

Orsay

n° d'ordre:

A mon ami François,

M. Telmini

UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

THÈSE

présentée

pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES

par

Mourad TELMINI

Sujet

**CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE THÉORIQUE DES ÉTATS
DOUBLEMENT EXCITÉS DES ALCALINO-TERREUX**

Soutenue le 4 octobre 1993 devant la commission d'examen

Mr.	Jacques BAUCHE	Président
Mme.	Mireille AYMAR	
Mr.	Habib BOUCHRIHA	
Mr.	Bertrand CARRÉ	
Mme.	Annick GIUSTI-SUZOR	

A mes parents
A mon pays

شكر و إهداء

أهدي هذه الأطروحة إلى والدي العزيزين ،

كما يسعدني أن أتوجه بالشكر إلى كل الذين ساهموا في إنجاز هذا العمل . أخص بالذكر كل المدرسين و الأساتذة الذين تتلمذت على أيديهم . كما لا أود أن أنسى كل أقاربي و أصدقائي و زملائي في الدراسة .

مراد التلميني

REMERCIEMENTS

Je tiens en premier lieu à exprimer ma profonde gratitude à Madame Mireille Aymar pour avoir dirigé cette thèse avec beaucoup de dévouement et de gentillesse ainsi que pour sa disponibilité et sa grande compétence.

Une partie importante de ce travail a été réalisé en collaboration étroite avec Monsieur Jean-Marie Lecomte. Je le remercie particulièrement pour m'avoir fait profiter avec beaucoup de volontarisme de sa virtuosité aussi bien dans la manipulation des concepts physiques que dans celle des outils mathématiques.

La collaboration avec Madame Eliane Luc-Koenig m'a été très agréable. J'ai pu apprécier sa grande rigueur surtout pendant l'élaboration de ce manuscrit, une rigueur qui témoigne d'une maîtrise parfaite de la physique.

Monsieur Jacques Bauche, mon professeur de D.E.A., m'a honoré en acceptant de présider le jury. Je suis particulièrement sensible à ce geste ainsi que pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mon travail.

Madame Annick Giusti-Suzor et Monsieur Bertrand Carré ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je les remercie d'avoir aussi bien réalisé cette tâche prenante.

La présence de Monsieur Habib Bouchriha, professeur à la faculté des sciences de Tunis, dans le jury est pour moi à la fois un honneur et un plaisir. Je le remercie pour ce geste.

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui ont manifesté un intérêt à mon travail.

CONTRIBUTIONS TO THE THEORETICAL STUDY OF DOUBLY EXCITED STATES OF ALKALINE-EARTH ATOMS

Abstract. This thesis reports three theoretical studies of doubly excited states of alkaline-earth atoms (calcium and barium). In all these studies we use the variational eigenchannel R -matrix method.

In the first study, we are interested with the $J = 0$ and $J = 2$ bound and autoionising even-parity spectra of calcium below the $3d$ threshold. We demonstrate that the 'classical' approach which combines the eigenchannel R -matrix method and the multichannel quantum defect theory is well adapted to describe these spectra which are dominated by the presence of the very strongly correlated $3d^2$ and $4p^2$ doubly excited states. The predictions concerning $3dnl$ autoionising levels were followed by an experiment which confirmed them.

The second study concerns the $6pnf$ autoionising Rydberg series of barium. We present an interpretation of the very large autoionisation widths of the $6pnf$ levels and perfectly reproduce the experimental photoionisation spectra. This study allowed us to compare two different treatments of the spin-orbit interaction which is important in this heavy atom.

Finally, in the third study we show that the 'classical' approach used in the latter two studies is not suited to correctly describe the high-lying autoionising doubly-excited states $6d^2$ and $7p^2$ of barium. We present a new method based on the construction of an R -matrix which acts only on the continua and on the analysis of the resonance characteristics (positions, width,...) with the time-delay matrix. The preliminary comparisons with very recent experimental data are encouraging.

the 1990s, the number of people with a university degree has increased in all countries. The increase is most pronounced in the Netherlands, where the number of university graduates has increased from 15% in 1970 to 33% in 1995. The increase is also significant in the United States, where the number of university graduates has increased from 15% in 1970 to 25% in 1995.

The increase in university graduates has led to a shift in the demand for skills. The demand for high skills has increased, while the demand for low skills has decreased. This has led to a shift in the wage structure, with high-skilled workers receiving higher wages and low-skilled workers receiving lower wages. This has led to a widening of the wage gap between high and low skilled workers.

The widening of the wage gap has led to a shift in the income distribution. The income of high-skilled workers has increased, while the income of low-skilled workers has decreased. This has led to a widening of the income gap between high and low skilled workers. This has led to a shift in the social structure, with high-skilled workers becoming a larger part of the population and low-skilled workers becoming a smaller part.

The shift in the social structure has led to a shift in the political structure. High-skilled workers have become a more influential part of the population, while low-skilled workers have become a less influential part. This has led to a shift in the political agenda, with high-skilled workers' interests becoming a more prominent part of the political agenda and low-skilled workers' interests becoming a less prominent part.

The shift in the political structure has led to a shift in the economic structure. High-skilled workers have become a more influential part of the population, while low-skilled workers have become a less influential part. This has led to a shift in the economic agenda, with high-skilled workers' interests becoming a more prominent part of the economic agenda and low-skilled workers' interests becoming a less prominent part.

The shift in the economic structure has led to a shift in the social structure. High-skilled workers have become a more influential part of the population, while low-skilled workers have become a less influential part. This has led to a shift in the social agenda, with high-skilled workers' interests becoming a more prominent part of the social agenda and low-skilled workers' interests becoming a less prominent part.

The shift in the social structure has led to a shift in the political structure. High-skilled workers have become a more influential part of the population, while low-skilled workers have become a less influential part. This has led to a shift in the political agenda, with high-skilled workers' interests becoming a more prominent part of the political agenda and low-skilled workers' interests becoming a less prominent part.

The shift in the political structure has led to a shift in the economic structure. High-skilled workers have become a more influential part of the population, while low-skilled workers have become a less influential part. This has led to a shift in the economic agenda, with high-skilled workers' interests becoming a more prominent part of the economic agenda and low-skilled workers' interests becoming a less prominent part.

The shift in the economic structure has led to a shift in the social structure. High-skilled workers have become a more influential part of the population, while low-skilled workers have become a less influential part. This has led to a shift in the social agenda, with high-skilled workers' interests becoming a more prominent part of the social agenda and low-skilled workers' interests becoming a less prominent part.

the study. The results of the study are discussed in the context of the literature on the topic.

The study was conducted in a large, multi-ethnic, multi-religious, multi-cultural, and multi-lingual city in the north-western part of Pakistan. The city is one of the most densely populated and rapidly growing cities in the country. It is a cosmopolitan city with a diverse population. The city is home to a large number of ethnic groups, including Punjabis, Pashtuns, Baluchis, and Sindhis. It is also home to a large number of religious groups, including Muslims, Christians, and Hindus. The city is a melting pot of different cultures and languages. The city is a vibrant and dynamic city with a rich and diverse heritage.

The study was conducted in a large, multi-ethnic, multi-religious, multi-cultural, and multi-lingual city in the north-western part of Pakistan. The city is one of the most densely populated and rapidly growing cities in the country. It is a cosmopolitan city with a diverse population. The city is home to a large number of ethnic groups, including Punjabis, Pashtuns, Baluchis, and Sindhis. It is also home to a large number of religious groups, including Muslims, Christians, and Hindus. The city is a melting pot of different cultures and languages. The city is a vibrant and dynamic city with a rich and diverse heritage.

The study was conducted in a large, multi-ethnic, multi-religious, multi-cultural, and multi-lingual city in the north-western part of Pakistan. The city is one of the most densely populated and rapidly growing cities in the country. It is a cosmopolitan city with a diverse population. The city is home to a large number of ethnic groups, including Punjabis, Pashtuns, Baluchis, and Sindhis. It is also home to a large number of religious groups, including Muslims, Christians, and Hindus. The city is a melting pot of different cultures and languages. The city is a vibrant and dynamic city with a rich and diverse heritage.

The study was conducted in a large, multi-ethnic, multi-religious, multi-cultural, and multi-lingual city in the north-western part of Pakistan. The city is one of the most densely populated and rapidly growing cities in the country. It is a cosmopolitan city with a diverse population. The city is home to a large number of ethnic groups, including Punjabis, Pashtuns, Baluchis, and Sindhis. It is also home to a large number of religious groups, including Muslims, Christians, and Hindus. The city is a melting pot of different cultures and languages. The city is a vibrant and dynamic city with a rich and diverse heritage.

The study was conducted in a large, multi-ethnic, multi-religious, multi-cultural, and multi-lingual city in the north-western part of Pakistan. The city is one of the most densely populated and rapidly growing cities in the country. It is a cosmopolitan city with a diverse population. The city is home to a large number of ethnic groups, including Punjabis, Pashtuns, Baluchis, and Sindhis. It is also home to a large number of religious groups, including Muslims, Christians, and Hindus. The city is a melting pot of different cultures and languages. The city is a vibrant and dynamic city with a rich and diverse heritage.

The study was conducted in a large, multi-ethnic, multi-religious, multi-cultural, and multi-lingual city in the north-western part of Pakistan. The city is one of the most densely populated and rapidly growing cities in the country. It is a cosmopolitan city with a diverse population. The city is home to a large number of ethnic groups, including Punjabis, Pashtuns, Baluchis, and Sindhis. It is also home to a large number of religious groups, including Muslims, Christians, and Hindus. The city is a melting pot of different cultures and languages. The city is a vibrant and dynamic city with a rich and diverse heritage.

Table des matières

I	INTRODUCTION	19
II	APPROCHES THÉORIQUES	29
0.1	Hypothèses	31
0.2	Définitions	33
0.2.1	Volume de réaction	33
0.2.2	Voies de fragmentation	34
0.2.3	Les matrices de collision S et de réaction K	37
0.2.4	La matrice R de Wigner	40
1	LA THÉORIE DE LA MATRICE R	43
1.1	Introduction	43
1.2	La méthode de Wigner-Eisenbud	46
1.2.1	Diffusion par un potentiel central	46
1.2.2	Discussion de la convergence du calcul	49
1.2.3	Correction de Buttle	52
1.2.4	Problème à N voies	53
1.3	La méthode itérative aux voies propres	58
1.3.1	Principes de la méthode	58
1.3.2	Principe variationnel	59
1.3.3	Calcul itératif	61
1.4	La méthode directe aux voies propres	62
1.4.1	Principe variationnel sur la dérivée logarithmique	62

1.4.2	Critères généraux sur les bases	64
1.4.3	Propriétés du système propre généralisé	65
1.4.4	Expression de la matrice R	69
1.4.5	Comparaison avec la méthode de Wigner-Eisenbud	70
1.4.6	Applications à des systèmes autres que les alcalino-terreux	71
2	LA THÉORIE DU DÉFAUT QUANTIQUE A PLUSIEURS VOIES	73
2.1	Introduction	73
2.2	Les fonctions de Coulomb	74
2.2.1	La fonction régulière f^0	75
2.2.2	La fonction irrégulière g^0	77
2.2.3	Les fonctions f et g	78
2.2.4	Les fonctions f^+ et f^-	79
2.3	La théorie du défaut quantique A une voie	80
2.3.1	Les fonctions \mathcal{K} et \mathcal{S}	80
2.3.2	États liés et formule de Rydberg	81
2.4	La théorie du défaut quantique A plusieurs voies (MQDT)	82
2.4.1	Les matrices S et K à courte portée	83
2.4.2	Réduction aux voies ouvertes	83
2.5	MQDT aux voies propres	84
2.5.1	Changement de repère	85
2.5.2	Problème à N voies	86
2.5.3	États liés	87
2.5.4	États fortement liés	88
2.5.5	Graphes de Lu-Fano	88
2.5.6	Moments dipolaires propres et section efficace de photoionisation . .	94
2.6	MQDT "phaseshiftée"	96
2.6.1	Symétries des graphes de Lu-Fano: déphasages dans les voies de fragmentation	97
2.6.2	Modèle empirique simplifié de Cooke et Cromer	98

2.6.3	Réduction aux voies fermées, définition d'une matrice de réaction complexe	100
2.6.4	Paramètres "déphasés"	103
2.6.5	Développement des continuums effectifs sur les voies ouvertes	107
2.6.6	Moments de transition dipolaire	109
3	SYSTÈMES ATOMIQUES A DEUX ÉLECTRONS DE VALENCE	111
3.1	Introduction	111
3.2	La méthode en couplage <i>LS</i>	112
3.2.1	Fonctions radiales monoélectroniques	113
3.2.2	Construction de la base à deux électrons	116
3.2.3	Résolution du système propre généralisé	119
3.3	La méthode en couplage <i>jj</i>	121
3.3.1	Effets de couplage spin-orbite	121
3.3.2	Fonctions monoélectroniques	121
3.3.3	Construction de la base	122
3.4	Obtention des paramètres MQDT	123
3.4.1	Matrice de réaction à courte portée	123
3.4.2	Moments de transition dipolaire	124
3.4.3	Calcul de matrice <i>R</i> en couplage <i>LS</i> combiné à la transformation de repère <i>jj</i> - <i>LS</i>	125

III RÉSULTATS

127

4 LES SPECTRES PAIRS DU CALCIUM

129

4.1	Introduction	129
4.2	Calcul de matrice <i>R</i>	132
4.3	Identification des perturbateurs	138
4.4	Séries discrètes	142
4.5	Spectres de photoionisation	143

4.6	Positions des niveaux autoionisants	145
4.6.1	Spectre autoionisant $J = 0$	145
4.6.2	Spectre autoionisant $J = 2$	147
4.7	Spectres pairs $J = 1, 3$	153
4.7.1	Spectre pair $J = 1$	153
4.7.2	Spectre pair $J = 3$	156
4.7.3	Spectres de photoionisation	159
4.8	Corrélations radiales et angulaires	161
4.9	Article: Aymar and Telmini (1991) <i>J. Phys. B.</i> vol. 24, p 4935	166
5	LES NIVEAUX AUTOIONISANTS $6p_{nf}$ DU BARYUM	189
5.1	Introduction	189
5.2	Calculs de matrice R	191
5.2.1	Calcul en couplage LS	191
5.2.2	Calcul en couplage jj	192
5.2.3	Niveaux initiaux	192
5.3	Paramètres MQDT déphasés	194
5.3.1	Voies fermées et matrices de réaction réduites	194
5.3.2	Discussion des hypothèses des modèles empiriques	195
5.4	Spectres de photoionisation	196
5.4.1	A partir du niveau $5d6p\ ^1D_2$	197
5.4.2	A partir du niveau $5d6p\ ^3F_2$	197
5.4.3	Au-dessus du seuil $6p_{1/2}$	200
5.5	Largeurs d'autoionisation	201
5.6	Article: Telmini <i>et al</i> (1993) <i>J. Phys. B.</i> vol 26, p 233	205
6	LES NIVEAUX $6d^2$ ET $7p^2$ DU BARYUM	227
6.1	Introduction	227
6.2	Calculs par la méthode "usuelle"	228
6.3	Nouvelle approche	230
6.3.1	Identification des résonances et nouvelle partition	233

6.3.2	Mise en évidence des niveaux doublement excités	234
6.4	Décomposition de la matrice de collision S	235
6.4.1	La matrice collision non résonante $S^{(0)}$	235
6.4.2	La matrice de collision “déphasée” \tilde{S}	236
6.5	Densité d'états et matrice Q	237
6.5.1	Densité d'états	237
6.5.2	La matrice Q	238
6.5.3	Analyse des résultats	238
6.5.4	Rapports de branchement	240
6.6	Corrélations radiales et angulaires	241
6.6.1	Corrélations en coordonnées hypersphériques	244
6.6.2	Densité radiale de probabilité	244
6.6.3	Analyse des graphes	245
6.7	Article: Lecomte <i>et al</i> (1993) soumis à <i>J. Phys. B.</i>	255
IV	CONCLUSION GÉNÉRALE	297
A	Les fonctions hypergéométriques dégénérées	305
B	Expressions analytiques de $\rho(\theta_{12})$	307
	BIBLIOGRAPHIE	311

