega \exp(-2\lambda\nu) \\ N_{JKMnl} &= \frac{2\pi^2}{M+2} \int_0^\infty d\nu ( \frac{1}{K+1} - \frac{3}{K+3} + \frac{3}{K+5} - \frac{1}{K+7} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{3}{K+M+5} \\ &\quad - \frac{3}{K+M+7} + \frac{1}{K+M+9} ) \nu^{J+K+M+9} \exp(-2\lambda\nu) \end{aligned}$$

L'intégrale suivant  $\nu$  nous donne :

$$\text{Avec : } \int_0^{+\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

$$\begin{aligned} N_{JKMnl} &= \frac{2\pi^2}{M+2} ( \frac{1}{K+1} - \frac{3}{K+3} + \frac{3}{K+5} - \frac{1}{K+7} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{3}{K+M+5} \\ &\quad - \frac{3}{K+M+7} + \frac{1}{K+M+9} ) (J+K+M+9)! \left( \frac{1}{2\lambda} \right)^{J+K+M+10} \end{aligned}$$

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

$$N_{JKMnl} = 0 \text{ pour } K = 1, 3, 5, 7, \dots$$

### Cas de l'état $3d^2$

$$n = 3, \quad l = 2, \quad \nu = 0$$

$$N_{JKMnl} = \iiint dr_1^3 dr_2^3 (2r_1 2r_2)^4 (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^M \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle$$

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

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

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

$$\begin{aligned} N_{JKMnl} &= 8\pi^2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{-1}^1 d(\cos \gamma) (2r_1 2r_2)^4 r_1^2 r_2^2 (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \gamma)^{\frac{M}{2}} \times \\ &\quad \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle \end{aligned}$$

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

L'intégrale devient :

$$N_{JKMnl} = \frac{\pi^2}{2} \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^\nu d\omega \int_{-1}^1 du \left( \nu^2 - \omega^2 \right)^6 \nu^J \omega^K \left( \frac{\nu^2 + \omega^2 - u(\nu^2 - \omega^2)}{2} \right)^{\frac{M}{2}} \exp(-2\lambda \nu)$$

L'intégrale sur  $u$  donne :

$$N_{JKMnl} = \frac{2\pi^2}{M+2} \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^\nu d\omega \left( \nu^2 - \omega^2 \right)^5 \nu^J \omega^K \left( \nu^{M+2} - \omega^{M+2} \right) \exp(-2\lambda \nu)$$

$$N_{JKMnl} = \frac{2\pi^2}{M+2} \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^\nu \left( \nu^{J+M+12} \omega^K - 5\nu^{J+M+10} \omega^{K+2} + 10\nu^{J+M+8} \omega^{K+4} - 10\nu^{J+M+6} \omega^{K+6} \right. \\ \left. + 5\nu^{J+M+4} \omega^{K+8} - \nu^{J+M+2} \omega^{K+10} - \nu^{J+10} \omega^{K+M+2} + 5\nu^{J+8} \omega^{K+M+4} - 10\nu^{J+6} \omega^{K+M+6} + 10\nu^{J+4} \omega^{K+M+8} \right. \\ \left. - 5\nu^{J+2} \omega^{K+M+10} + \nu^J \omega^{K+M+12} \right) d\omega$$

L'intégrale suivant  $\omega$  nous donne :

$$N_{JKMnl} = \frac{2\pi^2}{M+2} \int_0^\infty d\nu \left( \frac{1}{K+1} - \frac{5}{K+3} + \frac{10}{K+5} - \frac{10}{K+7} + \frac{5}{K+9} - \frac{1}{K+11} - \frac{1}{K+M+3} \right. \\ \left. + \frac{5}{K+M+5} - \frac{10}{K+M+7} + \frac{10}{K+M+9} - \frac{5}{K+M+11} + \frac{1}{K+M+13} \right) \nu^{J+K+M+13}$$

L'intégrale suivant  $\nu$  nous donne :

$$N_{JKMnl} = \frac{2\pi^2}{M+2} \left( \frac{1}{K+1} - \frac{5}{K+3} + \frac{10}{K+5} - \frac{10}{K+7} + \frac{5}{K+9} - \frac{1}{K+11} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{5}{K+M+5} \right. \\ \left. - \frac{10}{K+M+7} + \frac{10}{K+M+9} - \frac{5}{K+M+11} + \frac{1}{K+M+13} \right) (J+K+M+13)! \left( \frac{1}{2\lambda} \right)^{J+K+M+14}$$

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

$N_{JKMnl} = 0$  pour  $K = 1, 3, 5, 7, \dots$

### Cas de l'état $4f^2$

$n = 4$  ,  $l = 3$  ,  $\nu = 0$

$$N_{JKMnl} = \iiint dr_1^3 dr_2^3 (2r_1 2r_2)^6 (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^M \exp \langle -2\lambda (r_1 + r_2) \rangle$$

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

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

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

$$N_{JKMnl} = 8\pi^2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{-1}^1 d(\cos \gamma) (2r_1 2r_2)^6 r_1^2 r_2^2 (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \gamma)^{\frac{M}{2}} \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle$$

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

L'intégrale devient :

$$N_{JKMnl} = \frac{\pi^2}{2} \int_0^\infty dv \int_{-v}^v d\omega \int_{-1}^1 du (v^2 - \omega^2)^8 v^J \omega^K \left( \frac{v^2 + \omega^2 - u(v^2 - \omega^2)}{2} \right)^{\frac{M}{2}} \exp(-2\lambda v)$$

l'intégrale sur  $u$  donne :

$$N_{JKMnl} = \frac{2\pi^2}{M+2} \int_0^\infty dv \int_{-v}^v d\omega (v^2 - \omega^2)^7 v^J \omega^K (v^{M+2} - \omega^{M+2}) \exp(-2\lambda v)$$

$$N_{JKMnl} = \frac{2\pi^2}{M+2} \int_0^\infty dv \int_{-v}^v (v^{J+M+16} \omega^K - 7v^{J+M+14} \omega^{K+2} + 21v^{J+M+12} \omega^{K+4} - 35v^{J+M+10} \omega^{K+6} + 35v^{J+M+8} \omega^{K+8} - 21v^{J+M+6} \omega^{K+10} + 7v^{J+M+4} \omega^{K+12} - v^{J+M+2} \omega^{K+14} - v^{J+14} \omega^{K+M+2} + 7v^{J+12} \omega^{K+M+4} - 21v^{J+10} \omega^{K+M+6} + 35v^{J+8} \omega^{K+M+8} - 35v^{J+6} \omega^{K+M+10} + 21v^{J+4} \omega^{K+M+12} - 7v^{J+2} \omega^{K+M+14} + v^J \omega^{K+M+16}) d\omega$$

L'intégrale suivant  $\omega$  nous donne :

$$N_{JKMnl} = \frac{2\pi^2}{M+2} \int_0^\infty dv \left( \frac{1}{K+1} - \frac{7}{K+3} + \frac{21}{K+5} - \frac{35}{K+7} + \frac{35}{K+9} - \frac{21}{K+11} + \frac{7}{K+13} - \frac{1}{K+15} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{7}{K+M+5} - \frac{21}{K+M+7} + \frac{35}{K+M+9} - \frac{35}{K+M+11} + \frac{21}{K+M+13} - \frac{7}{K+M+15} + \frac{1}{K+M+17} \right) v^{J+K+M+17}$$

L'intégrale suivant  $v$  nous donne :

$$N_{JKMnl} = \frac{2\pi^2}{M+2} \left( \frac{1}{K+1} - \frac{7}{K+3} + \frac{21}{K+5} - \frac{35}{K+7} + \frac{35}{K+9} - \frac{21}{K+11} + \frac{7}{K+13} - \frac{1}{K+15} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{7}{K+M+5} - \frac{21}{K+M+7} + \frac{35}{K+M+9} - \frac{35}{K+M+11} + \frac{21}{K+M+13} - \frac{7}{K+M+15} + \frac{1}{K+M+17} \right) (J+K+M+17)! \left( \frac{1}{2\lambda} \right)^{J+K+M+18}$$

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

$$N_{JKMnl} = 0 \text{ pour } K = 1, 3, 5, 7, \dots$$

## II. 2. 2. Les éléments matriciels de l'opérateur de l'énergie cinétique des deux électrons.

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

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

$$T_{jkm,j'k'm'} = -\frac{\hbar}{2m} [ \iiint dr_1^3 dr_2^3 \langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \times$$

$$\sum_{\nu'=0}^{\nu=n-l'-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \rangle (r_1 + r_2)^j (r_1 - r_2)^k \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^m \exp \langle -\lambda (r_1 + r_2) \rangle (\Delta_1 + \Delta_2) \langle (2r_1 2r_2)^l \times$$

$$\sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu=n-l'-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \rangle (r_1 + r_2)^{j'} (r_1 - r_2)^{k'} \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^{m'} \times$$

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

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

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

Pour les états  $nlnl'$  :

$$T'_{jkm,j'k'm'nll'} = -\frac{\hbar}{2m} [ \iiint dr_1^3 dr_2^3 \langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu +$$

$$(2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu=n-l'-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \rangle^2 (r_1 + r_2)^j (r_1 - r_2)^k \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^m \exp \langle -\lambda (r_1 + r_2) \rangle (\Delta_1 + \Delta_2) \times$$

$$(r_1 + r_2)^{j'} (r_1 - r_2)^{k'} \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^{m'} \exp \langle -\lambda (r_1 + r_2) \rangle ]$$

$$T''_{jkm,j'k'm'nll'} = -\frac{\hbar}{2m} [ \iiint dr_1^3 dr_2^3 (r_1 + r_2)^{j+j'} (r_1 - r_2)^{k+k'} \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^{m+m'} \exp \langle -2\lambda (r_1 + r_2) \rangle \times$$

$$\langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu=n-l'-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \rangle (\Delta_1 + \Delta_2) \times$$

$$\langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu=n-l'-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \rangle ]$$



Pour les états  $(nl)^2$  :

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

### **II. 2. 3. Les éléments matriciels de l'opérateur de l'énergie d'interaction Coulombienne entre le noyau et les deux électrons.**

Les éléments matriciels  $C_{JKMnl}$  et  $C_{JKMnl'}$  de l'opérateur de l'énergie d'interaction

Coulombienne entre les deux électrons des état  $nl$  et  $(nl)^2$  sont définis ci-dessous :

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

D'autres parts :

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

### Cas de l'état $2p^2$

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

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

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

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

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

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

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

L'intégrale devient :

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

L'intégrale suivant  $u$  nous donne :

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

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

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

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

L'intégrale suivant  $\omega$  nous donne :

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

$$\left( \frac{1}{K+1} - \frac{2}{K+3} + \frac{1}{K+5} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{2}{K+M+5} - \frac{1}{K+M+7} \right) \nu^{J+K+M+7}$$

L'intégrale suivant  $\nu$  nous donne :

$$C_{JKMnl} = -\frac{8\pi^2 Ze^2}{M+2} \left( \frac{1}{K+1} - \frac{2}{K+3} + \frac{1}{K+5} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{2}{K+M+5} - \frac{1}{K+M+7} \right) \times \\ (J+K+M+8)! \left( \frac{1}{2\lambda} \right)^{J+K+M+9}$$

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

$C_{JKMnl} = 0$  pour  $K = 1, 3, 5, 7 \dots$

### Cas de l'état $3d^2$

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

$$C_{JKMnl} = -Ze^2 \iiint dr_1^3 dr_2^3 (2r_1 2r_2)^4 \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^M \exp \langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle$$

$$C_{JKMnl} = -8\pi^2 Ze^2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{-1}^1 d(\cos \gamma)_1 r_1^2 r_2^2 (2r_1 2r_2)^4 \left( \frac{r_1 + r_2}{r_1 r_2} \right) (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K \times$$

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

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

L'intégrale devient :

$$C_{JKMnl} = -8\pi^2 Ze^2 \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^\nu d\omega \int_{-1}^1 du \left( \frac{\nu^2 - \omega^2}{4} \right) (\nu^2 - \omega^2)^4 \nu^{J+1} \omega^K \left( \frac{\nu^2 + \omega^2 - u(\nu^2 - \omega^2)}{2} \right)^{\frac{M}{2}} \times$$

$$\exp(-2\lambda\nu)$$

L'intégrale suivant  $u$  nous donne :

$$C_{JKMnl} = -8\pi^2 Ze^2 \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^\nu d\omega (\nu^2 - \omega^2)^5 \nu^{J+1} \omega^K \frac{1}{(M+2)(\nu^2 - \omega^2)} (\nu^{M+2} - \omega^{M+2}) \exp(-2\lambda\nu)$$

$$C_{JKMnl} = -\frac{8\pi^2 Ze^2}{M+2} \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^\nu d\omega (\nu^2 - \omega^2)^4 \nu^{J+1} \omega^K (\nu^{M+2} - \omega^{M+2}) \exp(-2\lambda\nu)$$

$$C_{JKMnl} = -\frac{8\pi^2 Ze^2}{M+2} \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^\nu \left( \nu^{J+M+11} \omega^K - 4\nu^{J+M+9} \omega^{K+2} + 6\nu^{J+M+7} \omega^{K+4} - 4\nu^{J+M+5} \omega^{K+6} \right. \\ \left. + \nu^{J+M+3} \omega^{K+8} - \nu^{J+9} \omega^{K+M+2} + 4\nu^{J+7} \omega^{K+M+4} - 6\nu^{J+5} \omega^{K+M+6} + 4\nu^{J+3} \omega^{K+M+8} - \nu^{J+1} \omega^{K+M+10} \right) d\omega$$

L'intégrale suivant  $\omega$  nous donne :

$$C_{JKM} = -\frac{8\pi^2 Ze^2}{M+2} \int_0^\infty d\nu \left( \frac{1}{K+1} - \frac{4}{K+3} + \frac{6}{K+5} - \frac{4}{K+7} + \frac{1}{K+9} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{4}{K+M+5} - \frac{6}{K+M+7} + \frac{4}{K+M+9} - \frac{1}{K+M+11} \right) \nu^{J+K+M+12}$$

L'intégrale suivant  $\nu$  nous donne :

$$C_{JKM} = -\frac{8\pi^2 Ze^2}{M+2} \left( \frac{1}{K+1} - \frac{4}{K+3} + \frac{6}{K+5} - \frac{4}{K+7} + \frac{1}{K+9} - \frac{1}{K+M+3} + \frac{4}{K+M+5} - \frac{6}{K+M+7} + \frac{4}{K+M+9} - \frac{1}{K+M+11} \right) (J+K+M+12)! \left( \frac{1}{2\lambda} \right)^{J+K+M+13}$$

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

$C_{JKM} = 0$  pour  $K = 1, 3, 5, 7, \dots$

### Cas de l'état $4f^2$

$n = 4$  ;  $l = 3$  ;  $\nu = 0$

$$C_{JKMnl} = -Ze^2 \iiint dr_1^3 dr_2^3 (2r_1 2r_2)^6 \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \right|^M \exp \langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle$$

$$C_{JKMnl} = -8\pi^2 Ze^2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{-1}^1 d(\cos \gamma)_1 r_1^2 r_2^2 (2r_1 2r_2)^6 \left( \frac{r_1 + r_2}{r_1 r_2} \right) (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K$$

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

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

L'intégrale devient :

$$C_{JKMnl} = -8\pi^2 Ze^2 \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^\nu d\omega \int_{-1}^1 du \left( \frac{\nu^2 - \omega^2}{4} \right) (\nu^2 - \omega^2)^6 \nu^{J+1} \omega^K \left( \frac{\nu^2 + \omega^2 - u(\nu^2 - \omega^2)}{2} \right)^{\frac{M}{2}} \times \exp(-2\lambda\nu)$$