Liste des Tables

4.1	Voies ouvertes et faiblement fermées	135
4.2	Fonctions de la base de la symétrie paire 1S	136
4.3	Positions des résonances du spectre autoionisant $J = 0$	148
4.4	Positions des résonances su spectre autoionisant $J = 2$	152
4.5	Voies ouvertes et faiblement fermées	153
4.6	Positions des niveaux $4p5p$ et $3dng$ $J = 1$	156
4.7	Positions des niveaux $4p5p$ et $3dng$ $J = 3$	157
4.8	Composition de la fonction d'onde du niveau P_0	161
4.9	Composition de la fonction d'onde du niveau P_2	161
4.10	Contributions des niveaux nl^2 et $nlml'$ dans la composition de P_0 et P_2 . . .	161
5.1	Symétries LS pour $J = 2, 3, 4$	191
5.2	Moment dipolaire vers la voie $6p_{3/2}nf[7/2]$	200
5.3	Paramètres MQDT pour les voies $6pnf$ et $6pnp$ en couplage LS	203
6.1	Voies ouvertes et faiblement fermées en couplage jj pour la symétrie paire $J = 4$	229
6.2	Seuils $6d$ expérimentaux et théoriques	230
6.3	Poids des niveaux purs $6d^2$ dans les résonances $6d^2$ $J = 4$ avec les deux partitions	234

Liste des figures

2.1	Graphes de Lu-Fano à deux voies	91
2.2	Courbes \mathcal{C} et \mathcal{C}'	92
2.3	Densité d'états d'une voie fermée	105
4.1	$V_i^{eff}(r)$ pour $l = 0, 1, 2$	133
4.2	Orbitales monoélectroniques 4s, 3d, 4p et 5p	133
4.3	Fonctions $u_{ni}^o(r)$ et $u_{ni}^c(r)$ pour $l = 0$	135
4.4	$\mu_\alpha(E)$ pour la symétrie 1S	137
4.5	$\mu_\alpha(E)$ pour la symétrie 1D	137
4.6	Graphe de Lu-Fano du spectre $J = 0$ en couplage jj	139
4.7	Graphe de Lu-Fano du spectre $J = 0$ en couplage LS	140
4.8	Graphe de Lu-Fano du spectre discret $J = 2$	142
4.9	Mélange pp-dd	145
4.10	Graphe de Lu-Fano du spectre autoionisant $J = 0$	146
4.11	Spectres pairs $J = 0$ du Ca (a), Sr (b) et Ba (c)	149
4.12	Graphe de Lu-Fano du spectre autoionisant $J = 2$	151
4.13	Graphe de Lu-Fano du spectre autoionisant $J = 1$	155
4.14	Graphe de Lu-Fano du spectre autoionisant $J = 3$	158
4.15	Spectre de photoionisation à partir du niveau 3d4p 3P_2	160
4.16	$\rho(r_1, r_2)$ pour P_0 et P_2	163
4.17	Courbes de niveaux de $\rho(r_1, r_2)$ pour P_0 et P_2	164
4.18	$\rho(\alpha, \theta)$ pour P_0 et P_2	165

5.1	Spectre de photoionisation du processus $5d6p \ ^1D_2 \longrightarrow J = 3$	198
5.2	Spectre de photoionisation du processus $5d6p \ ^3F_2 \longrightarrow J = 3$	199
5.3	Fonctions d'onde de l'électron externe pour les voies $6pnf$ et $5dng$	204
5.4	Fonctions d'onde de l'électron externe pour les voies $6pnp$ et $6snd$	204
6.1	$d(E)$ en couplage jj calculée avec les seuils expérimentaux (courbe pleine) et théoriques (courbe en pointillé)	229
6.2	Défauts quantiques propres μ_α , $\mu_\alpha^{(0)}$ et $\tilde{\mu}_\alpha$	232
6.3	Traces des matrices Q et Q^p	239
6.4	La charge effective $C(\alpha, \theta_{12})$	243
6.5	$\rho^{rad}(r_1, r_2)$ pour l'état $6d^2 \ ^1G$ (a) et courbes de niveaux (b)	246
6.6	$\rho^{rad}(r_1, r_2)$ pour l'état $5d7d \ ^1G$ (a) et courbe de niveaux (b)	247
6.7	$\rho(\alpha, \theta_{12})$ pour l'état $6d^2 \ ^1G$ (a), $6d^2$ pur (b), $5d7d \ ^1G$ (c) et $5d7d$ pur (d).	251
6.8	$\rho(\alpha, \theta_{12})$ pour l'état $6d^2 \ ^1D$. (a): densité totale, (b): $6d^2 + 7p^2$, (c): $6d^2$ pur et (d): $7p^2$ pur.	252
6.9	$\rho(\alpha, \theta_{12})$ pour l'état $6d^2 \ ^3P$. (a): densité totale, (b): $6d^2 + 7p^2$, (c): $6d^2$ pur.	253
6.10	$\rho(\alpha, \theta_{12})$ pour l'état $6d^2 \ ^3F$. (a): densité totale et (b) $6d^2$ pur.	254
B.1	Les fonctions $\rho_L(\theta_{12})$	309

Partie I

INTRODUCTION

Le travail présenté dans ce manuscrit concerne un ensemble d'études théoriques quantitatives de spectres liés ou autoionisants du calcium et du baryum, sous la limite d'ionisation double. Il s'inscrit dans le cadre de l'étude systématique des états doublement excités des alcalino-terreux lourds, entamée au laboratoire depuis quelques années [1,2,3,4,5,6]. Tous les spectres des alcalino-terreux sont dominés par la présence de niveaux doublement excités. Parmi ces niveaux, ceux situés sous la première limite d'ionisation perturbent les séries de Rydberg discrètes, alors que les autres, situés au-dessus de cette limite, forment des séries de Rydberg autoionisantes qui interagissent entre elles et avec les continums. Le calcul précis d'observables spectroscopiques (positions, largeurs d'autoionisation, sections efficaces de photoionisation...) est basé sur la méthode directe (non-itérative) de matrice R aux voies propres. Par ailleurs, ce travail théorique a été réalisé en liaison étroite avec l'expérience, aussi bien pour l'interprétation des spectres observés que pour la prédiction de spectres qui ne l'étaient pas encore. Avant de passer à la description des méthodes théoriques utilisées et des résultats obtenus, nous commençons par placer cette étude dans le cadre général des travaux antérieurs, réalisés par d'autres méthodes.

L'étude des atomes complexes (autres que l'hydrogène) s'est longtemps basée sur le modèle à électrons indépendants. Dans ce modèle, chaque électron se déplace dans un potentiel moyen créé par le noyau et les autres électrons et est caractérisé par le jeu de nombres quantiques nl où n est le nombre quantique principal et l le moment cinétique orbital. A un ensemble de valeurs de n et l des divers électrons, c'est à dire à ce qu'on appelle une configuration électronique, correspondent divers termes spectroscopiques, chacun d'eux correspondant à un couplage différent des moments cinétiques \vec{l} et des spins \vec{s} des électrons. En particulier, les états simplement ou doublement excités des atomes à deux électrons de valence sont notés $n_1 l_1 n_2 l_2 \ ^{2S+1}L^\pi$ en couplage LS , où L est le moment cinétique orbital total, S le moment de spin total et π la parité. En couplage jj , les états sont notés $n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 \ J^\pi$, où J est le moment cinétique total. Ce modèle a permis de rendre compte correctement des principales propriétés des spectres atomiques et en particulier

celles des états simplement excités.

La description théorique des états “multiplement” excités, où plusieurs électrons sont simultanément excités hors de la couche de valence est plus difficile car l’interaction entre les électrons de valence peut être plus importante que l’interaction de chaque électron de valence avec ceux des couches internes fermées. Il est alors nécessaire de tenir compte de cette interaction et de ne plus considérer ces électrons comme indépendants et il n’est plus possible d’associer chaque état à une seule configuration bien particulière.

Les effets dus à l’interaction entre les électrons de valence et ne pouvant être expliqués par un modèle à électrons indépendants sont connus sous le nom de “corrélations électroniques”. Les atomes les plus simples dans lesquels des effets de corrélations apparaissent sont les atomes à deux électrons de valence dont l’hélium et les alcalino-terreux.

La première mise en évidence expérimentale d’un effet de corrélation électronique a été obtenue par Madden et Codling (1963) [7] qui ont observé le spectre de photoabsorption de l’hélium en utilisant un rayonnement synchrotron. L’expérience mettait en évidence une excitation dominante d’une seule série, alors que le modèle à électrons indépendants prédisait l’observation de deux séries de raies d’intensité comparable associées aux séries de Rydberg ($2snp$ et $2pns$). Ce résultat a été interprété par Cooper et coll [8], comme la conséquence d’un fort mélange entre les deux séries de Rydberg. En substituant aux séries de Rydberg $2snp$ et $2pns$, les combinaisons linéaires $(\pm) = \frac{1}{\sqrt{2}}(2snp \pm 2pns)$, Cooper et coll. ont montré que la série (+) est beaucoup plus excitée que la série (-), en accord avec l’expérience.

Au delà de cet exemple qui est devenu un cas d’école, une compréhension systématique des effets des corrélations entre électrons de valence s’imposait. Ainsi, depuis une vingtaine d’années, une floraison de théories a vu le jour. Ces théories se sont naturellement intéressées à l’hélium comme l’exemple le plus simple d’atomes à deux électrons optiques. Parmi les travaux importants, il y a ceux basés sur la théorie des groupes [9,10] et ceux utilisant les coordonnées hypersphériques [11]. Ces études avaient pour but de proposer une classification des états doublement excités, autre que la classification par configuration du modèle à électrons indépendants. Les travaux théoriques utilisant la théorie des groupes sont basées sur l’exploitation des symétries du problème coulombien à trois corps. La prise

en compte de l'interaction coulombienne entre les deux électrons fait que l'hamiltonien n'est pas séparable. Cependant, en admettant que l'opérateur $|\vec{B}_1 - \vec{B}_2|^2$ où \vec{B}_1 et \vec{B}_2 sont les vecteurs de Runge-Lenz respectifs des deux électrons, définit une constante de mouvement, il est possible de définir un groupe de symétrie approché et de classer ainsi les états doublement excités. La diagonalisation de cet opérateur permet de définir deux nouveaux nombres quantiques appelés K et T . L'invariance de l'opérateur $|\vec{B}_1 - \vec{B}_2|^2$ est la trace d'un mouvement collectif des deux électrons. Un troisième nombre quantique, noté A et pouvant prendre les valeurs 0, +1 ou -1, permet de caractériser la symétrie de la fonction d'onde par rapport à "la selle de Wannier" ($r_1 = r_2$), où \vec{r}_1 et \vec{r}_2 repèrent les positions des deux électrons par rapport au noyau. Les traitements adiabatiques utilisant les coordonnées hypersphériques, $R = \sqrt{r_1^2 + r_2^2}$, $\alpha = \arctan(r_1/r_2)$ et l'angle θ entre les vecteurs \vec{r}_1 et \vec{r}_2 , résolvent l'équation de Schrödinger en séparant les mouvements liés à R d'une part et à α et θ d'autre part. Les corrélations radiales et angulaires sont décrites par les angles α et θ respectivement.

Les états doublement excités peuvent être classés en deux groupes: les états tels que $n_1 = n_2$, dans lesquels les deux électrons ont le même degré d'excitation et les états tels que $n_2 > n_1$, où un électron est plus excité que l'autre. Un résultat important qui ressort de ces études est que les états du premier groupe sont plus fortement corrélés que ceux du second groupe. Les nombres quantiques K et T sont particulièrement adaptés à la descriptions des états $n_1 = n_2$. Ces états sont notés $(K, T)_{n_1}^A 2^{S+1} L^\pi$. Parmi eux, les états $(n_1 - 1, 0)_{n_1}^+$, correspondants aux états de Wannier, sont les plus fortement corrélés.

Ces méthodes, très fructueuses pour comprendre le rôle des corrélations dynamiques dans les systèmes à deux électrons (He, H⁻ ou ions helimoïdes) et classer leurs états, sont peu adaptées au calcul quantitatif des positions et surtout des largeurs d'autoionisation des états doublement excités. Par ailleurs, elles ne sont pas directement utilisables pour classer les états doublements excités des alcalino-terreux. Le classement à l'intérieur d'un multiplet de n_1 donné n'est plus valable à cause de la levée de dégénérescence des seuils. Dans notre étude, nous ne nous sommes pas intéressés à la classification des états doublement excités des alcalino-terreux et nous conserverons la notation du modèle à électrons indépendants pour désigner les niveaux.

Nous allons maintenant citer les principales méthodes théoriques, complémentaires à celles indiquées ci-dessus, qui permettent d'obtenir des résultats quantitatifs. Parmi les très nombreuses méthodes proposées pour calculer les positions et les largeurs des niveaux doublement excités de l'hélium et des alcalino-terreux légers (béryllium et magnésium), on peut signaler la méthode des coordonnées complexes [12,13], celle des projecteurs de Feshbach [14], la méthode close-coupling [15,16], celle de la phase aléatoire avec échange (RPAE) [17], la théorie des perturbations à plusieurs corps (MBPT) [18], la méthode d'interaction de configuration (CI) [19] et la méthode multiconfigurationnelle basée sur les équations de Hartree-Fock (MCHF) [20] etc... A part la méthode des coordonnées complexes, qui a été utilisée pour l'étude d'états très excités [12], les autres études se sont limitées à des niveaux peu excités.

Avec le développement des lasers et notamment des techniques d'excitation multiphotonique et d'excitation par étapes, les alcalino-terreux lourds (calcium, strontium, baryum, radium) ont retenu l'intérêt des expérimentateurs. En effet, ces atomes présentent des seuils d'ionisation assez bas pour permettre une étude spectroscopique à haute résolution avec des lasers opérant dans le visible et l'U.V. proche, ce qui n'est pas le cas dans l'hélium. Ainsi, de très nombreuses expériences ont été menées sur ces atomes. Depuis les premières, réalisées en 1977, qui concernaient le calcium [21], le strontium [22] et le baryum [23], beaucoup d'autres ont suivi dans plusieurs laboratoires. Les études spectroscopiques ont tout d'abord porté sur les séries de Rydberg discrètes perturbées par des niveaux doublement excités profonds, puis sur des séries de Rydberg autoionisantes convergeant vers des seuils de plus en plus excités. La motivation principale des études récentes est d'observer des états doublement excités très corrélés. Une foison de résultats a été obtenue pour les états $n_1 l_1 n_2 l_2$ ($n_2 > n_1$) mettant en jeu deux électrons de degrés d'excitation différents et des effets de corrélations électroniques ont été mis en évidence expérimentalement [24,25]. Cependant, il n'a pas été possible d'observer des états mettant en jeu deux électrons de même degré d'excitation, c'est à dire les états pour lesquels les études théoriques menées dans les systèmes à deux électrons prédisent que les corrélations électroniques sont les plus importantes.

Sur le plan théorique, la description des alcalino-terreux lourds est plus difficile que

celle de l'hélium ou des alcalino-terreux légers. En particulier, les effets relativistes dont les effets de l'interaction spin-orbite croissent rapidement avec la masse de l'atome et il devient nécessaire d'en tenir compte, en particulier dans le baryum.

La théorie du défaut quantique à plusieurs voies (MQDT) [26,27,28] permet d'exprimer un grand nombre d'observables spectroscopiques (positions, largeurs d'autoionisation, sections efficaces de photoionisation...) en fonction d'un petit nombre de paramètres physiques. Basée sur une approche collisionnelle et sur la notion de voie, qui permet de regrouper tous les niveaux d'une série de Rydberg et son continuum adjacent, la MQDT a connu un grand succès dans l'interprétation des spectres des alcalino-terreux [29]. Dans toutes les études antérieures à 1985, réalisées avec le formalisme aux voies propres, introduit par Fano [30], les paramètres MQDT ont été ajustés aux données expérimentales. Cette méthode empirique rencontre très vite de sérieuses difficultés dès que le nombre de voies devient important, ce qui est le cas des états doublement excités autoionisants au-dessus de la deuxième limite d'ionisation. En plus, elle ne permet pas de faire des prédictions concernant des spectres non observés.

Les calculs *ab initio* dans les alcalino-terreux lourds sont nettement plus rares que dans les alcalino-terreux légers. Les calculs très précis réalisés avec la méthode MCHF ou la méthode multiconfigurationnelle de Dirac-Fock (MCDF), ne concernent que des niveaux très profonds du calcium [31,32], du strontium [33] ou du baryum [34]. Pour les états autoionisants, il y a eu quelques études ponctuelles concernant le calcul de sections efficaces totales de photoionisation du calcium et du strontium utilisant la MBPT [35,36] et du calcium et du baryum avec la méthode de matrice R dans la formulation de Wigner-Eisenbud [37,38,39]. Ces études n'exploitaient pas les possibilités offertes par la MQDT de décrire de manière compacte les mélanges des voies et les observables.