L'intégrale suivant  $u$  nous donne :

$$\begin{aligned}
C_{JKMnl} &= -8\pi^2 Ze^2 \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^\nu d\omega (\nu^2 - \omega^2)^7 \nu^{J+1} \omega^K \frac{1}{(M+2)(\nu^2 - \omega^2)} (\nu^{M+2} - \omega^{M+2}) \exp(-2\lambda\nu) \\
C_{JKMnl} &= -\frac{8\pi^2 Ze^2}{M+2} \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^\nu d\omega (\nu^2 - \omega^2)^6 \nu^{J+1} \omega^K (\nu^{M+2} - \omega^{M+2}) \exp(-2\lambda\nu) \\
C_{JKMnl} &= -\frac{8\pi^2 Ze^2}{M+2} \int_0^\infty d\nu \int_{-\nu}^\nu ( \nu^{J+M+15} \omega^K - 6\nu^{J+M+13} \omega^{K+2} + 15\nu^{J+M+11} \omega^{K+4} - 20\nu^{J+M+9} \omega^{K+6} \\
&\quad + 15\nu^{J+M+7} \omega^{K+8} - 6\nu^{J+M+5} \omega^{K+10} + \nu^{J+M+3} \omega^{K+12} - \nu^{J+13} \omega^{K+M+2} + 6\nu^{J+11} \omega^{K+M+4} \\
&\quad - 15\nu^{J+9} \omega^{K+M+6} + 20\nu^{J+7} \omega^{K+M+8} - 15\nu^{J+5} \omega^{K+M+10} + 6\nu^{J+3} \omega^{K+M+12} - \nu^{J+1} \omega^{K+M+14} ) d\omega
\end{aligned}$$

L'intégrale suivant  $\omega$  nous donne :

$$\begin{aligned}
C_{JKM} &= -\frac{8\pi^2 Ze^2}{M+2} \int_0^\infty d\nu ( \frac{1}{K+1} - \frac{6}{K+3} + \frac{15}{K+5} - \frac{20}{K+7} + \frac{15}{K+9} - \frac{6}{K+11} + \frac{1}{K+13} \\
&\quad - \frac{1}{K+M+3} + \frac{6}{K+M+5} - \frac{15}{K+M+7} + \frac{20}{K+M+9} - \frac{15}{K+M+11} + \frac{6}{K+M+13} \\
&\quad - \frac{1}{K+M+15} ) \nu^{J+K+M+16}
\end{aligned}$$

L'intégrale suivant  $\nu$  nous donne :

$$\begin{aligned}
C_{JKM} &= -\frac{8\pi^2 Ze^2}{M+2} ( \frac{1}{K+1} - \frac{6}{K+3} + \frac{15}{K+5} - \frac{20}{K+7} + \frac{15}{K+9} - \frac{6}{K+11} + \frac{1}{K+13} - \frac{1}{K+M+3} \\
&\quad + \frac{6}{K+M+5} - \frac{15}{K+M+7} + \frac{20}{K+M+9} - \frac{15}{K+M+11} + \frac{6}{K+M+13} - \frac{1}{K+M+15} ) \times \\
&\quad (J+K+M+16)! \left( \frac{1}{2\lambda} \right)^{J+K+M+17}
\end{aligned}$$

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

$C_{JKM} = 0$  pour  $K = 1, 3, 5, 7 \dots$

## II. 2. 4. Les éléments matriciels de l'opérateur de l'énergie d'interaction Coulombienne entre les deux électrons.

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

$$W_{JKMnl'l'} = \langle \phi_{jkmnl'l'} | W | \phi_{j'k'm'nl'l'} \rangle$$

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

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

$$W_{JKMnl'l'} = e^2 \iiint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n-l'-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \rangle^2$$

$$\times (r_1 + r_2)^{j+j'} (r_1 - r_2)^{k+k'} |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{m+m'} |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-1} \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle$$

$$W_{JKMnl'l'} = e^2 \iiint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \langle (2r_1 2r_2)^l \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu + (2r_1 2r_2)^{l'} \sum_{\nu'=0}^{\nu'=n-l'-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^{\nu'} \rangle^2$$

$$\times (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{M-1} \exp\langle -2\lambda(r_1 + r_2) \rangle$$

$$W_{JKMnl'l'} = e^2 N_{JKM-lnl'l'}$$

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

$$W_{JKMnl} = e^2 \iiint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 (2r_1 2r_2)^{2l} \langle \sum_{\nu=0}^{\nu=n-l-1} (n^2 r_0^2 \lambda^2 2r_1 2r_2)^\nu \rangle^2 (r_1 + r_2)^J (r_1 - r_2)^K |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{M-1} \times$$

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

$$W_{JKMnl} = e^2 N_{JKM-lnl}$$

## **CHAPITRE III**

ETUDE DES PROGRAMMES DE CALCULS UTILISES ET  
APPLICATIONS AUX CALCULS DES ENERGIES DE QUELQUES ETATS

### III. 1. Présentation du PROGRAMME 1

Ce programme a été écrit en Fortran 77[36] et nous l'avons réadapté en Fortran 90, il comprend un programme principal avec des sousroutines internes comme EIGENX qui permet de calculer les valeurs propres et les vecteurs propres du système.

```

PROGRAM KAP16
!      USE numerical_libraries, ONLY: DCONST, DFAC
IMPLICIT NONE

!* -----
!*  Program KAP16 solves the time-independent SCHR(tm) DINGER equation
!*  for helium and helium-like ions by the HYLLERAAS method. Only
!*  the COULOMB interaction is taken into account. The calculation
!*  of the energy values is carried out in a representation based
!*  on the following states è:
!*      J      K      M
!*  è = (³R1³+³R2³) ^ (³R1³-³R2³) ^ (³R1-R2³) ^exp {-Z (³R1³+³R2³)/ R0}
!*
!*  Here R1 and R2 are the position vectors of the two electrons.
!*  The symbol ^ below the letters J, K, M indicates "raised to the
!*  power J" etc.
!*  --Fixed quantities--
!*  R0:   BOHR radius in units of 1           □ (R0=0.52917D0)
!*      {DOUBLE PRECISION constant}
!*  EQUAD: Elementary charge squared, in units of 1eV  □
!*      (EQUAD=14.4D0)
!*      {DOUBLE PRECISION constant}
!*  NMAX:  Maximum dimension of the function basis (NMAX=20)
!*      {INTEGER constant}
!*  --Input quantities--
!*  NDIM:  Dimension of the function basis (NDIM ó NMAX)
!*      {INTEGER variable}
!*  J, K, M: Labels of the basis states
!*      {INTEGER variables}
!*  Z:     Nuclear charge number Z
!*      {INTEGER variable}
!*  ALPHA: Variational parameter à (ratio of nuclear charge number
!*      to effective nuclear charge number)
!*  --Output quantities--
!*  E:     Energy eigenvalues in units of 1 eV
!*      {DOUBLE PRECISION array of dimension (NMAX)}
!*  ERWC:  Expectation value of the COULOMB energy
!*      (nucleus-electrons)
!*      {DOUBLE PRECISION variable}
!*  ERWT:  Expectation value of the kinetic energy
!*      {DOUBLE PRECISION variable}
!*  ERWW:  Expectation value of the interaction energy of the
!*      electrons
!*      {DOUBLE PRECISION variable}
!*  ERWH:  Expectation value of the HAMILTON operator
!*      {DOUBLE PRECISION variable}
!*      (All expectation values are for the ground state and
!*      in units of 1 eV)
!*  --Subprograms called--
!*  EIGENX, CURSOR {SUBROUTINES}
!*  NN, THAT, CHAT, WHAT {DOUBLE PRECISION FUNCTION}
!* -----

INTEGER:: Z, IOS, IEE, NDIM, NR
INTEGER:: N, J1, K1, M1, NP, J2, K2, M2
INTEGER:: J, K, M, N_P
REAL (8) :: ALPHA, NN, THAT, CHAT, WHAT
REAL (8) ERWT, ERWC, ERWW, ERWH
INTEGER, PARAMETER:: NMAX=20
REAL (8), PARAMETER:: EQUAD=14.40D0
REAL (8), PARAMETER:: R0=0.52917D0
REAL (8), PARAMETER:: H2M=3.810024
INTEGER, DIMENSION(NMAX):: JN, KN, MN
INTEGER, DIMENSION(NMAX):: E, HF4, HF5, HF6
REAL (8), DIMENSION (NMAX, NMAX) :: HF1, HF2, HF3
REAL (8), DIMENSION (NMAX, NMAX) :: CMAT, TMAT, WMAT
REAL (8), DIMENSION (NMAX, NMAX) :: AMAT, HMAT, NMAT
REAL (8):: LAMBDA
COMMON /LAMCOM/LAMBDA

```



```

!* >>>>>Input/output
CHARACTER CONT*1
! CALL CURSOR (1)
WRITE (*,(T29, A)) 'UAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAc'
WRITE (*,(T29, A)) '3 C H A P T E R 1 6 3'
WRITE (*,(T29, A/2(T2/))) 'AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAU'
WRITE (*,(T11, A/6(T2/))) &
'THE GROUND STATE OF THE HELIUM ATOM BY THE HYLLERAAS METHOD'
WRITE (*,(T2, A)) &
'Please input values for the following quantities:'
1000 CONTINUE
WRITE (*,(T2/T2, A)) 'Nuclear charge number Z (Z > 0): Z ='
READ (*,*, IOSTAT=IOS) Z
IF ((Z.LE.0).OR. (IOS.NE.0)) THEN
WRITE (*,(T2, A/)) 'Input error!'
GOTO 1000
ENDIF
2000 CONTINUE
WRITE (*,(T2, A)) 'Should the elektron-elektron interaction&
be included (Y/N) ? '
READ (*,(A1)) CONT
IF (INDEX ('Yy ', CONT).NE.0) THEN
IEE=1
ELSEIF (INDEX ('Nn',CONT).NE.0) THEN
IEE=0
ELSE
GOTO 2000
ENDIF
3000 CONTINUE
WRITE (*,(T2, A, I2, A)) &
'Dimension NDIM of the basis (1 ó NDIM ó ', NMAX,'): NDIM ='
READ (*,*, IOSTAT=IOS) NDIM
IF ((NDIM.LT.1).OR. (NDIM. GT.NMAX).OR. (IOS.NE.0)) THEN
WRITE (*,(T2, A/)) 'Input error!'
GOTO 3000
ENDIF
WRITE (*,(T2,A))&
'Labels J, K, M of the basis states (J, K, M ó 0; J+K+M ó 3):'
DO 7000 NR=1, NDIM
4000 CONTINUE
WRITE (*,(T2/T41, A, I2, A)) 'for state no. ', NR, ' J ='
READ (*,*, IOSTAT=IOS) JN (NR)
IF ((JN (NR).LT.0).OR. (JN (NR).GT.3).OR. (IOS.NE.0)) THEN
WRITE (*,(T2, A/)) 'Input error!'
GOTO 4000
ENDIF
5000 CONTINUE
WRITE (*,(T61, A)) 'K ='
READ (*,*, IOSTAT=IOS) KN (NR)
IF ((KN (NR).LT.0).OR. (KN (NR).GT.3-JN (NR)).OR. (IOS.NE.0)) THEN
WRITE (*,(T2, A/)) 'Input error!'
GOTO 5000
ENDIF
6000 CONTINUE
WRITE (*,(T61, A)) 'M ='
READ (*,*, IOSTAT=IOS) MN (NR)
IF ((MN (NR).LT.0).OR. (MN (NR).GT.3-JN (NR)-KN (NR))&
.OR. (IOS.NE.0)) THEN
WRITE (*,(T2, A/)) 'Input error!'
GOTO 6000
ENDIF
7000 CONTINUE
8000 CONTINUE
WRITE (*,(T2, A)) 'Variational parameter ALPHA (0.0 < ALPHA < 6.0&
): ALPHA ='
READ (*,*, IOSTAT=IOS) ALPHA
IF ((ALPHA.LE.0.D0).OR. (ALPHA.GE.6.D0).OR. (IOS.NE.0)) THEN
WRITE (*,(T2, A/)) 'Input error!'
GOTO 8000
ENDIF
!* <<<<<

! H2M=0.5D0*R0*EQUAD
LAMBDA=Z/ (2*R0*ALPHA)

```



```

      ENDIF
11000 CONTINUE
      WRITE (*,'(T2/T2, A)') 'Rerun program with different basis states&
      (Y/N)? '
      READ (*,'(A1)') CONT
      IF (INDEX ('Yy ', CONT).NE.0) THEN
        GOTO 3000
      ELSEIF (INDEX ('Nn',CONT).EQ.0) THEN
        GOTO 11000
      ENDIF
12000 CONTINUE
      WRITE (*,'(T2/T2, A)') &
      'Rerun program with completely new values (Y/N)? '
      READ (*,'(A1)') CONT
      IF (INDEX ('Yy ', CONT).NE.0) THEN
        GOTO 1000
      ELSEIF (INDEX ('Nn',CONT).EQ.0) THEN
        GOTO 12000
      ENDIF
      WRITE (*,'(T2//T2, A///)') 'Program ends!'
!* <<<<<<

      END

      SUBROUTINE EIGENX(A,B,NMAX,N,ALPHA,X,Y,Z,C,BETA,H1,H2)
!*-----
!* Subroutine EIGENX calculates all the eigenvalues and
!* eigenvectors of a real symmetric matrix A for the eigenvalue
!*! problem  $Ax = \lambda Bx$ , where B is a real, symmetric, positive definite
!* non-singular matrix, by two-fold application of the JACOBI
!* method.
!* --Input parameters--
!* A: Real symmetric matrix
!* {DOUBLE PRECISION array of dimensions (NMAX, NMAX)}
!* B: Real, symmetric, positive definite matrix
!* {DOUBLE PRECISION array of dimensions (NMAX, NMAX)}
!* NMAX: Maximum dimension
!* {INTEGER constant}
!* N: Dimension of matrices A and B (1 ≤ N ≤ NMAX)
!* {INTEGER variable}
!* Y: Auxiliary array
!* {DOUBLE PRECISION array of dimensions (NMAX, NMAX)}
!* Z: Auxiliary array
!* {DOUBLE PRECISION array of dimensions (NMAX, NMAX)}
!* C: Auxiliary array
!* {DOUBLE PRECISION array of dimensions (NMAX, NMAX)}
!* BETA: Auxiliary array
!* {DOUBLE PRECISION array of dimension (NMAX)}
!* H1: Auxiliary array
!* H2: Auxiliary array
!* {DOUBLE PRECISION array of dimension (NMAX)}
!* --Output parameters--
!* ALPHA: Eigenvalues  $\lambda$ , where ALPHA (1) ≤ ... ≤ ALPHA (N)
!* {DOUBLE PRECISION array of dimension (NMAX)}
!* X: Eigenvectors x, where (X (1, K), ... X (N, K)) is the
!* eigenvector pertaining to the eigenvalue ALPHA (K)
!* {DOUBLE PRECISION array of dimensions (NMAX, NMAX)}
!* --Subprogram called--
!* EIGEN {SUBROUTINE}
!*-----

      INTEGER, DIMENSION (NMAX):: ALPHA,BETA,H1,H2
      REAL (8), DIMENSION (NMAX, NMAX):: A,B,C
      REAL (8), DIMENSION (NMAX, NMAX): X, Y, Z

      IF ((N.LT.1).OR. (N.GT.NMAX)) THEN
        PRINT*,'Error in EIGENX: 1 ≤ N ≤ NMAX not satisfied'
        ELSE
          CALL EIGEN (B, NMAX, N, BETA, Y, X, H1, H2)
        END IF
      DO 10 I=1, N
        IF (BETA (I).LE.0.D0) THEN
          PRINT*,'Error in EIGENX: B singular or not positive definit'
          ELSE