Une étape importante a été franchie lors de l'introduction de la méthode directe de matrice R aux voies propres [40] et de son utilisation systématique pour le calcul des paramètres MQDT. Il devient alors possible non seulement de calculer simplement de nombreux spectres mais aussi d'étudier le rôle des corrélations électroniques qui se manifestent dans ceux-ci. L'analyse des corrélations électroniques se ramène à celle des mélanges entre voies qui sont décrits en termes d'un petit nombre de paramètres physiques. En combinant

la méthode directe de matrice R aux voies propres et la MQDT, nous disposons d'un outil très performant pour l'étude théorique des états simplement et doublement excités des alcalino-terreux. Les premières applications de cette méthode ont porté sur les alcalino-terreux légers; le béryllium [41,42] et le magnésium [42,43]. Dans ces études, un traitement supplémentaire utilisant les coordonnées hypersphériques a permis d'analyser les spectres calculés avec la méthode directe de matrice R . Ceci illustre bien la complémentarité des deux approches: une étude quantitative des observables spectroscopiques par la méthode de matrice R et une description qualitative des corrélations électroniques par la méthode des coordonnées hypersphériques.

Le travail accompli dans cette thèse va au delà de l'utilisation de la méthode directe de matrice R pour l'interprétation de résultats expérimentaux récents, la prédiction de spectres non encore observés et l'analyse des effets des corrélations électroniques. Il a aussi pour but de sonder les possibilités et les limites de la méthode en vue de l'améliorer. Ceci conduit à comparer deux traitements différents de l'interaction spin-orbite et à développer une nouvelle approche pour l'étude des états nl^2 très fortement corrélés.

Ce mémoire est formé de quatre parties, la partie I est la présente introduction et la partie IV sera la conclusion générale.

La partie II, formée de trois chapitres, est consacrée aux méthodes théoriques utilisées. Les hypothèses et les définitions nécessaires à la compréhension de ces méthodes sont exposées dans les sections 0.1 et 0.2. Ainsi, dans le chapitre 1, nous décrivons les différentes formulations de la méthode de matrice R , en donnant plus de détails sur la méthode de matrice R aux voies propres. Dans le chapitre 2, nous présentons la théorie du défaut quantique à une voie (QDT) et à plusieurs voies (MQDT), en détaillant deux formulations particulières que nous avons utilisées: la MQDT aux voies propres et la MQDT "phase-shiftée". Le chapitre 3 est consacré à la description des systèmes atomiques à deux électrons de valence par la méthode combinant la méthode directe de matrice R et la MQDT.

La partie III, est consacrée aux résultats obtenus. Elle est formée de trois chapitres, concernant chacun une étude indépendante. Le fil conducteur entre ces études est l'extension de la méthode à des états de plus en plus excités et l'analyse des états nl^2 très fortemen-

t corrélés. Ainsi, le chapitre 4 porte sur les spectres pairs du calcium sous le seuil $3d$ (deuxième seuil d'ionisation), où un intérêt particulier est porté aux états $3d^2$ et $4p^2$. Le chapitre 5, concerne les niveaux autoionisants $6pnf$ du baryum, sous le seuil $6p$ (troisième seuil d'ionisation). On y présente notamment une comparaison entre les deux variantes de la méthode de matrice R aux voies propres (en couplage LS ou en couplage jj). Enfin dans le chapitre 6, nous abordons le travail très récent concernant l'extension de la méthode à l'étude des états à paire d'électrons équivalents $6d^2$ et $7p^2$ du baryum situés au-dessus du seuil $6p$.

Partie II

APPROCHES THÉORIQUES

HYPOTHÈSES ET DÉFINITIONS

Les propriétés des états simplement ou doublement excités d'un atome A à deux électrons de valence seront étudiées en considérant que l'atome A est formé d'un ion positif A^+ et d'un électron externe. L'ion A^+ peut être dans son état fondamental ou dans un état excité. Quant à l'électron, il est en précession autour de l'ion A^+ s'il est dans un état lié ou peut s'échapper s'il est dans un état du continuum.

L'étude des états liés d'un tel système et des processus de photoionisation et d'autoionisation utilisera une approche collisionnelle qui permet d'étudier une classe de phénomènes beaucoup plus large que ceux étudiés dans ce mémoire. Il s'agit de tous les processus de collision d'un projectile formé d'une particule élémentaire (électron, proton, neutron ...) ou plus généralement légère (particule α , noyau léger ...), sur une cible beaucoup plus lourde formée par un noyau, un ion, un atome, une molécule, un agrégat ou autre complexe. La même approche permet aussi d'étudier les phénomènes de recombinaison radiative et diélectronique, inverses de ceux de photoionisation et autoionisation.

On utilisera le mot "coeur" pour désigner la cible s'il s'agit d'une collision et de "coeur ionique" A^+ s'il s'agit de photoionisation ou autoionisation. De même, "particule externe" désignera aussi bien un projectile que l'électron externe dont la distance au noyau est repérée par r .

0.1 Hypothèses

Les méthodes théoriques que nous avons utilisées dans l'étude des états doublement excités des atomes alcalino-terreux, à savoir la méthode de la matrice R et celle du défaut quantique à plusieurs voies, traitent le problème d'une manière complémentaire et reposent sur les hypothèses suivantes:

Applicabilité de la mécanique quantique non relativiste

On reste dans le cadre de la mécanique quantique non relativiste. Les états du système sont décrits par les fonctions d'onde solutions stationnaires à une énergie E de l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$H\Psi = E\Psi. \quad (0.1)$$

Les énergies de liaison des électrons de valence sont assez faibles par rapport à mc^2 , où m est la masse d'un électron et c est la vitesse de la lumière, pour justifier cette hypothèse. Cependant, certains effets relativistes tels que les effets spin-orbite peuvent être introduits perturbativement dans le cadre de cette hypothèse.

Immobilité du coeur

La masse du coeur étant beaucoup plus importante que celle de la particule externe, on confond le coeur et le centre de masse et on ne s'occupera pas de la dynamique du coeur dont l'opérateur d'énergie cinétique est éliminé de l'hamiltonien.

L'espace de configuration d'un système quantique à \mathcal{N} particules est l'espace euclidien de dimension $3\mathcal{N}$ associé aux $3\mathcal{N}$ coordonnées spatiales des \mathcal{N} particules. Si on inclut les spins des particules, la dimension de l'espace de configuration est alors $6\mathcal{N}$. Dans le cadre de l'hypothèse de l'immobilité du coeur, l'espace de configuration associé à l'atome A est de dimension 6 (ou 12 si on inclut les spins des électrons de valence).

Limitation aux processus à deux fragments finals

Tout processus permettant à deux particules ou plus de se trouver simultanément très éloignées des autres particules du système est exclu. C'est le cas, par exemple, de l'ionisation double dans les atomes.

Division de l'espace de configuration

Lorsqu'une particule est suffisamment éloignée des autres particules du système, celle-ci se déplace dans un potentiel $V(r)$ central et local. Si la particule externe est chargée,

elle “voit” le potentiel équivalent à celui créé par un point de charge Q équivalente à celle du reste du système ($Q = 1$ si le système total est neutre). Le problème se réduit à un problème coulombien à deux corps, dont les solutions analytiques sont connues. On suppose que cette situation prévaut à l’extérieur d’une sphère de rayon r_0 . Cette sphère est appelée volume de réaction.

En revanche, lorsque toutes les particules du système sont très proches les unes des autres, il faut tenir compte des interactions compliquées entre les particules conduisant à des échanges de moment cinétique et d’énergie. Ces interactions compliquées sont supposées être confinées à l’intérieur du volume de réaction.

Un atome à deux électrons de valence peut être vu comme un système à trois corps: un coeur A^{++} , supposé “gelé”, formé du noyau de charge Z et de $Z - 2$ électrons, et deux électrons de valence. On est en présence d’un problème coulombien à trois corps non soluble analytiquement. La résolution de l’équation de Schrödinger du système dans le volume de réaction est effectuée par la méthode de matrice R . Ceci a pour conséquence de ramener le problème de la résolution de l’équation (0.1) sur tout l’espace à un problème aux limites qui, dans le cas d’un opérateur hermitique donne un spectre réel discret.

Toute solution de l’équation de Schrödinger obtenue dans le volume de réaction est raccordée sur la surface de ce volume à une combinaison linéaire de fonctions analytiques connues. Les coefficients du développement tiennent compte des différentes interactions ayant lieu dans le volume de réaction.

0.2 Définitions

Dans ce qui suit, nous introduisons quelques notions indispensables à la compréhension des trois chapitres formant cette partie II.

0.2.1 Volume de réaction

Dans la section 0.1, nous avons anticipé en définissant le volume de réaction comme une sphère centrée sur le coeur et de rayon r_0 . D’une manière générale, le choix de la topologie

précise du volume de réaction dépend de la symétrie du problème étudié et du système de coordonnées adopté. Ainsi, dans l'étude des molécules diatomiques, l'utilisation des coordonnées elliptiques suggère de prendre un volume de réaction ellipsoïdal ayant pour foyers les deux centres atomiques [44]. Dans l'étude de l'atome d'hydrogène en présence d'un champ magnétique [45], l'utilisation des coordonnées cylindriques adaptées à la symétrie de révolution du système entraîne l'utilisation d'un volume de réaction cylindrique ayant pour axe principal la direction parallèle au champ magnétique.

Pour les atomes à deux électrons de valence, les coordonnées hypersphériques décrivent mieux les symétries du système. Il peut être plus judicieux de prendre un volume de réaction défini par un hyperrayon constant [28]. Cependant, l'utilisation des coordonnées sphériques adoptée dans nos études nous amène à prendre pour volume de réaction la partie de l'espace de configuration dont la projection sur chaque sous espace de dimension 3, associé à chaque électron, soit une sphère centrée sur le coeur et de rayon r_0 donné. Ceci définit dans l'espace de configuration un hypercube décrit par l'équation:

$$\max(r_1, r_2) \leq r_0. \quad (0.2)$$

0.2.2 Voies de fragmentation

Les voies de fragmentation permettent de classer les différents états du système (coeur ionique + électron externe) quand les deux constituants sont très séparés. Nous allons les définir dans le cas de l'atome d'hélium, qui est l'exemple le plus simple d'un atome à deux électrons de valence, en négligeant en plus les spins des électrons.

L'hamiltonien non relativiste de l'atome d'hélium isolé en unités atomiques est:

$$H = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_1^2 - \frac{1}{2}\vec{\nabla}_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \quad (0.3)$$

H commute avec l'opérateur moment cinétique total

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2, \quad (0.4)$$

et donc avec L^2 et avec la projection \vec{L}_z sur l'axe de quantification Oz .

Il s'en suit que L et M_L sont des bons nombres quantiques, et on peut séparer les variables angulaires des variables radiales. Pour des valeurs de L et M_L données, toute fonction d'onde du système total, solution stationnaire de l'équation de Schrödinger, à une énergie E donnée, s'écrit

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \mathcal{A}\mathfrak{R}(r_1, r_2)Y_L^{M_L}(\hat{r}_1, \hat{r}_2), \quad (0.5)$$

où on utilise la notation $\vec{r} = (r, \hat{r})$. $Y_L^{M_L}(\hat{r}_1, \hat{r}_2)$ est une harmonique sphérique à deux électrons. \mathcal{A} est l'opérateur d'antisymétrisation par rapport à l'échange des deux électrons. La fonction radiale $\mathfrak{R}(r_1, r_2)$ ne peut pas être calculée analytiquement à cause de la non séparabilité du terme de répulsion coulombienne dans (0.3).

On considère la situation où l'électron 1 reste confiné dans le volume de réaction et où l'électron 2 est situé à une distance $r > r_0$. On peut alors écrire H comme:

$$H = H_1 + H_2 \quad (0.6)$$

avec

$$H_1 = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_1^2 - \frac{2}{r_1}, \quad (0.7)$$

et

$$H_2 = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_2^2 - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \quad (0.8)$$

H_1 commute avec les opérateurs l_1 et l_{1z} . Par conséquent, toute solution de l'équation

$$H_1\Psi_1 = E_1\Psi_1, \quad (0.9)$$

s'écrit:

$$\Psi_1(r_1, \hat{r}_1) = \frac{1}{r_1}u_1(r_1)Y_{l_1}^{m_{l_1}}(\hat{r}_1). \quad (0.10)$$

Comme l'électron 1 reste confiné dans le volume de réaction, on ne considère que la partie discrète de l'hamiltonien H_1 et on peut caractériser chacun des états de l'ion He^+ par son moment cinétique orbital l_1 et par un nombre quantique principal n_1 .

Par ailleurs, dans la région externe, on suppose que:

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \frac{1}{r_2}. \quad (0.11)$$

Par conséquent, dans cette région,

$$H_2 = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_2^2 - \frac{1}{r_2}. \quad (0.12)$$

H se réduit, alors, dans la région externe, à la somme de deux opérateurs agissant indépendamment dans deux sous-espaces orthogonaux et les deux électrons sont indépendants. Si on note Ψ_2 une solution de l'équation

$$H_2\Psi_2 = E_2\Psi_2, \quad (0.13)$$

tout produit $\Psi_1\Psi_2$ tel que les moments angulaires vérifient la relation triangulaire

$$|l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2, \quad (0.14)$$

est une solution de l'équation (0.1) dans la région externe.

Si on écrit

$$\Psi_2(r_2, \hat{r}_2) = \frac{1}{r_2} u_2(r_2) Y_{l_2}^{m_{l_2}}(\hat{r}_2), \quad (0.15)$$

la solution de (0.1) s'écrit dans la région externe s'écrit

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{r_1 r_2} u_1(r_1) u_2(r_2) Y_L^{M_L}(\hat{r}_1, \hat{r}_2). \quad (0.16)$$

Comme aucune restriction n'est imposée à l'électron externe, le spectre de H_2 est composé d'un ensemble infini dénombrable d'états discrets et d'un spectre continu d'états libres.

Les voies de fragmentation permettent de classer les différents états de He quand un électron est très éloigné de l'ion He^+ . Par exemple, la série de Rydberg $1snl$ plus le continuum $1s\epsilon l$ forment une voie de fragmentation.

Chaque voie¹ de fragmentation i est définie par la donnée des nombres quantiques n_1 , l_1 et l_2 . Elle décrit l'état de l'ion He^+ et le couplage angulaire des deux électrons.

A chaque voie, on peut associer une fonction de voie définie par:

$$\Phi_i(\omega) = \frac{1}{r_1} u_{n_1 l_1}(r_1) [Y_{l_1}^{m_{l_1}}(\hat{r}_1) Y_{l_2}^{m_{l_2}}(\hat{r}_2)]^{LM_L}, \quad (0.17)$$

¹La première définition des voies a été donnée par Breit en 1940 [46]. C'est la définition suivante: "On appelle voie la région de l'espace de configuration dans laquelle on admet que le système est définitivement séparé en deux fragments non interagissants".

où $\omega = (r_1, \hat{r}_1, \hat{r}_2)$.

Si N est le nombre de voies de fragmentation, toute solution stationnaire de l'équation de Schrödinger s'écrit, dans la région externe:

$$\Psi(\omega, r) = \sum_{i=1}^N \Phi_i(\omega) \frac{1}{r} u_i(r). \quad (0.18)$$

La notion de voie permet de traiter une infinité dénombrable (série de Rydberg $1snl$) et continue (continuum $1s\epsilon l$) de niveaux au lieu de les considérer un par un. Par ailleurs, comme on ne fait aucune distinction entre les états d'énergie positive et négative, la notion de voie permet une unification formelle des états liés et dissociés.

On appelle "voie fermée", une voie dans laquelle l'énergie totale $E = E_1 + E_2 < E_1$. Elle est fermée car l'électron externe ne peut pas aller à l'infini. Par exemple, en dessous du seuil d'ionisation $1s$, la série de Rydberg $1snl$ de l'hélium est une voie fermée. Par opposition, on appelle "voie ouverte" une voie dans laquelle l'énergie totale $E > E_1$. C'est le cas du continuum $1s\epsilon s$ au-dessus du seuil $1s$.

Les voies de fragmentation ainsi définies sont parfois appelées dans la littérature "voies de collision" ou "voies collisionnelles" ou encore "voies de dissociation".

Nous avons détaillé ce qu'est une voie de fragmentation dans le cas d'un problème de physique atomique qui présente l'avantage d'avoir un hamiltonien explicite grâce à la connaissance de la forme analytique des forces d'interaction coulombiennes. Les voies de fragmentations définies dans le cas de l'hélium se généralisent immédiatement aux autres atomes à deux électrons de valence, en particulier aux alcalino-terreux.

Cette définition se généralise aussi à tout problème collisionnel mettant en jeu d'autres interactions (interactions nucléaires fortes par exemple) ou encore aux processus atomiques et moléculaires en présence de champs externes.