```

```

      BETA (I) =SQRT (1.D0/BETA (I))

      END IF
10  CONTINUE

      DO 40 K=1, N
      DO 30 J=1, N
      X (K, J) =0.D0
      DO 20 L=1, N
      X (K, J)=X (K, J) +A (K, L)*Y (L, J)
20  CONTINUE
30  CONTINUE
40  CONTINUE
      DO 70 I=1, N
      DO 60 J=1, N
      C (I, J) =0.D0
      DO 50 K=1, N
      C(I,J)=C(I,J)+Y(K,I)*X(K,J)
50  CONTINUE
      C (I, J) =BETA (I)*C (I, J)*BETA (J)
60  CONTINUE
70  CONTINUE
      CALL EIGEN(C, NMAX, N, ALPHA, Z, X, H1, H2)
      DO 100 J=1, N
      DO 90 I=1, N
      X (I, J) =0.D0
      DO 80 K=1, N
      X(I,J)=X(I,J)+Y(I,K)*BETA(K)*Z(K,J)
80  CONTINUE
90  CONTINUE
100 CONTINUE

      END

```

```

      SUBROUTINE EIGEN (A, NMAX, N, ALPHA, X, H1, H2, H3)
!-----
!*
!*  The subroutine EIGEN calculates the eigenvalues and eigenvectors
!*  of a real, symmetric matrix A for the eigenvalue problem  $Ax=\lambda x$ 
!*  using the JACOBI method.
!*  --Input parameters--
!*  A:   Real, symmetric matrix
!*        {DOUBLE PRECISION array of dimensions (NMAX, NMAX)}
!*  NMAX: Maximum dimension
!*        {INTEGER constant}
!*  N:   Dimension of the matrix A ( $1 \leq N \leq NMAX$ )
!*        {INTEGER variable}
!*  H1:  Auxiliary array
!*        {DOUBLE PRECISION array of dimensions (NMAX, NMAX)}
!*  H2:  Auxiliary array
!*        {DOUBLE PRECISION array of dimension (NMAX)}
!*  H3:  Auxiliary array
!*        {DOUBLE PRECISION array of dimension (NMAX)}
!*  --Output parameters--
!*  ALPHA: Eigenvalues  $\lambda$ , where ALPHA (1)  $\leq \dots \leq$  ALPHA (N)
!*        {DOUBLE PRECISION array of dimension (NMAX)}
!*  X:   Normalised eigenvectors x, where (X (1, K), ..., X (N, K))
!*        is the eigenvector for the eigenvalue ALPHA (K)
!*        {DOUBLE PRECISION array of dimensions (NMAX, NMAX)}
!*-----
      INTEGER, DIMENSION (NMAX):: ALPHA,H2,H3
      REAL (8), DIMENSION (NMAX, NMAX):: A,X,H1

      IF ((N.LT.1).OR. (N.GT.NMAX)) THEN
      PRINT*,'Error in EIGEN: 1  $\leq$  N  $\leq$  NMAX not satisfied'
      ENDIF
      CONTINUE
      DO 20 N1=1, N
      DO 10 N2=1, N
      H1 (N1, N2) =A (N1, N2)
      IF (N1.EQ.N2) THEN
      X (N1, N2) =1.D0
      ELSE
      X (N1, N2) =0.D0
      ENDIF
10  CONTINUE

```

```

20  CONTINUE
   DO 30 N1=1, N
     ALPHA (N1) =H1 (N1, N1)
     H2 (N1) =ALPHA (N1)
     H3 (N1) =0.D0
30  CONTINUE
   IF (N.GT.1) THEN
     DO 160 I=1, LIMIT
       SM=0.D0
       DO 50 N1=1, N-1
         DO 40 N2=N1+1, N
           SM=SM+ABS (H1 (N1, N2))
40    CONTINUE
50    CONTINUE
     IF (SM.GT.EPS) THEN
       IF (I.LT.4) THEN
         TRESH=SM/ (5.D0*N*N)
       ELSE
         TRESH=0.D0
       ENDIF
       DO 110 N1=1, N-1
         DO 100 N2=N1+1, N
           G=100.D0*ABS (H1 (N1, N2))
           IF ((I.GT.4).AND. (ABS (ALPHA (N1)) +G.LT.ABS (ALPHA (N1)) +EPS) &
             .AND. (ABS (ALPHA (N2)) +G.LT.ABS (ALPHA (N2)) +EPS)) THEN
             H1 (N1, N2) =0.D0
           ELSEIF (ABS (H1 (N1, N2)).GT.TRESH) THEN
             H=ALPHA (N2)-ALPHA (N1)
             IF (ABS (H) +G.LT.ABS (H) +EPS) THEN
               T=H1 (N1, N2)/H
             ELSE
               THETA=H/ (2.D0*H1 (N1, N2))
               T=1.D0/ (ABS (THETA) +SQRT (1.D0+THETA*THETA))
               IF(THETA.LT.0.D0) T=-T
             ENDIF
             C=1.D0/SQRT(1.D0+T*T)
             S=T*C
             TAU=S/ (1.D0+C)
             H=T*H1 (N1, N2)
             H3 (N1)=H3 (N1)-H
             H3 (N2)=H3 (N2) +H
             ALPHA (N1)=ALPHA (N1)-H
             ALPHA (N2)=ALPHA (N2) +H
             H1 (N1, N2) =0.D0
             IF (N1.GT.1) THEN
               DO 60 J=1, N1-1
                 G=H1 (J, N1)
                 H=H1 (J, N2)
                 H1 (J, N1) =G-S*(H+G*TAU)
                 H1 (J, N2) =H+S*(G-H*TAU)
60    CONTINUE
               ENDIF
               IF ((N1+1).LE. (N2-1)) THEN
                 DO 70 J=N1+1, N2-1
                   G=H1 (N1, J)
                   H=H1 (J, N2)
                   H1 (N1, J) =G-S*(H+G*TAU)
                   H1 (J, N2) =H+S*(G-H*TAU)
70    CONTINUE
                 ENDIF
                 IF (N2.LT.N) THEN
                   DO 80 J=N2+1, N
                     G=H1 (N1, J)
                     H=H1 (N2, J)
                     H1 (N1, J) =G-S*(H+G*TAU)
                     H1 (N2, J) =H+S*(G-H*TAU)
80    CONTINUE
                   ENDIF
                   DO 90 J=1, N
                     G=X (J, N1)
                     H=X(J,N2)
                     X(J, N1)=G-S*(H+G*TAU)
                     X(J, N2)=H+S*(G-H*TAU)
90    CONTINUE
                   ENDIF
100   CONTINUE

```

```

110  CONTINUE
      DO 120 N1=1, N
        H2(N1)=H2(N1)+H3(N1)
        ALPHA (N1) =H2 (N1)
        H3 (N1) =0.D0
120  CONTINUE
      ELSE
        DO 150 K=1, N-1
          DO 140 L=K+1, N
            IF (ALPHA (K).GT.ALPHA (L)) THEN
              AUX=ALPHA (K)
              ALPHA (K)=ALPHA (L)
              ALPHA (L)=AUX
            DO 130 J=1, N
              H3 (J) =X (J, K)
              X (J, K) =X (J, L)
              X (J, L)=H3 (J)
130      CONTINUE
            ENDIF
          DO 140 CONTINUE
140      CONTINUE
150      CONTINUE
          GOTO 170
        ENDIF
160  CONTINUE
      PRINT*, 'Error in EIGEN: no convergence'
      ENDIF
170  CONTINUE

      END

```

### III. 2. Présentation du PROGRAMME 2

Ce programme est écrit en Fortran 90, il est composé de modules hors du programme principal appelé également sous programme qui permet de voir de prêt les différentes parties des calculs et les erreurs de compilations qu'on peut rencontrer.

Le module données regroupe la partie de quelques déclarations et d'instructions et permettant de faire entrer les paramètres demandés.

Le module base\_jkm détermine les différents termes jkm des bases

Le module elts\_matriciels permet de calculer les éléments matriciels de la constante de normalisation  $N$  et des énergies  $T, C, W$  et de l'hamiltonien  $H$ .

DGVCSP,DSVRGN,DFAC,DCONST,DWRRRN: sont des fonctions prédéfinies de Fortran.

Les expressions matriciels à la suite de leur longueur ont été également écrit sous différents sous programmes et sous forme de sous routines de fonctions.

Le module nn\_jkm comprend la fonction nn\_res de l'énergie  $N$ .

Le module that\_jkm comprend la fonction that\_res de l'énergie  $T$ .

Le module chat\_jkm comprend la fonction chat\_res de l'énergie  $C$ .

Le module what\_jkm comprend la fonction what\_res de l'énergie  $W$ .

Le programme principal fait appel aux différents modules pour dérouler le programme. Dans cette partie du programme, il y a la boucle lambda qui permet d'afficher ses différentes valeurs avec un pas bien défini et l'affichage des différentes valeurs des énergies moyennes de  $T, C, W, H$  et  $e_{\min}$

```

PROGRAM He_system
                                USE donnees
                                USE base_jkm
                                USE elts_matriciels
                                USE numerical_libraries, ONLY: DGVCSP,DSVRGN,DFAC,DCONST,DWRRRN
!-----
! Ce programme permet de calculer les energies des etats S doublement
! excites de l'helium (particulierement les etats Se (ou e designe la
! parite e= even = pair).
! La fonction d'onde utilisee est une fonction de type Hylleraas :
!   R1^J*R2^K*R12^M*EXP (-Alpha*(R1+R2))
! R1:vecteur position de l'electron 1 / au noyau
! R2:vecteur position de l'electron 2 / au noyau
! R12: distance interelectronique
! J, K et M forment les differents termes de la base
! alpha est le parametre variationnel non lineaire
!-----
IMPLICIT NONE
CHARACTER (LEN=20) fichier_ener
INTEGER :: j,ih, jh,i_alpha
REAL::alpha
! REAL (8), DIMENSION (n_val) :: Eval,E          ! E:Energie
! Appel du module donnees
      CALL entree_donnees                                ! charge nucleaire n_z
                                                         ! dimension n_dim
                                                         ! nombre quantique principal n_p
! Appel du module base_jkm   pour la formation des (j, k, m)
      CALL base (n_dim,n_base)                            ! n_base nombre de (j,k,m)
!
! Variation du parametre non lineaire alpha
      boucle_lambda: DO i_alpha = 1,200
                     alpha= 0.75+ DPROD(REAL(i_alpha),0.02)
                     lambda = REAL(n_z)/(n_p*r0*alpha)
!
!                                     lambda2 = 0.5.d0/lambda
!
! Appel du module elts_matriciels pour le calcul des elements matriciels NN, CHAT, WHAT, THAT
      CALL eltmatrix(n_base)
! Appel du module de diagonalisation

```

```

CALL DGVCSP (n_base, hmat, n_max, nmat, n_max, e_val, e_vec, n_max)

! DGVCSP :Calcule toutes les valeurs propres et vecteurs propres
! de l'equation generalisee aux valeurs propres Az = lBz, avec B symmetrique.
!
! Recherche du minimum et de ses vecteurs propres
!
CALL SELECTMIN (e_min,e_val,i_alpha,n_base)

! Calcul des elements de l'hamiltonien
erwt = 0.d0
erwc = 0.d0
erww = 0.d0
DO ih = 1, n_base
  DO jh = 1, n_base
    erwt = erwt + e_vec(ih, indice)*tmat(ih,jh)*e_vec(jh, indice)
    erwc = erwc + e_vec(ih, indice)*cmat(ih,jh)*e_vec(jh, indice)
    erww = erww + e_vec(ih, indice)*wmat(ih,jh)*e_vec(jh, indice)
  END DO
END DO
erwh = erwt + erwc + erww

!*****
WRITE(*,*)'<T> = ',ERWT,' eV'
WRITE(*,*)'<C> = ', ERWC,' eV'
WRITE(*,*)'<W> = ', ERWW,' eV'
WRITE(*,*)'<H> = ', ERWH,' eV'
!*****

! Ouverture du fichier energie de la forme *.dat

! PRINT*, 'Donner le nom du fichier avec l'extension .dat'
! READ (*, '(A)') fichier_ener
! OPEN (unit=11, file = fichier_ener,status='new')

! CALL DWRRRN ('e_val', 1, n_base, e_val, 1, 0)
! WRITE (*,*)'lambda = ', lambda, ' e_min =', e_min(i_alpha), ' indice =', indice
!
! Pause "appuyer sur entree pour continuer!"
! CALL DWRRRN ('e_vec', n_base, n_base, e_vec, n_max, 0)

! Arrange en ordre croissant les elements d'un tableau.

! CALL DSVRGN (n_base, e_val, e)

! Usage : CALL SVRGN (N, RA, RB)
!
! WRITE (*,*) (E (i_e), i_e=1, n_base)

!
! WRITE (11, '(F6.4, 1X, 125F16.11)') lambda, (e (j), j=1, n_base)
! WRITE (*, '(F6.4, 5X, F17.11, 5X, F16.11)') lambda, e_min (i_alpha), erwt

! Ecriture des fichiers energie
!
! Pause "appuyer sur entree pour continuer!"
END DO boucle_lambda

! Recherche du minimum des minima
! i_alpha = i_alpha-1
! CALL SELECTMIN (e_fin,e_min,veclig,veccol,e_veclig,e_veccol,1,i_alpha)

CONTAINS

SUBROUTINE SELECTMIN (E1, E2, i_a, n_b)
  INTEGER::i_a,n_b
! INTEGER, PARAMETER :: n_m =200
  REAL(8) E1(n_max),E2(n_max)

  !e_min(n)=e1(n)
  !e_val(n)=e2(n)
  !i_alpha=i_a
  !n_base=n_b

```



```

!e_veclig(i_alpha,i)= Vec1(n,n)
!e_vec(indice,i)= evec1(n,n)
!e_veccol(i_alpha,i)=Vec2(n,n)
!e_vec(i,indice)=evec2(n,n)

!e_min(i_alpha)=e_val(1)
E1 (i_a) = E2 (1)
! Recherche du minimum
    boucle_emin:      DO i = 1, n_b
                        IF (E1 (i_a)>= E2 (i)) THEN
                            E1 (i_a) = E2 (i)
                            Indice =i
                        ELSE
                            CYCLE boucle_emin
                        ENDIF
                    END DO boucle_emin
! Recherche des vecteurs propres correspondant au minimum trouve
!     boucle_evec:      DO i = 1, n_base
!                         vec1 (i) = evec1 (indice,i)
!                         vec2 (i) = evec2 (i,indice)
!                         END DO boucle_evec
!     WRITE (*,*) (vec1 (j), j=1, n_base)
!     WRITE (*,*) (vec2 (j), j=1, n_base)

    RETURN
    END SUBROUTINE SELECTMIN

END PROGRAM He_system

!*****
MODULE donnees

IMPLICIT NONE

INTEGER, PARAMETER :: n_max =200           ! nombre max de termes de la base
REAL (8), PARAMETER :: r0 = 0.52917d0      ! rayon de Bohr
REAL (8), PARAMETER :: equad = 14.40d0     ! charge elementaire
REAL (8), PARAMETER :: h2m = 0.5*r0*equad  ! constante
INTEGER :: n_z                             ! charge du noyau
INTEGER :: n_p                             ! seuil d'ionisation
INTEGER :: n_dim                           ! dimension de la base
INTEGER, DIMENSION (n_max) :: jn,kn,mn     ! indices de la base
INTEGER :: n_base,indice                  ! nombre de bases (j,k,m)
REAL (8) :: lambda                        ! parametre variationnel
REAL(8),DIMENSION(n_max,n_max):: nmat,cmat,tmat,wmat,hmat,e_vec
REAL(8) e_val(n_max),e(n_max),e_min(n_max)
REAL (8) erwt,erwc,erww,erwh
!<T>= erwt expectation value of kinetic energy
!<C>= erwc expectation value of the Coulomb energy(nucleus-electron)
!<W>= erww Expectation value of the interaction energy of the electrons

CONTAINS

SUBROUTINE Entree_donnees
!-----
! Ce sous programme retourne les valeurs de :
! la charge du noyau Z n_z
! la dimension n_dim
! du seuil d'ionisation n_p
!-----
    PRINT*,'Introduire la charge du noyau Z avec 2 <= Z <= 12 ?'
    READ*, n_z
    PRINT*,'Donner la dimension telle que n_dim <= j + k + m '
    READ*, n_dim
    PRINT*,'Quel est le seuil d"ionisation'
    READ*,n_p
    END SUBROUTINE Entree_donnees

END MODULE donnees
!*****