0.2.3 Les matrices de collision S et de réaction K

Les interactions à plusieurs corps prévalant dans le volume de réaction déterminent le comportement asymptotique des solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger hors du volume de réaction. Pour un problème mettant en jeu N voies de fragmentation dont N_o voies ouvertes, les N_o solutions indépendantes stationnaires à une énergie E sont

caractérisées par la matrice de collision² S introduite par Heisenberg [47]. Cette matrice de dimension $N_o \times N_o$ se réfère aux voies de fragmentation ouvertes.

Dans un problème de collision, considérons la fonction d'onde stationnaire à une énergie E , caractérisée par l'indice j ($1 \leq j \leq N_o$), qui décrit un processus dans lequel les particules incidentes sont décrites par l'onde entrante $\Phi_j(\omega)f_j^-(r)$, c'est à dire qu'elles entrent par une seule voie ouverte j . La collision avec la cible a pour effet de rajouter des ondes diffusées dans toutes les autres voies de fragmentation ouvertes i . La solution $\Psi_j(\omega, r)$ a la forme asymptotique suivante, correspondant à la normalisation par rapport à l'onde entrante:

$$\Psi_j(\omega, r) = \sum_{i=1}^{N_o} \Phi_i(\omega) \frac{1}{r} [S_{ij}f_i^+(r) - \delta_{ij}f_i^-(r)], \quad (0.19)$$

où la forme explicite des fonctions $f_i^\pm(r)$ dépend du potentiel à longue portée. Ainsi, dans le problème simple à une voie de la diffusion d'une onde partielle $l = 0$ par un potentiel central de portée finie, on a $f^\pm(r) = \exp \pm(ikr)$ où $k^2 = 2E > 0$. Le cas important du potentiel coulombien sera analysé en détail dans le chapitre 2.

S_{ij} est la probabilité pour que le système passe de la voie j à la voie i lors de la diffusion.

Pour décrire un processus de photoionisation où les fragments sont observés dans une voie particulière, on utilise la normalisation par rapport à l'onde sortante, selon laquelle la forme asymptotique de la fonction d'onde stationnaire $\Psi_j(\omega, r)$, à une énergie E donnée, traduit une superposition d'ondes entrantes dans toutes les voies i mais une seule onde sortante dans la voie j .

$$\Psi_j(\omega, r) = \sum_{i=1}^{N_o} \Phi_i(\omega) \frac{1}{r} [\delta_{ij}f_i^+(r) - S_{ij}^\dagger f_i^-(r)]. \quad (0.20)$$

Les deux processus collision et photoionisation sont conjugués par rapport à l'inversion du temps³.

La matrice S a deux propriétés importantes qui découlent de deux principes fondamentaux de la physique [46]. Le principe de l'invariance de l'hamiltonien par inversion du

²comme "Scattering" en anglais, qui veut dire diffusion.

³On utilise les notations suivantes pour les transformations algébriques d'une matrice M : M^* est la matrice complexe conjuguée de M , M^t est la matrice transposée de M , M^{-1} est la matrice inverse de M et $M^\dagger = (M^*)^t$ est la matrice adjointe de M .

temps implique que la matrice S doit être symétrique

$$S^* = S^t \iff S = S^\dagger, \quad (0.21)$$

et le principe de la conservation du flux de probabilité implique que la matrice S doit être unitaire

$$S.S^{-1} = 1. \quad (0.22)$$

On peut donc écrire ses éléments sous la forme:

$$S_{ij} = \sum_{\alpha=1}^{N_o} U_{i\alpha} \exp(2i\delta_\alpha) U_{j\alpha}, \quad (0.23)$$

où U est une matrice réelle orthogonale et δ une matrice réelle et diagonale. Les éléments diagonaux δ_α sont appelées les déphasages propres et sont attribués à des “voies propres α ” dont la composition sur les voies de fragmentation i sont données par la matrice U . Ces voies propres caractérisent l’hamiltonien à “courte portée” dans le volume de réaction.

La matrice de diffusion S est une matrice complexe. Elle peut être exprimée en fonction d’une matrice réelle K comme:

$$S = (1 + iK)(1 - iK)^{-1}. \quad (0.24)$$

De cette relation, on peut déduire l’expression de la matrice K

$$K = -i(S - 1)(S + 1)^{-1}. \quad (0.25)$$

La matrice K est appelée matrice de réaction⁴. C’est une matrice symétrique et diagonalisable sur la même base que la matrice S , c’est à dire sur les voies propres α . Sur cette base, à partir des relations (0.23) et (0.25), on a:

$$K_{ij} = \sum_{\alpha=1}^{N_o} U_{i\alpha} \tan \delta_\alpha U_{j\alpha}. \quad (0.26)$$

Au lieu d’utiliser la paire de fonction $f^\pm(r)$ pour écrire la forme asymptotique de la fonction d’onde, on peut utiliser les fonctions réelles $f(r)$ et $g(r)$ définies par $f^\pm = (-g \pm if)/\sqrt{2}$. La forme asymptotique des fonctions d’onde stationnaires s’écrit:

$$\Psi_j(\omega, r) = \sum_{i=1}^{N_o} \Phi_i(\omega) \frac{1}{r} (f_i(r)\delta_{ij} - g_i(r)K_{ij}). \quad (0.27)$$

⁴La matrice de réaction a d’abord été notée R (comme réaction)[27]. L’utilisation du même symbole pour la matrice de Wigner suggère ce changement de notation.

Dans le cas de la diffusion de l'onde partielle $l = 0$ par le potentiel central de portée finie (problème à une voie), on a $f(r) = \sqrt{2} \sin kr$ et $g(r) = -\sqrt{2} \cos kr$. Asymptotiquement on a $\Psi(\omega, r) \propto \phi(\omega) \sin(kr + \delta)$ d'où l'appellation de déphasage pour δ .

0.2.4 La matrice R de Wigner

La matrice R permet de relier les solutions obtenues dans le volume de réaction aux solutions asymptotiques et d'obtenir ainsi les matrices S ou K .

Toute solution stationnaire Ψ de l'équation de Schrödinger, déterminée à l'intérieur du volume de réaction V peut s'écrire sur la surface Σ de ce volume comme:

$$\Psi(\omega, r_0) = \sum_{i=1}^N \Phi_i(\omega) \frac{1}{r_0} u_i(r_0), \quad (0.28)$$

où $u_i(r)$ représente la fonction radiale de la particule externe et la somme porte sur les voies de fragmentation du problème considéré.

La matrice R relie, pour $r = r_0$, chaque fonction radiale $u_i(r)$ aux autres fonctions radiales $u_j(r)$ et aux fonctions dérivées $du_j/dr(r)$.

Plusieurs définitions de la matrice R correspondant à des formulations différentes existent dans la littérature. Nous introduisons une définition générale qui permet de retrouver les définitions précédentes dans leurs contextes particuliers:

$$u_i(r_0) = \sum_{j=1}^N R_{ij} \left[\alpha_j \frac{du_j}{dr}(r_0) - \beta_j u_j(r_0) \right] \quad (0.29)$$

où α_j et β_j sont des constantes dans chaque voie j .

Dans un problème à une voie, le déphasage δ est directement lié à la valeur de la dérivée logarithmique en $r = r_0$ (voir chapitre 1). Ce lien se généralise dans les problèmes à N voies sous la forme de relations matricielles entre la matrice de réaction K et la matrice R de Wigner. Ces relations sont obtenues par le raccordement des fonctions d'ondes ainsi que de leur dérivées sur la surface du volume de réaction.

Dans les deux chapitres suivants, nous allons exposer, en détail, la théorie de la matrice R puis celle du défaut quantique à plusieurs voies. Bien que ces théories soient très générales,

nous mettrons l'accent, dans le chapitre 3, sur les aspects relatifs au problème particulier que nous étudions, les états doublement excités des atomes alcalino-terreux.

the 1990s, the number of people with a mental health problem has increased by 20% (Mental Health Foundation 2000).

There is a growing awareness of the need to address the needs of people with mental health problems, and the need to improve the way in which they are treated. This has led to a number of initiatives, including the development of mental health services, the establishment of mental health trusts, and the introduction of mental health legislation.

The aim of this paper is to explore the experiences of people with mental health problems, and to identify the factors that influence their recovery.

The paper is organized as follows. First, we describe the experiences of people with mental health problems. Then, we discuss the factors that influence recovery. Finally, we conclude with some recommendations for practice.

Background

The number of people with a mental health problem has increased significantly in the last few decades. In the UK, the number of people with a mental health problem has increased by 20% since 1990 (Mental Health Foundation 2000).

This increase has led to a growing awareness of the need to address the needs of people with mental health problems, and the need to improve the way in which they are treated.

This has led to a number of initiatives, including the development of mental health services, the establishment of mental health trusts, and the introduction of mental health legislation.

Methods

The data for this study were collected from a series of focus group discussions with people with mental health problems. The focus groups were conducted in a community centre in London.

The focus groups were conducted over a period of six months, and lasted between 30 and 60 minutes. The focus groups were conducted in a community centre in London.

Results

The results of the focus group discussions are presented in this section. The results are organized into three main themes: the experience of having a mental health problem, the factors that influence recovery, and the need for support.

The first theme is the experience of having a mental health problem. People with mental health problems described a range of experiences, including feelings of isolation, stigma, and discrimination.

The second theme is the factors that influence recovery. People with mental health problems identified a number of factors that influence recovery, including access to services, social support, and a sense of purpose.

The third theme is the need for support. People with mental health problems expressed a need for support, including emotional support, practical support, and information.

Conclusion

The results of this study highlight the need to address the needs of people with mental health problems, and the need to improve the way in which they are treated.

This has led to a number of initiatives, including the development of mental health services, the establishment of mental health trusts, and the introduction of mental health legislation.

The aim of this paper is to explore the experiences of people with mental health problems, and to identify the factors that influence their recovery.

References

Mental Health Foundation (2000) *Mental Health in the 21st Century*. London: Mental Health Foundation.

Chapitre 1

LA THÉORIE DE LA MATRICE R

1.1 Introduction

La théorie de la matrice R a été introduite par Wigner et Eisenbud [48,49,50] en 1947, dans l'étude des réactions nucléaires. Avant de passer au développement de cette théorie, il est utile de rappeler les idées qui en ont été à la base.

La première approche non phénoménologique du problème des collisions et réactions nucléaires a été faite par Breit et Wigner [51] qui ont adapté la théorie perturbative de Weisskopf-Wigner [52] sur l'absorption et l'émission de lumière par les atomes, au calcul des sections efficaces des réactions nucléaires. Cette approche a permis une interprétation empirique des résonances observées dans les collisions à faible énergie. Il en résulta, notamment, la formule de Breit-Wigner(1936) [51], qui donne empiriquement la forme de la section efficace autour d'une résonance isolée

$$\sigma(E) = \frac{4\pi}{k^2} \frac{\Gamma^2}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2}, \quad (1.1)$$

où k est le vecteur d'onde, E_0 l'énergie de résonance, 2Γ sa largeur [53].

En 1938, Kapur et Peierls [54] ont proposé une théorie non perturbative et largement indépendante des particularités du processus collisionnel à étudier. Cette théorie se base sur la définition d'un ensemble complet d'états formels de tout le système (coeur+particule externe) dans le volume de réaction, obtenus en imposant des conditions aux limites (valeur de la dérivée logarithmique de la fonction d'onde) sur la surface de ce volume.

Ces conditions aux limites sont en principe vérifiées par la fonction d'onde à l'infini. Le fait de les ramener à une distance finie a pour effet de discrétiser le continuum et revient à une extension du modèle en couches, introduit pour l'étude des états liés, aux états du continuum. Cette théorie suppose l'introduction d'un paramètre, le rayon de réaction r_0 (rayon du volume de réaction dans les cas où celui-ci est une sphère), a priori arbitraire et dont dépendent les résultats des calculs.

Ces travaux ont été poursuivis par Breit (1940) [46] qui a essayé d'éliminer le rayon de réaction des formules de sections efficaces, en soulignant le fait que la matrice de collision, et par conséquent les sections efficaces, doivent être indépendantes du choix de ce rayon.

Comme un premier aboutissement de ces recherches, Wigner (1946-47) a montré dans trois articles consécutifs [48,49,50], qu'on peut utiliser ces rayons de réaction pour tenir compte de la physique du problème. En imposant aux fonctions d'onde d'avoir des dérivées logarithmiques sur la surface de réaction, réelles, indépendantes de l'énergie et identiques pour toutes les fonctions d'onde, la dépendance en énergie de toutes les quantités physiques est rendue aussi explicite que possible. Dans la formulation de Kapur et Peierls [54], les conditions aux limites étaient complexes et dépendantes de l'énergie et les différentes quantités physiques étaient, par conséquent, des fonctions implicites de l'énergie.

L'avancée la plus importante dans le travail de Wigner et Eisenbud est l'expression de la matrice de collision S en fonction d'une nouvelle matrice, appelée matrice R , d'où le nom de la théorie, déterminée uniquement dans le volume de réaction et dépendant simplement et explicitement de l'énergie. Ainsi l'étude d'une large classe de processus collisionnels se ramène à la détermination de la matrice R .

La matrice R définie en (0.2.4), a la forme générale suivante:

$$R_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \frac{\gamma_{\lambda}^i \gamma_{\lambda}^j}{E_{\lambda} - E}, \quad (1.2)$$

où E_{λ} sont les énergies propres associées aux fonctions propres Ψ_{λ} calculées dans le volume de réaction. Chaque pôle E_{λ} est associé à une résonance dont γ_{λ}^i est la largeur partielle associée à la voie de fragmentation i .

Toutes les premières études par la méthode de la matrice R étaient des études empiriques qui se basaient sur l'ajustement des paramètres E_{λ} et γ_{λ}^i aux spectres observés.

Dans beaucoup de cas, une seule fonction Ψ_λ suffisait à décrire la résonance, ce qui a fait le succès de la formule de la matrice R dite à un niveau [55].

Le calcul *ab initio* de la matrice R est relativement récent (début des années 1970). Plusieurs méthodes ont été proposées pour la calculer. Ces méthodes se basent sur les propriétés générales de la matrice R qui découlent des principes généraux de la physique (invariance de l'hamiltonien par inversion du temps, conservation du flux de probabilité, causalité) sous les hypothèses fixées plus haut. Nous appelons "théorie de la matrice R ", l'ensemble de ces propriétés. En revanche, une procédure pratique pour calculer la matrice R à partir d'un hamiltonien donné sera appelée "méthode de matrice R ".

Ainsi, la première formulation de la théorie de la matrice R a été introduite sous la forme d'une méthode appelée par la suite méthode de Wigner-Eisenbud [50], du nom de ses auteurs. Plus tard, il s'est avéré que la matrice R a plusieurs propriétés générales communes à toute une classe de matrices dont les propriétés mathématiques ont été étudiées de manière approfondie notamment par Wigner dans les années 1950 [55,56,57,58,59,60].

Une autre approche concernant le lien entre les propriétés de la matrice de collision S et le principe de causalité ¹ a permis de montrer que la forme analytique de la matrice S obtenue à partir de la théorie de la matrice R est équivalente à celle résultant du principe de causalité [55,61,62,63].

Parallèlement à ces travaux, la spécificité de chaque problème auquel il a fallu appliquer la méthode de Wigner-Eisenbud, a poussé les physiciens à rechercher d'autres méthodes plus adaptées à l'étude de ces problèmes. Ainsi, Jackson (1951)[64], en reprenant un principe variationnel développé par Kohn (1948) [65], a montré que la matrice R peut être obtenue par une approche variationnelle. Dans les années 1960, une méthode se basant sur la définition des voies propres de collision a été introduite, en physique nucléaire, par

¹Nous rappelons que le principe de causalité stipule que dans un problème de diffusion par un centre fixe de dimension finie (sphère de rayon r_0 par exemple), aucune onde ne peut être diffusée avant que le paquet d'onde incident n'atteigne la sphère. Cette formulation adaptée au problème de la diffusion d'un champ électromagnétique par un centre fixe [61], a été reformulée par Van Kampen pour la diffusion des particules non relativistes sous la forme suivante [62]: "*Si le paquet d'onde incident est normalisé de telle sorte qu'il représente une particule incidente à l'instant $t = -\infty$, la probabilité totale, à tout instant t_1 de trouver une particule en dehors d'une sphère de rayon fini $r \geq r_0$ ne peut pas être plus grande que 1*".

Danos et Greiner (1966) [66]. C'est la méthode de la matrice R aux voies propres.

Les deux méthodes (méthode de Wigner-Eisenbud et méthode itérative aux voies propres), ont été adaptées aux problèmes de physique atomique et moléculaire dans les années 1970, notamment par Burke [67,68] pour la méthode de Wigner-Eisenbud et par Fano et Lee [69,70,71,72] et Raseev [73] pour la méthode itérative aux voies propres.