```

```

MODULE base_jkm
    USE donnees
    !
    IMPLICIT NONE
    !
    CONTAINS
    !
    SUBROUTINE Base (n_dim,n_base)
    !-----
    ! Sous programme retourne les differents termes jkm appartenant aux bases
    ! variables locales : jb, kb, mb,index_base
    ! variables a retourner : jn, kn, mn, n_base
    !-----
    INTEGER:: n_base,n_dim,jb, kb, mb,i
    !
    !   index_base = ndim - 1           ! valeur de index_base
    n_base = 0
    boucle_jb : DO jb = 0, n_dim      ! boucle du 1er terme de la base
        boucle_kb : DO kb = 0,(n_dim-jb),2 ! boucle du 2eme terme de la base
            boucle_mb : DO mb = 0,(n_dim-jb-kb) ! boucle du 3eme terme de la base
                n_base = n_base+1
                jn(n_base) = jb
                kn(n_base) = kb
                mn(n_base) = mb
            END DO boucle_mb
        END DO boucle_kb
    END DO boucle_jb
    WRITE(*,'(314)')(jn(i),kn(i),mn(i),i=1,n_base)
    PRINT*,'nombre de bases = ',n_base
    !   PRINT*,'pause base'
    !   READ*
    RETURN
END SUBROUTINE Base
!
END MODULE base_jkm
!*****
MODULE elts_matriciels
    USE donnees
    USE nn_jkm
    USE chat_jkm
    USE what_jkm
    USE that_jkm

    IMPLICIT NONE
    !
    CONTAINS
    !
    SUBROUTINE Eltmatrix(n_base)
    !-----
    ! Sous programme calculant les elements matriciels de l'hamiltonien
    ! variables locales : mm,mp
    ! variables externes :jn,kn,mn,n_base
    ! fonctions appelees :nn,chat,what,that
    ! variables recherchees :j1,k1,m1,j2,k2,m2,nmat,cmat,wmat,tmat,hmat
    !-----
    INTEGER::mm,mp,n_base,j1,k1,m1,j2,k2,m2,j,k,m
    !
    !   WRITE(*,'(6A3,2X,6A12)')j1',k1','m1','j2','k2','m2', &
    !                                           'XNMAT','CMAT','WMAT','TMAT','hmat'
    boucle_mm : DO mm = 1,n_base
        j1 = jn(mm)
        k1 = kn(mm)
        m1 = mn(mm)
        boucle_mp : DO mp = 1,mm
            j2 = jn(mp)
            k2 = kn(mp)
            m2 = mn(mp)
            j = j1 + j2
            k = k1 + k2
            m = m1 + m2
        ! Calcul des elements matriciels directs
        ! Matrice norme
        nmat(mm,mp) = nn(j,k,m)
        nmat(mp,mm) = nmat(mm,mp)
        ! Matrice energie d'interaction noyau-electron
        cmat(mm,mp) = -n_z*equad*chat(j,k,m)
        cmat(mp,mm) = cmat(mm,mp)
    END DO boucle_mp
    END DO boucle_mm
    END SUBROUTINE Eltmatrix

```

```

! Matrice energie d'interaction electron-electron
  wmat(mm,mp) = equad*what(j,k,m)
  wmat(mp,mm) = wmat(mm,mp)
! Matrice energie cinetique
  Tmat(mm,mp) = h2m*that(j1,k1,m1,j2,k2,m2)
  Tmat(mp,mm) = Tmat(mm,mp)
! Matrice hamiltonien
  hmat(mm,mp) = cmat(mm,mp)+wmat(mm,mp)+tmat(mm,mp)
  hmat(mp,mm) = hmat(mm,mp)
! Ecriture des indices et elements matriciels correspondants
!   WRITE(*,'(6I3,2X,5F12.7)')j1,k1,m1,j2,k2,m2,      &
!   co*XNMAT(mm,mp),co*CMAT(mm,mp),co*WMAT(mm,mp), &
!   co*TMAT(mm,mp),co*hmat(mp,mm)
!   END DO boucle _mp
END DO boucle _mm
!
END SUBROUTINE Eltmatrix

END MODULE elts_matriciels

```

### III.3. Discussions sur les programmes

Nous avons réadapté en Fortran 90 le PROGRAMME 1 initialement conçu en Fortran 77 [36].

C'est un programme très intéressant car il permet de faire les calculs des composantes  $\langle T \rangle$ ,  $\langle C \rangle$  et  $\langle W \rangle$  de l'énergie totale et les valeurs des vecteurs propres pour différents valeurs de alpha. Ce programme a aussi l'avantage de faire les calculs pour les différentes bases.

Le PROGRAMME 2 affiche les résultats des différentes énergies et les valeurs de lambda correspondant. Nous pouvons identifier l'énergie minimale recherchée. Dans ce programme nous n'avons pas besoin de faire entrer les différentes bases, il est conçu pour calculer les énergies pour treize bases. Nous avons complété le programme afin pour qu'il puisse afficher les différentes valeurs des énergies  $\langle T \rangle$ ,  $\langle C \rangle$ ,  $\langle W \rangle$  et  $\langle H \rangle$ . Cela est possible pour le cas des états dont les expressions des éléments matriciels ne sont pas une somme de plusieurs termes : états  $2p^2$ ,  $3d^2$ ,  $4f^2$ .

Pour les autres états une modification importante du programme est nécessaire. Nous comptons faire cette modification du PROGRAMME 2 dans la suite de ce travail.

Dans le cadre de ce travail nous avons calculé les énergies totales de l'état  $2p^2$ ,  $3d^2$ ,  $4f^2$  comme application du PROGRAMME 2. Cela nous a permis de maîtriser les programmes de calculs.

### III. 4. Applications

#### **Tableau :** Energies et coefficients $\lambda$ pour les états $2p^2 3d^2$ et $4f^2$ des systèmes héliumoides.

Les énergies sont en eV

##### **Etat $2p^2$**

Z = 2 E = -19.18595 $\lambda = 1.79979$	Z = 3 E = -48.39549 $\lambda = 2.92229$	Z = 4 E = -91.15226 $\lambda = 3.97842$	Z = 5 E = -147.48738 $\lambda = 5.07997$	Z = 6 E = -217.41345 $\lambda = 6.09597$
Z = 7 E = -300.93649 $\lambda = 7.11196$	Z = 8 E = -398.05977 $\lambda = 8.30660$	Z = 9 E = -508.78516 $\lambda = 9.34492$	Z = 10 E = -633.11381 $\lambda = 10.38325$	Z = 11 E = -771.04650 $\lambda = 11.42157$
Z = 12 E = -922.58375 $\lambda = 12.45990$	Z = 13 E = -1087.72592 $\lambda = 13.49822$	Z = 14 E = -1266.47328 $\lambda = 14.53655$	Z = 15 E = -1458.82604 $\lambda = 15.57487$	

Le tableau de valeurs ci-dessus représente les résultats des calculs sur les énergies totales E et les coefficients  $\lambda$  de l'hélium et des ions héliumoides pour différentes charges nucléaires de l'état  $2p^2$

##### **Etat $3d^2$**

Z = 2 E = -8.58407 $\lambda = 1.19984$	Z = 3 E = -21.54973 $\lambda = 1.94819$	Z = 4 E = -40.49833 $\lambda = 2.70932$	Z = 5 E = -65.45728 $\lambda = 3.38665$	Z = 6 E = -96.44066 $\lambda = 4.15330$
Z = 7 E = -133.45612 $\lambda = 4.84551$	Z = 8 E = -176.50832 $\lambda = 5.53773$	Z = 9 E = -225.60021 $\lambda = 6.22995$	Z = 10 E = -280.73372 $\lambda = 6.92216$	Z = 11 E = -341.91018 $\lambda = 7.61438$
Z = 12 E = -409.13054 $\lambda = 8.30660$	Z = 13 E = -482.39546 $\lambda = 8.99880$	Z = 14 E = -561.70548 $\lambda = 9.69103$	Z = 15 E = -647.06096 $\lambda = 10.38325$	

Le tableau de valeurs ci-dessus représente les résultats des calculs sur les énergies totales E et les coefficients  $\lambda$  de l'hélium et des ions héliumoides pour différentes charges nucléaires de l'état  $3d^2$

**Etat  $4f^2$** 

Z = 2 E = -4.88667 $\lambda = 0.91735$	Z = 3 E = -12.21609 $\lambda = 1.46114$	Z = 4 E = -22.89844 $\lambda = 1.98921$	Z = 5 E = -36.94974 $\lambda = 2.53998$	Z = 6 E = -54.37958 $\lambda = 3.11497$
Z = 7 E = -75.19433 $\lambda = 3.63413$	Z = 8 E = -99.39813 $\lambda = 4.15330$	Z = 9 E = -126.99394 $\lambda = 4.67246$	Z = 10 E = -157.98385 $\lambda = 5.19162$	Z = 11 E = -192.36940 $\lambda = 5.71078$
Z = 12 E = -230.15175 $\lambda = 6.22995$	Z = 13 E = -271.33176 $\lambda = 6.74911$	Z = 14 E = -315.91011 $\lambda = 7.26827$	Z = 15 E = -363.88733 $\lambda = 7.78743$	

Le tableau de valeurs ci-dessus représente les résultats des calculs sur les énergies totales E et les coefficients  $\lambda$  de l'hélium et des ions héliumoides pour différentes charges nucléaires de l'état  $4f^2$

## CONCLUSION

Dans le présent travail, après une revue de quelques méthodes théoriques utilisées dans l'étude des systèmes à deux électrons, nous avons fait une étude détaillée de la méthode concernant la description des états singulets doublement excités. Cette méthode consiste à combiner la méthode variationnelle et la théorie de l'interaction des configurations par l'utilisation des fonctions d'onde de forme spéciale conçues à partir des fonctions d'onde hydrogénoïdes incomplètes et celles de type Hylleraas.

Aux termes de cette étude nous avons retenu ces principaux résultats :

- La revue de quelques méthodes théoriques utilisées en physique atomique, les calculs des expressions des différents éléments matriciels et l'étude des programmes de calculs mentionnés ci-dessus nous ont permis de mieux comprendre cette méthode.

- La nécessité d'une modification importante des programmes de calcul afin de calculer les composantes de l'énergie totale pour tous les états singulets doublement excités  $nlnl'$  et  $(nl)^2$ .

La perspective de ce travail est de poursuivre les calculs sur l'énergie totale et de ses composantes aussi bien pour les états singulets et triplets  $nlnl'$ ,  $(nl)^2$  que pour les états  $nln'l'$  avec  $n \neq n'$ . Nous pensons également calculer les largeurs totales des états doublement excités.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1- Hicks P. J., Comer J., J. Phys. B: **8** 1866 (1975)
- 2- Rudd M. E., Phys. Rev. Lett. **15**, 580 (1965)
- 3- Bordenave-Montesquieux A., Gleizes A., Rodière M. and Benoit-Cattin P. J. Phys. B **6**, 1997 (1973)
- 4- Gelebart F., Tweed R. J. and Peresse J., J. Phys. B **9** 1739 (1976)
- 5- Rodbro M., Bruch R. and Bisgaard P., j. Phys. B **12**, 2413 (1979)
- 6-Bruch R., Paul G., Andra J. and Lipsky L., Phys. Rev. A **12**, 1808 ( 1975 )
- 7- Ziem P., Bruch R. and Stolterfoht N., J. Phys. B **8**, L 480 (1975)
- 8- Doscheck G. A., Meekins J. F., Kreplin R. W., Chubb T. A. and Friedmann H., Astrophys. J. **164**, 165 (1971)
- 9- Walker A. B. C., Jr and Rugge H. R., Astrophys. J. **164**, 181 (1971)
- 10- Domke M. Xue C., Puchmann A., Mandel T., Hudson E., Shirley D., Kaindl G., Greene C., Sadeghpour H. R. and Petersen H., Phys. Rev. Lett. **66**, 1306 ( 1991 )
- 11-Domke M., Schulz K., Remmers G., Gutierrez A., Kaindl G. and Wintgen D., Phys. Rev. A **51**, R4309 (1995)
- 12- Domke M., Schulz K., Remmers G., Kaindl G. and Wintgen D., Phys. Rev. A **53**, 1424 (1996 )
- 13- Menzel A., Frigo S. P., Whitfield S. B., Caldwell C. D. and Kraus M. O., Phys. Rev. Lett. **75**, 1479 (1995)
- 14- Sokell E. Wills A. A., Comer J. and Hammond P., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **29**, L 83 (1996)
- 15- Diehl S., Cubaynes D., Bizau J. P., Wuilleumier F. J., Kennedy E. T., Mosnier J.P. and Morgan T. J., J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.**32**, 4193 (1999)
- 16- Balashov V. V., Grishanova S. L., Kruglova I. M. and Senashenko V. S., Opt. Spectrosc. **28**, 859 (1970)
- 17- Senashenko V. S. and Wagué A., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **12**, L269 (1979)
- 18- Wagué A., Safronava U. I., and Senashenko V. S., Opt. Spectrosc. **51**, 951 (1981)
- 19- Wagué A., Z. Phys. D: Atoms, Molecules and Cluster **6**, 337 (1987)
- 20- Wagué A., Z. Phys. D: Atoms, Molecules and Cluster **8**, 251 (1988)
- 21- Wagué A., Z. Phys. D: Atoms, Molecules and Cluster **13**, 123 (1989)
- 22- Wagué A., Z. Phys. D: Atoms, Molecules and Cluster **15**, 199 (1990)

- 23- Wagué A., These de Doctorat d'Etat, N 115, Universite Paul Sebastier de Toulouse (1984)
- 24- Faye N. A. B. and Wagué A., Z. Phys. D **31**, 37 (1994)
- 25- Faye N. A. B. and Wagué A., Z. Phys. B **28**, 1735 (1995)
- 26- Ndao A. S., Wagué A., Faye N. A. B. and Konté A., Eur. Phys. J. D **5**, 327 (1999)
- 27- Biaye M., Thèse de Doctorat d'état, Université Cheikh Anta Diop (2005)
- 28- Christian Ngo Hélène Ngo p.294-295 ; Masson, Paris, 1995
- 29- Jean Louis Rivail Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes
- 30- Feschbach H., Ann. Phys. **19**, 287 (1962)
- 31- Hahn V., O' Malley T. F., Spruch L., Phys. Rev. **128**, 932 (1962)
- 32- Bachau H., J.Phys.B: At. Mol. Opt. Phys.**17**, 1771 (1984)
- 33- Oberoi R. S., J. Phys. B. **5**, 1120 (1972)
- 34- Chang K. T., Davis B. F., Phys. Rev. A **26**, 2743 (1982)
- 35- Herrick D. R. and Sinanoglu O., Phys. Rev. A **11**, 97 (1975)
- 36- Schmid E. W., Spitz G. and Losch W., Theoretical physics on personal computer. Brelin Heidelberg, New York, London, Paris Tokyo (1897)