Dans les années 1980, Greene (en physique atomique) [45] d'une part, et Le Rouzo et Raseev (en physique moléculaire)[74] d'autre part, ont combiné la méthode aux voies propres au principe variationnel de Kohn [65] pour construire une méthode non itérative du calcul de la matrice R . Cette méthode que nous appellerons "méthode directe aux voies propres" est celle que nous avons utilisée dans l'étude des états doublement excités des atomes alcalino-terreux.

Dans les sections suivantes, nous allons présenter les trois méthodes de matrice R utilisées en physique atomique: La méthode de Wigner- Eisenbud, la méthode itérative aux voies propres et la méthode directe aux voies propres. Nous développerons particulièrement toutes les étapes de notre méthode : la méthode directe aux voies propres. Nous insisterons également sur les raisons de notre choix.

1.2 La méthode de Wigner-Eisenbud

Formellement, la méthode se résume à la définition d'un ensemble complet d'états propres du système dans un volume de réaction fini à partir duquel on peut exprimer les sections efficaces de collision ou de photoionisation. En dépit de la relative simplicité de ce schéma, cette relation est compliquée et nous allons d'abord l'illustrer dans un cas simple avant de la généraliser au problème à plusieurs voies.

1.2.1 Diffusion par un potentiel central

Dans ce problème, la symétrie sphérique de l'hamiltonien réduit l'équation de Schrödinger à une équation radiale à une dimension . Pour une onde partielle $l = 0$ et pour une énergie

positive $E = k^2/2$, cette équation s'écrit:

$$\left(-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + V(r) - E\right)\Psi(r) = 0. \quad (1.3)$$

Il faut noter que dans les sections 1.2.1 à 1.3.1, $\Psi(r)$ correspond à la solution de l'équation de Schrödinger radiale, la solution complète étant $\Psi(r)/r$.

Pour simplifier d'avantage le problème, supposons que le potentiel central soit tel que:

$$V(r) = 0, \quad \text{pour } r \geq r_0. \quad (1.4)$$

Toute solution Ψ de (1.3) satisfait la condition de régularité à l'origine

$$\Psi(0) = 0, \quad (1.5)$$

et a la forme suivante pour $r \geq r_0$,

$$\Psi(r) = A(\sin kr + K \cos kr), \quad (1.6)$$

où A est une constante multiplicative fixée par le choix de normalisation. K , l'inconnue du problème, est une autre constante qu'on peut écrire $K = \tan(\delta)$. C'est la fonction à laquelle se réduit la matrice K , définie dans la section 0.2.3, pour un problème à une voie.

Dans le but de déterminer δ , on commence par calculer un ensemble de fonctions Ψ_λ , solutions propres de l'équation (1.3) à l'intérieur du volume de réaction qui se réduit ici à l'intervalle $[0, r_0]$.

Les fonction propres Ψ_λ , associées aux énergies propres E_λ , vérifient la condition de régularité à l'origine:

$$\Psi_\lambda(0) = 0. \quad (1.7)$$

En plus, on leur impose d'avoir toutes la même dérivée logarithmique en $r = r_0$, soit

$$\frac{r_0}{\Psi_\lambda(r_0)} \cdot \left[\frac{d\Psi_\lambda}{dr}\right]_{r=r_0} = b_0, \quad (1.8)$$

où b_0 est un réel donné.

Par ailleurs, les fonctions orthogonales Ψ_λ sont choisies normées. Soit,

$$\int_0^{r_0} \Psi_\lambda(r)\Psi_{\lambda'}(r)dr = \delta_{\lambda\lambda'}. \quad (1.9)$$

Les fonctions Ψ_λ ainsi obtenues forment une base complète sur l'intervalle $[0, r_0]$. Pour une énergie E donnée, on peut développer toute solution de l'équation radiale (1.3), dans $[0, r_0]$, sous la forme,

$$\Psi = \sum_{\lambda=1}^{\infty} a_\lambda \Psi_\lambda. \quad (1.10)$$

Cette série converge uniformément pour toute valeur de r autre que r_0 et pour toute valeur finie de b_0 .

Si on multiplie (1.3) par Ψ_λ et l'équation équivalente correspondant à $(\Psi_\lambda, E_\lambda)$ par Ψ , on obtient les deux équations différentielles suivantes:

$$\Psi_\lambda \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) - E \right) \Psi(r) = 0 \quad (1.11)$$

et

$$\Psi \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) - E_\lambda \right) \Psi_\lambda(r) = 0. \quad (1.12)$$

En faisant la différence des deux équations et en l'intégrant entre $r = 0$ et $r = r_0$, on obtient

$$\int_0^{r_0} \left[\Psi_\lambda \frac{d^2 \Psi}{dr^2} - \Psi \frac{d^2 \Psi_\lambda}{dr^2} \right] dr = 2(E_\lambda - E) \int_0^{r_0} \Psi \Psi_\lambda dr. \quad (1.13)$$

Si on intègre par parties le membre de gauche en tenant compte de la condition sur la dérivée logarithmique (1.8), on trouve

$$a_\lambda = \frac{1}{2r_0} \frac{\Psi_\lambda(r_0)}{(E_\lambda - E)} \left[r_0 \frac{d\Psi}{dr} - b_0 \Psi \right]_{r=r_0}. \quad (1.14)$$

Cette relation montre que pour exprimer la fonction Ψ à l'intérieur du volume de réaction ($r \leq r_0$) en fonction des Ψ_λ , on n'a besoin que de la valeur de la dérivée logarithmique de Ψ en $r = r_0$. En particulier, pour $r = r_0$, on a

$$\Psi(r_0) = \sum_{\lambda=1}^{\infty} a_\lambda \Psi_\lambda(r_0) = R(E) \left[r_0 \frac{d\Psi}{dr} - b_0 \Psi \right]_{r=r_0}, \quad (1.15)$$

où $R(E)$ est la fonction de Wigner. Si on remplace Ψ par son développement en fonction des Ψ_λ , on obtient l'expression suivante pour $R(E)$,

$$R(E) = \frac{1}{2r_0} \sum_{\lambda=1}^{\infty} \frac{[\Psi_\lambda(r_0)]^2}{E_\lambda - E}. \quad (1.16)$$

²Breit (1940) [75] a souligné que cette situation est similaire à celle de la détermination du potentiel électrostatique créé par un conducteur, en fonction de la densité de charge sur sa surface, qui est proportionnelle à la dérivée normale du potentiel.

$R(E)$ ne dépend pas explicitement de Ψ . En revanche, sa dépendance en énergie est simple et explicite: r_0 , E_λ et $\Psi_\lambda(r_0)$ sont indépendants de E et $R(E)$ a une structure en pôles simples E_λ .

Si on note

$$b(E) = \frac{r_0}{\Psi(r_0)} \left[\frac{d\Psi}{dr} \right]_{r=r_0}, \quad (1.17)$$

on a la relation:

$$b(E) = b_0 + \frac{1}{R(E)}. \quad (1.18)$$

Dans le cas où $b_0 = 0$, $R(E)$ est proportionnelle à l'inverse de la dérivée logarithmique de Ψ en $r = r_0$. $R(E)$ est souvent appelée, un peu incorrectement, "fonction de dérivée logarithmique".

Le déphasage δ est obtenu en raccordant, en $r = r_0$, les dérivées logarithmiques de Ψ pour $r \leq r_0$ et $r \geq r_0$:

$$b(E) = \frac{kr_0 \cos kr_0 - K(E)kr_0 \sin kr_0}{\sin kr_0 + K(E) \cos kr_0}, \quad (1.19)$$

d'où la relation suivante entre $K(E)$ et $R(E)$:

$$K(E) = \frac{-\sin kr_0 + R(E)(kr_0 \cos kr_0 - b \sin kr_0)}{\cos kr_0 + R(E)(kr_0 \sin kr_0 + b \cos kr_0)}. \quad (1.20)$$

Donc pour déterminer l'inconnue δ (ou K), il suffit de déterminer la fonction R . Ce résultat se généralise facilement au cas où $l \neq 0$. Il suffit de remplacer les fonctions trigonométriques dans cette dernière équation par les fonctions de Bessel sphériques. Plus généralement, si dans la zone externe, le potentiel n'est pas nul mais coulombien, on utilise les fonctions de Coulomb. On voit bien que la généralisation à d'autres potentiels à longue portée, se base sur la connaissance des solutions de l'équation de Schrödinger associée.

1.2.2 Discussion de la convergence du calcul

Nous allons maintenant discuter le problème de convergence du calcul de la fonction $R(E)$. Cette discussion sera basée sur le problème à une voie, mais les arguments développés sont également valables dans le problème général à N voies qui sera discuté dans la section 1.2.4.

Dans un calcul donné à une énergie E , la méthode de Wigner-Eisenbud fait intervenir plusieurs paramètres: le rayon r_0 , la constante b_0 et le nombre n de fonctions de base.

Si n est infini, le résultat est indépendant de r_0 et de b_0 . Le paramètre b_0 n'intervient que dans la construction des fonctions de base, c'est à dire que R n'en dépend pas explicitement. Son choix est donc sans incidence sur la convergence pourvu qu'il soit fini. Mahaux et Weidenmüller [76] ont souligné qu'il vaut mieux éviter les valeurs positives très grandes pour b . Pour cette raison, on prend en pratique $b_0 = 0$. Il reste donc r_0 et n . Nous allons d'abord commencer par discuter la convergence en fonction de n pour un rayon r_0 fixé avant d'analyser l'effet de r_0 .

La raison principale de la lenteur de convergence du calcul de la matrice R par la méthode de Wigner-Eisenbud est la non uniformité de la convergence de la série (1.10) en $r = r_0$. En effet, toute somme finie

$$\Psi^n = \sum_{\lambda=1}^n a_\lambda \Psi_\lambda \quad (1.21)$$

vérifie la condition sur la dérivée logarithmique en $r = r_0$

$$\frac{r_0}{\Psi^n(r_0)} \cdot \left[\frac{d\Psi^n}{dr} \right]_{r=r_0} = b_0, \quad (1.22)$$

alors que la fonction Ψ vérifie la relation

$$\frac{r_0}{\Psi(r_0)} \cdot \left[\frac{d\Psi}{dr} \right]_{r=r_0} = \left(b_0 + \frac{1}{R} \right). \quad (1.23)$$

Pour que les deux relations soient équivalentes, il faut que $R = \infty$. Cette condition est satisfaite s'il existe λ_0 tel que $E = E_{\lambda_0}$. Dans ce cas, $b(E) = b_0$. Le déphasage est donné par:

$$K(E) = \frac{kr_0 \cos kr_0 - b_0 \sin kr_0}{b_0 \cos kr_0 + kr_0 \sin kr_0}. \quad (1.24)$$

A ces énergies particulières, c'est à dire aux pôles de la matrice R , la convergence est obtenue avec une seule fonction. C'est la raison qui a fait le franc succès de la formule de Wigner dite à un niveau. Cependant, dans la majorité des cas, E est différente des pôles E_λ de la matrice R .

La fonction R qui, en toute rigueur, ne peut être construite qu'avec une base infinie de fonctions Ψ_λ , est approchée par la somme finie

$$R^n(E) = \frac{1}{2r_0} \sum_{\lambda=1}^n \frac{[\Psi_\lambda(r_0)]^2}{E_\lambda - E}. \quad (1.25)$$

Ceci est possible car $R^n \rightarrow R$ quand $n \rightarrow \infty$. Cependant, la troncature de R à ses n premiers termes (1.25) n'est pas équivalente à celle de Ψ (1.21). En effet, on a pour tout n :

$$\frac{r_0}{\Psi^n(r_0)} \left[\frac{d\Psi^n}{dr} \right]_{r=r_0} \neq \left(b_0 + \frac{1}{R^n} \right). \quad (1.26)$$

Pour tout n , il est possible de trouver une fonction ϕ^n qui vérifie une relation analogue à (1.23) avec R^n .

$$\frac{r_0}{\phi^n(r_0)} \left[\frac{d\phi^n}{dr} \right]_{r=r_0} = \left(b_0 + \frac{1}{R^n} \right). \quad (1.27)$$

Cependant, ϕ^n , qui a la bonne dérivée logarithmique, ne correspond pas en général à l'énergie E . Donc, pour tout développement fini de Ψ , il n'est pas possible d'imposer simultanément l'énergie et la dérivée logarithmique en $r = r_0$.

Regardons maintenant plus en détail, comment R^n converge vers R . A chaque fois qu'on ajoute une fonction $\Psi_{(n+1)}$ à la base finie de dimension n , on a

$$R^{n+1} = R^n + \frac{1}{2r_0} \frac{[\Psi_{n+1}(r_0)]^2}{E_{n+1} - E}. \quad (1.28)$$

Si on ordonne les fonctions Ψ_λ par valeur de E_λ croissante, il existe λ_0 tel que $E_{\lambda_0} < E < E_{\lambda_0+1}$. Les contributions des λ_0 fonctions Ψ_λ avec $1 \leq \lambda \leq \lambda_0$ à R sont négatives, alors que celles des fonctions Ψ_λ avec $\lambda > \lambda_0$ sont positives. Pour ne pas imposer, a priori, un signe négatif à R , il est nécessaire que $n \geq \lambda_0 + 1$.

Dans tous les cas on a :

$$R^n(E) < R(E). \quad (1.29)$$

On peut penser qu'une valeur minimale de n soit $2\lambda_0$. C'est à dire qu'on considère au moins autant de fonctions Ψ_λ d'énergie supérieure à E que de fonctions d'énergie inférieure à E . Sachant que $\Psi_\lambda(r_0)$ est borné, pour tout λ , la contribution de $\Psi_{(n+1)}$ à R^{n+1} est généralement d'autant plus faible que la valeur absolue de $(E_{n+1} - E)$ est grande.

Cependant, cet argument en faveur du critère de sélection par l'énergie est limité par le fait suivant. Bien qu'il soit possible de classer les fonctions Ψ_λ suivant un ordre croissant de leurs énergies E_λ , on contrôle moins bien la valeur de $\Psi_\lambda(r_0)$ dont dépend quadratiquement la contribution de Ψ_λ à R . Les petites contributions des fonctions Ψ_k où $k > n$ ont le même signe (positif). Elles s'ajoutent et peuvent altérer le résultat d'autant plus qu'elles sont en nombre infini.

C'est dans le cadre de cette discussion qu'on peut voir l'effet de la valeur de r_0 . En effet, plus r_0 est petit, plus les énergies E_λ sont espacées. Par conséquent, pour un degré de convergence ϵ donné, soit $R - R^n < \epsilon$, n sera en général d'autant plus petit que r_0 l'est. Cependant, r_0 doit obéir également à des contraintes physiques: contenir le coeur. Le meilleur choix est le rayon minimum qui contienne le coeur pour pouvoir admettre que le potentiel $V(r)$ a atteint sa forme asymptotique.

Ainsi, paradoxalement, la raison qui fait que la méthode de Wigner-Eisenbud, en pratique, permet de construire une matrice R^n approchée, non triviale, avec une base finie, met en jeu des développements lentement convergents. C'est un défaut structurel de la méthode qui ne peut pas être complètement surmonté.

Pour toutes ces raisons il faut introduire un grand nombre de fonctions de base Ψ_λ pour espérer trouver une matrice R^n proche de la matrice théorique R . Cependant, des procédures comme la correction de Buttle, peuvent apporter une amélioration sensible à la convergence des calculs. En même temps, la nécessité de telles corrections, bien qu'elles soient numériquement efficaces et rapides, diminue la simplicité de la méthode et altère son élégance.

1.2.3 Correction de Buttle

En pratique, on développe la fonction d'onde Ψ sur une base finie de dimension n . La troncature de la série (1.10) à un nombre fini de termes, induit une erreur non négligeable et une lenteur de convergence du calcul. Pour y remédier, Buttle [77] a proposé, en 1967, une procédure qui porte depuis son nom, et qui consiste à évaluer la partie de la somme (1.10) pour $\lambda = n + 1, \infty$, sans avoir à la calculer explicitement.

Le principe de la correction de Buttle est de partir d'une équation analogue à l'équation (1.3), mais où le potentiel $V(r)$ est remplacé par un potentiel plus simple $V^0(r)$ choisi tel que l'on puisse déterminer la solution exacte Ψ^0 pour toute énergie E . La matrice $R^0(E)$ associée à Ψ^0 est

$$R^0(E) = \left[\frac{d\Psi^0}{dr} \frac{r_0}{\Psi^0} - b_0 \right]_{r=r_0}^{-1}. \quad (1.30)$$

Les solutions Ψ_λ^0 calculées avec la même condition sur la dérivée logarithmique en $r = r_0$ et les énergies E_λ^0 permettent d'écrire $R^0(E)$ sous la forme suivante:

$$R^0(E) = \frac{1}{2r_0} \sum_{\lambda=1}^n \frac{[\Psi_\lambda^0(r_0)]^2}{E_\lambda^0 - E} + \frac{1}{2r_0} \sum_{\lambda=n+1}^{\infty} \frac{[\Psi_\lambda^0(r_0)]^2}{E_\lambda^0 - E}. \quad (1.31)$$

La correction de Buttle consiste à ajouter à la somme tronquée de $R(E)$, le deuxième terme de $R^0(E)$ (somme de $\lambda = n + 1, \infty$). La matrice R corrigée s'écrit alors:

$$R^c(E) = R^0(E) + \frac{1}{2r_0} \sum_{\lambda=1}^n \left\{ \frac{[\Psi_\lambda(r_0)]^2}{E_\lambda - E} - \frac{[\Psi_\lambda^0(r_0)]^2}{E_\lambda^0 - E} \right\}. \quad (1.32)$$

Cette correction améliore, en général, assez bien la convergence, pourvu que le choix du potentiel $V^0(r)$ soit judicieux.

1.2.4 Problème à N voies

Nous considérons maintenant le cas plus général d'un processus de collision ou de photoionisation mettant en jeu N voies de fragmentation. Nous allons présenter les techniques développées par Burke [68] pour calculer la matrice R des inverses des dérivées logarithmiques se référant aux N voies de fragmentation.

Nous considérons le système formé d'un coeur atomique ou ionique et d'un électron. Le volume de réaction est une sphère de rayon r_0 , centrée sur le noyau.

Description du coeur

L'hamiltonien d'un coeur atomique ou ionique formé de \mathcal{N} électrons gravitant autour d'un noyau de charge \mathcal{Z} , est

$$H^{\mathcal{N}} = \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{\mathcal{Z}}{r_i} \right) + \sum_{j>i=1}^{\mathcal{N}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (1.33)$$

L'état k du coeur, inclu dans le volume de réaction, est décrit par une fonction d'onde Ψ_k , développée sur un ensemble fini de fonctions ϕ_c ($c = 1, m$) décrivant chacune une configuration du coeur,

$$\Psi_k = \sum_{c=1}^m a_c \phi_c. \quad (1.34)$$

Chaque fonction ϕ_c est obtenue à partir d'un produit antisymétrisé de \mathcal{N} orbitales monoélectroniques u_{nlm_l} . Chaque orbitale est le produit d'une fonction radiale, d'une harmonique sphérique et d'une fonction de spin,

$$u_{nlm_l}(r, m_s) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_l^{m_l}(\theta, \phi) \chi_{m_s}(s). \quad (1.35)$$

Les fonctions radiales P_{nl} sont supposées connues³ et orthonormées,

$$\int_0^\infty P_{nl} P_{n'l'} dr = \delta_{nn'}. \quad (1.36)$$

Le rayon de réaction r_0 est choisi tel que

$$P_{nl}(r) \simeq 0, \quad r \geq r_0, \quad (1.37)$$

pour toute orbitale u_{nlm_l} entrant dans la composition des états du coeur.

Les paramètres a_c sont obtenus en diagonalisant la matrice d'éléments:

$$H_{cc'}^N = \langle \phi_c | H^N | \phi_{c'} \rangle_V \quad c, c' = 1, m \quad (1.38)$$

dans le volume de réaction⁴.

Fonctions de la base du système à $(\mathcal{N} + 1)$ électrons

Les fonctions de la base sur laquelle on développe les fonctions d'onde totales (à $(\mathcal{N} + 1)$ électrons) sont de la forme:

$$\Psi_\lambda = \mathcal{A} \sum_{ij} c_{\lambda ij} \Phi_i \frac{u_j}{r} + \sum_j d_{\lambda j} \phi_j^{\mathcal{N}+1} \quad (1.39)$$

où Φ_i est construit à partir de fonction propre Ψ_i du système à \mathcal{N} électrons et inclut le couplage angulaire du coeur avec l'électron externe. u_j décrit la fonction radiale de

³Burke prend en général pour P_{nl} des combinaisons linéaires d'orbitales de Slater.

⁴Les bras et kets symbolisent une intégration sur toutes les variables.

l'électron externe et \mathcal{A} est l'opérateur d'antisymétrisation. Les fonctions $\phi_j^{\mathcal{N}+1}$ sont des fonctions à $(\mathcal{N} + 1)$ électrons obtenues à partir des orbitales monoélectroniques. Elles sont ajoutées pour rendre la base complète.

Les orbitales u_i sont les parties radiales des fonctions d'onde de l'électron externe. Pour l donné, elles sont des solutions, avec des conditions aux limites particulières, de l'équation:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) - E_i\right)u_i(r) = \sum_j \lambda_{ij} P_j(r), \quad (1.40)$$

où $V(r)$ est un potentiel représentant l'interaction entre l'électron externe et le coeur ionique. Les multiplicateurs de Lagrange λ_{ij} apparaissant dans le membre de droite de l'équation (1.40) assurent la condition d'orthogonalité

$$\int_0^{r_0} u_i \cdot P_j dr = 0. \quad (1.41)$$

Le potentiel central $V(r)$ a le comportement suivant aux valeurs extrêmes de r :

$$V(r) \longrightarrow -\frac{\mathcal{Z}}{r}, \quad \text{quand } r \longrightarrow 0, \quad (1.42)$$

et

$$V(r) \longrightarrow -\frac{(\mathcal{Z} - \mathcal{N})}{r}, \quad \text{quand } r \longrightarrow \infty. \quad (1.43)$$

Pour les systèmes simples (atomes légers), Burke utilise le potentiel statistique de Thomas-Fermi [78]

$$V(r) = -\frac{\mathcal{N}}{r} \exp(-\mathcal{Z}^{1/3} r) - \frac{(\mathcal{Z} - \mathcal{N})}{r}. \quad (1.44)$$

Les conditions imposées aux orbitales u_i sont les mêmes que celles imposées aux fonctions Ψ_λ dans le problème à une voie, c'est à dire, régularité à l'origine et dérivée logarithmique constante (b_0) en $r = r_0$. De même, on choisit les orbitales u_i orthonormées. En principe b_0 et r_0 peuvent être différents dans chaque voie. Mais, en pratique on utilise les mêmes valeurs r_0 et b_0 pour toutes les voies. Un choix généralement retenu par Burke est $b_0 = 0$.

Les coefficients $c_{\lambda i}$ et $d_{\lambda j}$ sont obtenus par la diagonalisation de $H^{\mathcal{N}+1}$ dans V :

$$\langle \Psi_\lambda | H^{\mathcal{N}+1} | \Psi_{\lambda'} \rangle_V = E_\lambda^{\mathcal{N}+1} \delta_{\lambda\lambda'}, \quad (1.45)$$

$H^{\mathcal{N}+1}$ est l'hamiltonien équivalent à $H^{\mathcal{N}}$ (1.33) pour $(\mathcal{N} + 1)$ électrons. On obtient ainsi un ensemble discret complet de fonctions propres Ψ_λ et de valeurs propres E_λ de l'hamiltonien, dans le volume de réaction.

Calcul de la matrice R

Dans le volume de réaction, chacune des N solutions stationnaires à l'énergie E , peut se développer sur les fonctions de base Ψ_λ ,

$$\Psi_E = \sum_\lambda A_\lambda \Psi_\lambda. \quad (1.46)$$

Les coefficients A_λ sont calculés à partir de l'équation:

$$\langle \Psi_\lambda | H^{\mathcal{N}+1} | \Psi_E \rangle_V - \langle \Psi_E | H^{\mathcal{N}+1} | \Psi_\lambda \rangle_V = (E - E_\lambda^{\mathcal{N}+1}) \langle \Psi_\lambda | \Psi_E \rangle_V. \quad (1.47)$$

Seuls les termes d'énergie cinétique contribuent au membre de gauche. En utilisant le théorème de Green,

$$\langle \Psi_1 | \vec{\nabla}^2 \Psi_2 \rangle_V = \langle \Psi_1 | \frac{\partial \Psi_2}{\partial n} \rangle_\Sigma - \langle \vec{\nabla} \Psi_1 | \vec{\nabla} \Psi_2 \rangle_V, \quad (1.48)$$

et la relation d'orthonormalisation des fonctions Ψ_λ , on obtient⁵:

$$\langle \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \Psi_E}{\partial n} \rangle \rangle_\Sigma - \langle \langle \Psi_E | \frac{\partial \Psi_\lambda}{\partial n} \rangle \rangle_\Sigma = 2(E - E_\lambda^{\mathcal{N}+1}) A_\lambda. \quad (1.49)$$

En posant

$$w_{i\lambda} = \sum_j c_{ij\lambda} v_j, \quad (1.50)$$

la fonction radiale de l'électron externe dans la voie i s'écrit pour la fonction Ψ_E

$$y_i = \sum_\lambda A_\lambda w_{i\lambda}. \quad (1.51)$$

En remplaçant Ψ_E par son expression (1.46) et en tenant compte de l'orthonormalité des fonctions de la cible Φ_i , on obtient la relation:

$$\sum_i w_{i\lambda}(r_0) \left[r_0 \frac{dy_i}{dr} - b_0 y_i \right]_{r=r_0} = 2r_0 (E_\lambda^{\mathcal{N}+1} - E) A_\lambda. \quad (1.52)$$

⁵Les doubles bras et kets symbolisent une intégration sur toutes les variables autres que le rayon de l'électron externe r . Pour cette variable, on prend $r = r_0$.

Par analogie au problème à une voie, on introduit la matrice R qui relie les fonctions radiales dans les voies de fragmentation i et les dérivées de ces fonctions pour $r = r_0$ par:

$$y_i(r_0) = \sum_j R_{ij} \left[r_0 \frac{dy_j}{dr} - b_0 y_j \right]_{r=r_0}. \quad (1.53)$$

La matrice R , sous cette forme, est un cas particulier de l'expression générale (0.29) avec $\alpha_j = r_0$ et $\beta_j = b_0 \forall j = 1, N$.

La matrice R s'écrit:

$$R_{ij} = \frac{1}{2r_0} \sum_{\lambda=1}^m \frac{w_{i\lambda}(r_0) w_{j\lambda}(r_0)}{E_\lambda^{N+1} - E}. \quad (1.54)$$

Comme dans le problème à une voie, les développements mis en jeu dans la méthode de Wigner-Eisenbud sont lentement convergents. La correction de Buttle se généralise ici mais ne concerne que les éléments diagonaux de la matrice R . Elle s'écrit:

$$R_{ii}^{buttle} = \left[\frac{r_0}{u_i} \frac{du_i}{dr} - b_0 \right]_{r=r_0}^{-1} - \frac{1}{2r_0} \sum_j \frac{[u_{ij}(r_0)]^2}{E_{ij} - E_i} \quad (1.55)$$

où u_i sont des solutions exactes d'un modèle plus simple. Dans le deuxième terme, E_i est l'énergie par rapport au seuil de la voie i et l'indice supplémentaire j est relatif à la j ème solution de l'équation (1.40).

Calcul de la matrice K

La détermination de la matrice K et des sections efficaces passe par la résolution de l'équation de Schrödinger dans la région externe $r \geq r_0$. On commence par développer les fonctions d'onde Ψ_E sur la base des fonctions qui a servi au calcul de la matrice R ,

$$\Psi_E = \mathcal{A} \sum_i \Phi_i \frac{u_i}{r} + \sum_j d_j \phi_j^{N+1} \quad (1.56)$$

En appliquant le principe variationnel de Kohn [65] relatif à des variations au premier ordre des fonctions u_i et des coefficients d_j , on obtient:

$$\langle \Phi_i | H^{N+1} - E | \Psi_E \rangle = 0, \quad (1.57)$$

$$\langle \phi_j | H^{N+1} - E | \Psi_E \rangle = 0. \quad (1.58)$$

Ces équations connues sous le nom de “close-coupling” se réduisent dans la région externe où l’échange est négligé, au système d’équations integro-différentielles couplées:

$$\left(\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + \frac{Z}{r} + E\right)u_i(r) = \sum_{j=1}^n V_{ij}(r)u_j(r), \quad (1.59)$$

avec,

$$V_{ij} = \langle \Phi_i | \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} r_{k,\mathcal{N}+1}^{-1} | \Phi_j \rangle \quad (1.60)$$

La résolution de ce système d’équations donne N solutions. Le raccord des solutions avec celles obtenues dans le volume de réaction et les conditions asymptotiques permettent la détermination de la matrice de réaction K de dimension $N_0 \times N_0$ définies entre les voies ouvertes. La matrice S en est déduite en utilisant la relation (0.24).

La méthode de Wigner-Eisenbud a été appliquée avec succès à l’étude de nombreux processus. Les applications en physique atomique aux collisions électron-atome, électron-ion, à la photoionisation, au calcul des coefficients de Van der Waals etc..., sont présentées dans l’article revue de Burke et Robb [68].

1.3 La méthode itérative aux voies propres

Dans la méthode de Wigner-Eisenbud, la matrice R , se référant aux voies de fragmentation, est obtenue sous une forme non diagonale. La méthode aux voies propres qui a été d’abord introduite par Danos et Greiner [66] en physique nucléaire, puis adaptée aux problèmes de physique atomique par Fano et Lee [69,70] et à ceux de physique moléculaire par Raseev et Le Rouzo [73], détermine directement la matrice R sous sa forme diagonale. Cette forme met en évidence la proportionnalité, dans chaque voie i , entre la fonction radiale de la particule externe u_i et sa dérivée en $r = r_0$.

1.3.1 Principes de la méthode

On peut faire deux approches distinctes de la méthode aux voies propres, qui aboutissent en pratique à la même procédure de calcul [79].

Une première approche part du problème précis de la lenteur de convergence dans la méthode de Wigner-Eisenbud discutée plus haut et cherche à l’améliorer. Le fait de ne pas

pouvoir construire une matrice R^n avec une base finie, à partir d'une solution approchée Ψ^n , découle de la façon dont on construit les fonctions de base Ψ_λ , celles-ci ayant toutes la même dérivée logarithmique en $r = r_0$, quelle que soit l'énergie considérée. Au lieu de procéder ainsi, on peut pour chaque énergie E , faire plusieurs essais de construction de fonctions de base Ψ_λ^b , en faisant varier b , jusqu'à ce que E coïncide avec l'une des valeurs propres E_{λ_0} . Dans ce cas, la convergence est atteinte avec une seule fonction, mais au prix de plusieurs itérations.

La deuxième approche part de considérations plus générales rattachées à la matrice de collision S . Dans la représentation aux voies propres, la connaissance du déphasage δ_α détermine la fonction Ψ_α de la voie α dans la zone externe et donc sa dérivée logarithmique sur la surface de réaction Σ . On peut alors se demander comment s'exprime la matrice R en fonction des fonctions d'onde Ψ_α .

1.3.2 Principe variationnel

Considérons une solution exacte Ψ de l'équation de Schrödinger correspondant à l'énergie,

$$E = \frac{\int_V \Psi^* H \Psi d\tau}{\int_V \Psi^* \Psi d\tau}, \quad (1.61)$$

où $d\tau$ l'élément de volume. L'expression variationnelle usuelle de Ritz pour l'énergie dans le volume de réaction V s'écrit:

$$\delta(\langle \Psi | H - E | \Psi \rangle_V) = 0. \quad (1.62)$$

Cette expression doit être stationnaire par rapport à des variations au premier ordre $\delta\Psi$ de la solution Ψ .

On utilise la notation générale

$$H = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 + V, \quad (1.63)$$

où V est un opérateur hermitique qui décrit les termes d'énergie autres que cinétiques.

L'équation (1.62) est équivalente à

$$\langle \delta\Psi | -\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 \Psi \rangle_V + \langle \Psi | -\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 \delta\Psi \rangle_V + 2\langle \delta\Psi | (V - E) \Psi \rangle_V = 0. \quad (1.64)$$

On évalue la deuxième intégrale sur le volume V par l'application du théorème de Green, ce qui donne:

$$\langle \Psi | -\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 \delta \Psi \rangle_V = \langle \delta \Psi | -\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 \Psi \rangle_V - \frac{1}{2} \int_{\Sigma} [\Psi^* \frac{\partial \delta \Psi}{\partial n} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial n} \delta \Psi] d\Sigma \quad (1.65)$$

$$= \langle \delta \Psi | -\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 \Psi \rangle_V - \frac{1}{2} \int_{\Sigma} |\Psi|^2 \delta \left(\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial n} \right) d\Sigma. \quad (1.66)$$

En remplaçant cette expression dans (1.64) et en utilisant le fait que Ψ est une solution exacte de l'équation de Schrödinger, on obtient la relation importante:

$$\delta(\langle \Psi | H - E | \Psi \rangle_V) = -\frac{1}{2} \int_{\Sigma} |\Psi|^2 \delta \left(\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial n} \right) d\Sigma. \quad (1.67)$$

Par conséquent,

$$\delta E = 0 \iff \delta \left(\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial n} \right) = 0. \quad (1.68)$$

Le principe variationnel de Ritz est équivalent à un principe variationnel sur la dérivée logarithmique de Ψ en $r = r_0$. Autrement dit, Ψ est une solution exacte de l'équation de Schrödinger à l'énergie E si et seulement si Ψ a une dérivée logarithmique stationnaire en $r = r_0$.

Cette symétrie entre les rôles joués par E et b a été illustrée par Fano et Lee [69] sous une forme différente mais équivalente:

$$\delta \left(\int_V \left\{ \frac{1}{2} |\vec{\nabla} \Psi|^2 - \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\Psi} \frac{d\Psi}{dr} \delta(r - r_0) - V(r) + E \right) |\Psi|^2 \right] \right\} d\tau \right) = 0 \quad (1.69)$$

où $\delta(r - r_0)$ est la fonction de Dirac. L'énergie E et la dérivée logarithmique qu'on notera b entrent chacun comme coefficient de $|\Psi|^2$ avec les poids respectifs 1 et $\delta(r - r_0)$. La méthode itérative se base sur l'exploitation de cette symétrie.

Une interprétation imagée, en termes de mécanique quantique, du rôle de la dérivée logarithmique dans un problème à une voie, a été donnée par Fano et Lee [69]. On sait que dans le problème de la diffusion d'une particule par un potentiel central, un puits de potentiel en $\delta(r - r_0)$ (fonction de Dirac) n'affecte pas la continuité de la fonction d'onde mais introduit une discontinuité sur sa dérivée en $r = r_0$ [80]. On peut donc dire que b dans (1.69) définit la hauteur (ou la profondeur) d'un puits de potentiel imaginaire qui rend l'équation de Schrödinger soluble à l'énergie E avec continuité de la dérivée sur $r = r_0$ sur une base finie de fonctions de type Wigner-Eisenbud.

1.3.3 Calcul itératif

Pour une énergie E donnée, on fixe une première valeur de b . On construit une base finie de fonctions Ψ_λ d'énergies propres E_λ et de dérivée logarithmique b en $r = r_0$. L'application du principe variationnel sur E (1.62) sur cette base, donne une fonction Ψ_b d'énergie propre E_b . On compare ensuite E avec E_b . La valeur physique de $b(E)$ est celle pour laquelle $E = E_b$. Le calcul est donc refait avec une nouvelle valeur de b et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on ait $E = E_b$ à la précision désirée.

Dans le cas d'un problème à N voies, le principe variationnel est appliqué pour chaque propre α . On choisit dans une voie α donnée, une valeur du défaut quantique propre $\mu_\alpha = \pi\delta_\alpha$. Ceci détermine pour la voie α la fonction d'onde dans la région externe. En particulier, la valeur de μ_α fixe les dérivées logarithmiques $b_{i\alpha}$ de la fonction Ψ_α pour chaque voie de fragmentation i , sur la surface de réaction Σ . On construit alors, dans le volume de réaction, une base de fonctions telles que les orbitales décrivant la particule externe aient la même dérivée logarithmique $b_{i\alpha}$ dans chaque voie de fragmentation.

La diagonalisation de l'hamiltonien sur cette base donne des énergies propres $E_\lambda(\mu_\alpha)$ dépendant de μ_α . Le processus est répété jusqu'à avoir dans toutes les voies propres α ,

$$\prod_{\lambda=1}^N (E - E_\lambda(\mu_\alpha)) = 0. \quad (1.70)$$

Dans la procédure numérique telle qu'elle a été développée par Lee [70], le calcul variationnel part d'une expression algébrique de l'énergie E et aboutit à un système aux valeurs propres dont la résolution donne les énergies $E_\lambda(\mu_\alpha)$. Le choix d'effectuer les itérations sur les défauts quantiques propres μ_α plutôt que sur les dérivées logarithmiques présente l'avantage que μ_α est défini modulo 1, alors que $b_{i\alpha}$ peut prendre toutes les valeurs réelles. Ceci permet d'utiliser des techniques graphiques pour la détermination des premières valeurs de μ_α à injecter dans le calcul. La rapidité de convergence en nombre d'itérations en dépend forcément.

La méthode itérative aux voies propres ne souffre pas des problèmes de convergence intervenant dans la méthode de Wigner-Eisenbud. Cependant elle a un défaut majeur qui en a fait une méthode peu utilisée: Il faut diagonaliser l'hamiltonien à chaque itération et faire plusieurs itérations à chaque énergie.

Cette méthode a été notamment appliquée à l'étude des spectres de l'argon par Lee [70] et à celle de la photoionisation de la molécule H_2 par Raseev et Le Rouzo [73].

1.4 La méthode directe aux voies propres

La méthode directe développée par Greene [45] et par Le Rouzo et Raseev [74] se base comme la méthode itérative sur la notion des voies propres. Elle cherche également à calculer variationnellement les valeurs de la dérivée logarithmiques de la fonction d'onde dans chaque voie propre. En revanche, son atout majeur par rapport à la méthode itérative est que la plus grande partie de l'hamiltonien est diagonalisée une seule fois à chaque énergie. Un choix adéquat de la définition des fonctions de la base, s'appuyant sur des considérations physiques, a permis de développer une méthode directe aux voies propres de compétitivité comparable à celle de la méthode de Wigner-Eisenbud avec la correction de Buttle.

Avant de discuter ce choix de la base, nous commencerons par reprendre le principe variationnel sur la dérivée logarithmique pour en déduire une relation algébrique qui sera la base de la méthode.

1.4.1 Principe variationnel sur la dérivée logarithmique

On s'intéresse aux solutions Ψ ayant, pour une énergie E donnée, une dérivée logarithmique constante en tout point de la surface de réaction Σ . Nous utilisons ici une définition de la dérivée logarithmique b sur Σ différente de celle utilisée par Burke, soit

$$b = -\frac{1}{r\Psi} \frac{\partial(r\Psi)}{\partial r}, \quad \text{pour } r = r_0. \quad (1.71)$$

En appliquant le théorème de Green au numérateur de l'équation (1.61), on obtient

$$E = \frac{1}{\int_V \Psi^* \Psi d\tau} \left(\int_V \left[\frac{1}{2} \vec{\nabla} \Psi^* \cdot \vec{\nabla} \Psi + \Psi^* V \Psi \right] d\tau - \frac{1}{2} \int_\Sigma \Psi^* \frac{1}{r} \frac{\partial(r\Psi)}{\partial r} d\Sigma \right). \quad (1.72)$$

En utilisant la définition (1.71) de b dans l'intégrale de surface, on obtient:

$$b = \frac{\int_V [-\vec{\nabla} \Psi^* \cdot \vec{\nabla} \Psi + 2\Psi^*(E - U)\Psi] d\tau}{\int_\Sigma \Psi^* \Psi d\Sigma}. \quad (1.73)$$

On développe Ψ sur une base finie de n fonctions réelles y_k définies dans V ,

$$\Psi = \sum_{k=1}^n c_k y_k. \quad (1.74)$$

Le principe variationnel implique que b soit stationnaire par rapport à des variations au premier ordre de la fonction d'onde Ψ . Ceci revient à écrire le système des n équations suivantes

$$\frac{\partial b}{\partial c_k} = 0, \quad k = 1, n. \quad (1.75)$$

On peut écrire ce système d'équations sous la forme matricielle compacte d'un système aux valeurs propres généralisé:

$$\Gamma \vec{C} = \mathbf{b} \Lambda \vec{C}. \quad (1.76)$$

où \vec{C} est le vecteur de dimension n de composantes c_k , associé à la fonction Ψ .

Les éléments de la matrice Γ sont:

$$\Gamma_{k\ell} = \int_V [-\vec{\nabla} y_k \cdot \vec{\nabla} y_\ell + 2y_k(E - U)y_\ell] d\tau, \quad (1.77)$$

ou encore,

$$\Gamma_{k\ell} = 2 \int_V y_k(E - H)y_\ell d\tau - \int_\Sigma y_k \frac{1}{r} \frac{\partial(r y_\ell)}{\partial r} d\Sigma. \quad (1.78)$$

qu'on peut écrire sous la forme matricielle suivante:

$$\Gamma_{k\ell} = 2(O_{k\ell} - H_{k\ell} - L_{k\ell}). \quad (1.79)$$

O est la matrice des intégrales de recouvrement des fonctions y_k dans V et L la matrice associée à l'opérateur de Bloch $\delta(r - r_0) \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r$.

Les éléments de la matrice Λ ,

$$\Lambda_{k\ell} = \int_\Sigma y_k y_\ell d\Sigma. \quad (1.80)$$

sont des intégrales de recouvrement des fonctions de base y_k sur la surface Σ .

Ces relations forment la base de la méthode de la matrice R directe aux voies propres. La discussion des propriétés du système propre généralisé fera l'objet de la section (1.4.3). Mais avant d'y arriver, nous allons discuter le choix de la base utilisée dans la méthode directe.

1.4.2 Critères généraux sur les bases

Nous avons vu que dans la méthode de Wigner-Eisenbud, toutes les fonctions de base satisfont les mêmes conditions aux limites sur Σ (1.8) et que ce choix engendre une lenteur de convergence des calculs. Dans la méthode directe aux voies propres, on s'affranchit de cette rigidité en choisissant une base de fonctions calculées avec différentes valeurs de la dérivée logarithmique sur Σ . En même temps, un seul ensemble de fonctions est utilisé pour toutes les énergies, contrairement à la méthode itérative.

La grande majorité des fonctions de base sont nulles sur Σ , ou en d'autres termes, ont une dérivée logarithmique $b = \infty$. On les appellera fonctions fermées et on les notera y_k^c et leur nombre n^c . Jackson [55] a souligné qu'il n'est pas possible de construire une matrice R avec une base infinie uniquement formée par de telles fonctions.

La base finie $\{y_k^c\}$ peut décrire correctement des états profonds où toutes les particules restent dans le volume de réaction, mais pas les états plus excités où une particule s'échappe du volume de réaction. Donc aucun problème mettant en jeu des voies ouvertes ne peut être correctement décrit avec cette base. En particulier, la matrice Λ est identiquement nulle et le système aux valeurs propres généralisé (1.76) n'a aucune solution non triviale. Il se ramène à une simple diagonalisation de l'hamiltonien sur une base finie et dans un volume fini, calcul analogue à ceux des méthodes d'interaction de configurations.

Pour remédier à cette insuffisance, on ajoute aux fonctions y_k^c décrivant chaque voie ouverte, un petit nombre de fonctions non nulles sur Σ qu'on appellera fonctions ouvertes et qu'on notera y_k^o . Les fonctions y_k^o , au nombre de n^o , ont idéalement des dérivées logarithmiques différentes et non nulles sur Σ .

La raison de la limitation des fonctions y_k^o à un petit nombre est la suivante. Si les fonctions y_k^c formaient une base complète, toute autre fonction, et en particulier y_k^o , serait une combinaison linéaire des fonctions y_k^c . L'addition des fonctions y_k^o rendrait la base surcomplète. Cependant, on se limite en pratique à un nombre fini de fonctions y_k^o . Dans ce cas, chaque fonction y_k^o est indépendante de toutes les fonctions y_k^c puisque toutes celles-ci sont nulles en $r = r_0$.

D'autre part, si on considère deux fonctions y_k^o et $y_{k'}^o$, la combinaison linéaire suivante:

$$y(r) = y_k^o(r) - \frac{y_k^o(r_0)}{y_{k'}^o(r_0)} y_{k'}^o(r), \quad (1.81)$$

est une fonction fermée, puisqu'elle vérifie la condition:

$$y(r_0) = 0. \quad (1.82)$$

Cependant, comme la base $\{y_k^c\}$ n'est pas complète, le fait d'y rajouter un petit nombre de fonctions y_k^o ne pose pas de problème.

L'addition de ces fonctions ouvertes est un point important de la méthode. Elles permettent de calculer variationnellement des fonctions d'onde ayant des valeurs finies des dérivées logarithmiques, et donc d'étudier des processus dans lesquels une particule peut s'échapper du volume de réaction. Ces solutions pourront être raccordées aux solutions semi-analytiques dans la région externes données par la théorie du défaut quantique à plusieurs voies.

Par ailleurs, il faut noter que contrairement à la méthode de Wigner-Eisenbud, aucune condition d'orthogonalité n'est imposée aux fonctions de base y_k . Cependant, les fonctions y_k^c sont orthonormalisées pour des raisons pratiques. Avec ce choix, la restriction au sous-espace des fonctions $\{y_k^c\}$ de la matrice de recouvrement O dans le volume de réaction est la matrice unité. En revanche les fonctions y_k^o se sont orthogonales ni entre elles ni aux fonctions y_k^c .

1.4.3 Propriétés du système propre généralisé

Le système propre généralisé (1.76) constitue la relation de base de la méthode directe aux voies propres. Sa résolution à chaque énergie E , donne des valeurs propres b_β et des vecteurs propres $\vec{C}_{k\beta}$ qui serviront à construire une matrice $R(E)$.

Hermiticité des matrices Γ et Λ

On voit clairement dans (1.77) et (1.80) que les matrices Γ et Λ sont réelles et symétriques. Elles sont donc hermitiques. Les valeurs propres b_β et les fonctions propres Ψ_β du système

propre généralisé sont réels. Ceci implique que les fonctions de base y_k peuvent être choisies réelles bien que l'hamiltonien H ne soit pas hermitique dans V . Cette remarque sur la non hermiticité de H lève l'ambiguïté apparente dans l'expression (1.78) quant à sa symétrie par rapport aux indices ℓ et k . En fait $H + L$ est hermitique dans V .

Orthogonalité des vecteurs propres

Considérons deux vecteurs propres \vec{C}_β et $\vec{C}_{\beta'}$ associés aux valeurs propres respectives b_β et $b_{\beta'}$. On a

$$\Gamma \vec{C}_\beta = b_\beta \Lambda \vec{C}_\beta \quad (1.83)$$

et

$$\Gamma \vec{C}_{\beta'} = b_{\beta'} \Lambda \vec{C}_{\beta'}. \quad (1.84)$$

Si on multiplie (1.84) par \vec{C}_β et qu'on utilise la propriété d'hermiticité de Γ et Λ , on obtient

$$(b_\beta - b_{\beta'}) \vec{C}_\beta \cdot \Lambda \vec{C}_{\beta'} = 0. \quad (1.85)$$

Les vecteurs propres satisfont la relation d'orthogonalité :

$$\vec{C}_\beta \cdot \Lambda \vec{C}_{\beta'} = \delta_{\beta\beta'}. \quad (1.86)$$

Nombre de solutions

Dans le cas général, le nombre de solutions indépendantes du système propre généralisé est égal au rang ⁶ de la matrice Λ [74]. Si on divise la matrices Λ en blocs correspondant aux fonctions y_k^c (ensemble $\{c\}$) d'un coté et les fonctions y_k^o (ensemble $\{o\}$) de l'autre, elle prend la forme suivante:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \Lambda^{oo} \end{pmatrix}, \quad (1.87)$$

⁶Le rang d'une matrice M , noté $\text{rang}(M)$, est la dimension de l'image de l'application linéaire f qui lui est canoniquement associée. L'image $\text{Im}(f)$ est le sous-espace vectoriel engendré par les vecteurs $M\vec{u}_i$ où \vec{u}_i sont les vecteurs de base canonique de l'espace vectoriel sur lequel f est définie [81].

où seule la matrice Λ^{oo} a des éléments non nuls:

$$\Lambda_{kl}^{oo} = \int_{\Sigma} y_k^o y_l^o d\Sigma, \quad k, l = 1, n^o. \quad (1.88)$$

En utilisant la propriété que le rang d'une matrice est égal au rang de ses vecteurs lignes ou à celui de ses vecteurs colonnes, on déduit que $\text{rang}(\Lambda)$ est au plus égal au nombre des fonctions ouvertes y_k^o et donc très inférieur au nombre total n des fonctions de base.

$$\text{rang}(\Lambda) \leq n^o \ll n. \quad (1.89)$$

Physiquement, le nombre de solutions indépendantes doit se confondre avec le nombre N de voies de fragmentation et non avec n^o . Ceci est rendu possible par un choix adéquat des fonctions de base y_k^o (voir chapitre 3).

La procédure de Greene et Kim

La résolution directe du système propre généralisé (1.76) peut être très lente et poser des difficultés numériques dès que les dimensions des matrices deviennent importantes. Greene et Kim [82] ont proposé une procédure plus efficace qui se base sur la subdivision de la matrice Λ introduite plus haut et les subdivisions analogues de la matrice Γ

$$\Gamma = \begin{pmatrix} \Gamma^{cc} & \Gamma^{co} \\ \Gamma^{oc} & \Gamma^{oo} \end{pmatrix}, \quad (1.90)$$

et du vecteur \vec{C} ,

$$\vec{C} = \begin{pmatrix} \vec{C}^c \\ \vec{C}^o \end{pmatrix}. \quad (1.91)$$

Ceci permet de transformer le système (1.76) en deux systèmes couplés

$$\Gamma^{cc} \vec{C}^c + \Gamma^{co} \vec{C}^o = \vec{0}, \quad (1.92)$$

et

$$\Gamma^{oc} \vec{C}^c + \Gamma^{oo} \vec{C}^o = b \Lambda^{oo} \vec{C}^o. \quad (1.93)$$

En éliminant \vec{C}^c dans (1.92), on aboutit au système

$$\Omega \vec{C}^o = b \Lambda^{oo} \vec{C}^o, \quad (1.94)$$

où

$$\Omega = \Gamma^{oo} - \Gamma^{oc}(\Gamma^{cc})^{-1}\Gamma^{co}. \quad (1.95)$$

La dimension de Ω est égale à celle de Λ^{oo} c'est à dire n^o , qui est généralement très inférieur à n . Comme c'était le cas pour le système (1.76), la résolution du système (1.94) donne N solutions indépendantes caractérisées par leurs valeurs propres b_β et leurs vecteurs propres \vec{C}_β^o . En réintroduisant \vec{C}_β^o dans (1.92), on obtient les vecteurs:

$$\vec{C}_\beta^c = -(\Gamma^{cc})^{-1}\Gamma^{co}\vec{C}_\beta^o, \quad (1.96)$$

de composantes $c_{\beta k}^c$. Les fonctions propres Ψ_β , solutions du calcul variationnel, sont données par:

$$\Psi_\beta = \sum_{k=1}^{n_c} c_{\beta k}^c y_k^c + \sum_{k=1}^{n_o} c_{\beta k}^o y_k^o. \quad (1.97)$$

Chaque fonction Ψ_β a une dérivée logarithmique $-b_\beta$, constante sur Σ . Pour calculer Ω à chaque énergie, il est nécessaire d'inverser la matrice Γ^{cc} qui se réduit à:

$$\Gamma^{cc} = 2(EI^{cc} - H^{cc}), \quad (1.98)$$

vu que $L^{cc} = 0$ et que O^{cc} est la matrice unité.

Cette opération peut prendre beaucoup de temps de calcul. Pour le minimiser, on commence par diagonaliser H^{cc} qui représente la plus grande partie de l'hamiltonien total H . Cette opération est indépendante de l'énergie et est accomplie une seule fois au début du calcul.

Dans la nouvelle base dont la partie fermée est générée par les vecteurs propres associés aux valeurs propres E_λ de H_{cc} , les éléments de matrice de Ω s'écrivent:

$$\Omega_{kk'} = \Gamma_{kk'}^{oo} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \Gamma_{k\lambda}^{oc} \frac{1}{E - E_\lambda} \Gamma_{\lambda k'}^{co}. \quad (1.99)$$

$\Gamma_{kk'}^{oo}$, $\Gamma_{k\lambda}^{oc}$ et $\Gamma_{\lambda k'}^{co}$ sont donnés par (1.79) avec les bons indices. Ils sont également indépendants de l'énergie et sont donc calculés une seule fois. Cette propriété, en plus de la petite dimension des matrices, rend le système (1.94), qui doit être résolu pour toutes les énergies désirées, beaucoup plus rapide à résoudre que l'équation originale (1.76).

1.4.4 Expression de la matrice R

Considérons une solution générale Ψ de l'équation de Schrödinger. On peut développer Ψ sur les solutions Ψ_β en $r = r_0$ comme

$$\Psi(\omega, r_0) = \sum_{\beta=1}^N A_\beta \Psi_\beta(\omega, r_0) = \sum_{\beta=1}^N A_\beta \sum_{i=1}^N \Phi_i(\omega) \frac{W_{i\beta}(r_0)}{r_0} = \sum_{i=1}^N \Phi_i(\omega) \frac{u_i(r_0)}{r_0}. \quad (1.100)$$

La fonction radiale de l'électron externe dans la voie i est $W_{i\beta}(r)$ pour Ψ_β et $u_i(r)$ pour Ψ . Les fonctions de voie $\Phi_i(\omega)$ sont celles définies en (0.18) et vérifient la condition d'orthonormalisation sur Σ ,

$$\int_{\Sigma} \Phi_i \Phi_j d\omega = \delta_{ij}. \quad (1.101)$$

On pose

$$Z_{i\beta} = W_{i\beta}(r_0) = \int_{\Sigma} \Phi_i(r\Psi_\beta) d\omega, \quad (1.102)$$

la projection de $r\Psi_\beta$ sur l'harmonique de surface Φ_i . Ψ_β est normalisé de manière à ce que Z soit une matrice orthogonale. D'après (1.100) on a:

$$u_i(r_0) = \sum_{\beta=1}^N A_\beta Z_{i\beta}. \quad (1.103)$$

La dérivée de $r\Psi$ par rapport à r en $r = r_0$ vérifie:

$$\frac{1}{r_0} \frac{\partial(r\Psi)}{\partial r}(\omega, r_0) = \sum_{\beta=1}^N A_\beta \frac{1}{r_0} \frac{\partial(r\Psi_\beta)}{\partial r}(\omega, r_0) = \sum_{\beta=1}^N (-b_\beta) A_\beta \Psi_\beta(\omega, r_0) = \sum_{i=1}^N \Phi_i(\omega) \frac{1}{r_0} \frac{du_i}{dr}(r_0). \quad (1.104)$$

Donc on a

$$\frac{du_i}{dr}(r_0) = \sum_{\beta=1}^N (-b_\beta) A_\beta Z_{i\beta}. \quad (1.105)$$

On réécrit la définition générale (0.29) de la matrice R :

$$u_i(r_0) = \sum_{j=1}^N R_{ij} [\alpha_j \frac{du_j}{dr}(r_0) - \beta_j u_j(r_0)]. \quad (1.106)$$

En utilisant les relations (1.103) et (1.105), on a

$$\sum_{\beta=1}^N A_\beta Z_{i\beta} = - \sum_{\beta=1}^N A_\beta \sum_{j=1}^N R_{ij} (\beta_j + \alpha_j b_\beta) Z_{i\beta}, \quad (1.107)$$

pour toute solution. Par conséquent

$$Z_{i\beta} = - \sum_{j=1}^N R_{ij} (\beta_j + \alpha_j b_\beta) Z_{j\beta}. \quad (1.108)$$

Si on choisit $\beta_j = b_0$ et $\alpha_j = r_0$ comme dans la définition de Wigner-Eisenbud, en utilisant l'orthogonalité de la matrice Z , on peut alors écrire les éléments de la matrice R comme

$$R_{ij} = - \sum_{\beta=1}^N Z_{i\beta} (b_0 + r_0 b_\beta)^{-1} Z_{j\beta}. \quad (1.109)$$

Le choix généralement retenu dans la méthode aux voies propres correspond à $\beta_j = 0$ et $\alpha_j = 1$, pour tout $j = 1, N$. La matrice R se réduit à la matrice des inverses des dérivées logarithmiques,

$$R_{ij} = - \sum_{\beta=1}^N Z_{i\beta} b_\beta^{-1} Z_{j\beta}. \quad (1.110)$$

1.4.5 Comparaison avec la méthode de Wigner-Eisenbud

Dans un problème à une voie, supposons qu'on choisisse des fonctions de base Ψ_λ orthonormées et toutes de dérivée nulle en $r = r_0$. C'est à dire une base de type Wigner-Eisenbud avec $b = 0$. L'unique valeur propre du système propre généralisé s'écrit:

$$b = (\vec{U}\Gamma^{-1}\vec{U}^t)^{-1} \quad (1.111)$$

où \vec{U} est le vecteur de composantes $U_\lambda = \Psi_\lambda(r_0)$ $\lambda = 1, N$. En plus, sur cette base, on a $O_{kl} = 1$ et $L_{kl} = 0$ pour tout k, l , et donc:

$$\Gamma_{kl} = 2(E\delta_{kl} - H_{kl}) \quad (1.112)$$

et l'élément unique de la matrice R comme,

$$R = -\frac{1}{b} = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda} \frac{[\Psi_\lambda(r_0)]^2}{E_\lambda - E} \quad (1.113)$$

Cette forme de la fonction R est analogue à celle de Wigner-Eisenbud [40]. Ce résultat a été généralisé au cas d'un problème à plusieurs voies par Robicheaux [83].

Plus récemment, une étude sur l'état autoionisant $6p^2 \ ^1S_0$ du baryum utilisant et comparant les deux méthodes, a permis de sonder sur un cas réel leurs différences et leurs similitudes [84].

1.4.6 Applications à des systèmes autres que les alcalino-terreux

Nous résumons ici les principales applications de la méthode directe de la matrice R à des systèmes autres que les alcalino-terreux.

L'une des premières applications de la méthode a été l'étude de la photoionisation de l'atome d'hydrogène en présence d'un champ magnétique intense [45]. Ce problème qui paraît différent de celui d'un atome isolé à deux électrons actifs, présente pourtant des caractéristiques analogues à celui-ci. En effet, l'hamiltonien est quasi-séparable en coordonnées cylindriques si le rayon r de l'électron est plus grand qu'une certaine valeur r_0 . Un électron photoionisé se déplace le long de l'axe du champ statique \vec{B} , servant d'axe de quantification. Les solutions de l'équation de Schrödinger peuvent alors être exprimées dans cette région en termes des fonctions de Coulomb. En revanche, Pour $r \leq r_0$, l'hamiltonien n'est pas séparable en coordonnées cylindriques à cause de la présence des termes d'interaction avec le champ magnétique. En choisissant un volume de réaction cylindrique, Greene a montré que la méthode directe de la matrice R combinée à un traitement basé sur la théorie du défaut quantique permet de rendre compte des aspects essentiels des spectres de l'hydrogène en présence d'un champ magnétique intense.

En combinant la méthode directe de la matrice R à l'utilisation des coordonnées hypersphériques O'Mahony [43] a réalisé une étude sur l'aluminium. L'extension de la méthode à l'étude d'autres atomes à couche ouverte tels que les halogènes [85] constitue un l'un des volets des travaux actuels.

the 1990s, the number of people in the UK who are employed in the public sector has increased from 10.5 million to 12.5 million (12.5% of the population).

There are a number of reasons for this increase. One of the main reasons is the growth of the public sector. The public sector has grown from 10.5 million in 1990 to 12.5 million in 2000, an increase of 20%.

Another reason is the increase in the number of people who are employed in the public sector. The number of people employed in the public sector has increased from 10.5 million in 1990 to 12.5 million in 2000, an increase of 20%.

A third reason is the increase in the number of people who are employed in the public sector. The number of people employed in the public sector has increased from 10.5 million in 1990 to 12.5 million in 2000, an increase of 20%.

A fourth reason is the increase in the number of people who are employed in the public sector. The number of people employed in the public sector has increased from 10.5 million in 1990 to 12.5 million in 2000, an increase of 20%.

A fifth reason is the increase in the number of people who are employed in the public sector. The number of people employed in the public sector has increased from 10.5 million in 1990 to 12.5 million in 2000, an increase of 20%.

A sixth reason is the increase in the number of people who are employed in the public sector. The number of people employed in the public sector has increased from 10.5 million in 1990 to 12.5 million in 2000, an increase of 20%.

A seventh reason is the increase in the number of people who are employed in the public sector. The number of people employed in the public sector has increased from 10.5 million in 1990 to 12.5 million in 2000, an increase of 20%.

An eighth reason is the increase in the number of people who are employed in the public sector. The number of people employed in the public sector has increased from 10.5 million in 1990 to 12.5 million in 2000, an increase of 20%.

A ninth reason is the increase in the number of people who are employed in the public sector. The number of people employed in the public sector has increased from 10.5 million in 1990 to 12.5 million in 2000, an increase of 20%.

A tenth reason is the increase in the number of people who are employed in the public sector. The number of people employed in the public sector has increased from 10.5 million in 1990 to 12.5 million in 2000, an increase of 20%.

A eleventh reason is the increase in the number of people who are employed in the public sector. The number of people employed in the public sector has increased from 10.5 million in 1990 to 12.5 million in 2000, an increase of 20%.

A twelfth reason is the increase in the number of people who are employed in the public sector. The number of people employed in the public sector has increased from 10.5 million in 1990 to 12.5 million in 2000, an increase of 20%.

A thirteenth reason is the increase in the number of people who are employed in the public sector. The number of people employed in the public sector has increased from 10.5 million in 1990 to 12.5 million in 2000, an increase of 20%.

A fourteenth reason is the increase in the number of people who are employed in the public sector. The number of people employed in the public sector has increased from 10.5 million in 1990 to 12.5 million in 2000, an increase of 20%.

A fifteenth reason is the increase in the number of people who are employed in the public sector. The number of people employed in the public sector has increased from 10.5 million in 1990 to 12.5 million in 2000, an increase of 20%.

A sixteenth reason is the increase in the number of people who are employed in the public sector. The number of people employed in the public sector has increased from 10.5 million in 1990 to 12.5 million in 2000, an increase of 20%.

the model. The model is estimated by the method of moments, which is a special case of the generalized likelihood method.

Let \mathbf{y}_t denote the vector of variables in the VAR model at time t . The VAR model can be written as a VARMA model, which is a special case of the generalized likelihood method. The VARMA model is written as

$$\mathbf{y}_t = \mathbf{A}_0 + \mathbf{A}_1 \mathbf{y}_{t-1} + \mathbf{A}_2 \mathbf{y}_{t-2} + \dots + \mathbf{A}_p \mathbf{y}_{t-p} + \mathbf{B}_1 \mathbf{e}_t + \mathbf{B}_2 \mathbf{e}_{t-1} + \dots + \mathbf{B}_q \mathbf{e}_{t-q} \quad (1)$$

where \mathbf{A}_i and \mathbf{B}_i are $n \times n$ matrices, \mathbf{e}_t is a vector of white noise variables, and p and q are the order of the VAR and the moving average, respectively.

The VARMA model can be written as a VAR model, which is a special case of the generalized likelihood method. The VAR model is written as

$$\mathbf{y}_t = \mathbf{A}_0 + \mathbf{A}_1 \mathbf{y}_{t-1} + \mathbf{A}_2 \mathbf{y}_{t-2} + \dots + \mathbf{A}_p \mathbf{y}_{t-p} + \mathbf{e}_t \quad (2)$$

where \mathbf{A}_i and \mathbf{e}_t are $n \times n$ matrices and \mathbf{e}_t is a vector of white noise variables. The VAR model is a special case of the VARMA model.

The VAR model can be written as a VARMA model, which is a special case of the generalized likelihood method. The VARMA model is written as

$$\mathbf{y}_t = \mathbf{A}_0 + \mathbf{A}_1 \mathbf{y}_{t-1} + \mathbf{A}_2 \mathbf{y}_{t-2} + \dots + \mathbf{A}_p \mathbf{y}_{t-p} + \mathbf{B}_1 \mathbf{e}_t + \mathbf{B}_2 \mathbf{e}_{t-1} + \dots + \mathbf{B}_q \mathbf{e}_{t-q} \quad (3)$$

where \mathbf{A}_i and \mathbf{B}_i are $n \times n$ matrices, \mathbf{e}_t is a vector of white noise variables, and p and q are the order of the VAR and the moving average, respectively.

The VARMA model can be written as a VAR model, which is a special case of the generalized likelihood method. The VAR model is written as

$$\mathbf{y}_t = \mathbf{A}_0 + \mathbf{A}_1 \mathbf{y}_{t-1} + \mathbf{A}_2 \mathbf{y}_{t-2} + \dots + \mathbf{A}_p \mathbf{y}_{t-p} + \mathbf{e}_t \quad (4)$$

where \mathbf{A}_i and \mathbf{e}_t are $n \times n$ matrices and \mathbf{e}_t is a vector of white noise variables. The VAR model is a special case of the VARMA model.

The VAR model can be written as a VARMA model, which is a special case of the generalized likelihood method. The VARMA model is written as

$$\mathbf{y}_t = \mathbf{A}_0 + \mathbf{A}_1 \mathbf{y}_{t-1} + \mathbf{A}_2 \mathbf{y}_{t-2} + \dots + \mathbf{A}_p \mathbf{y}_{t-p} + \mathbf{B}_1 \mathbf{e}_t + \mathbf{B}_2 \mathbf{e}_{t-1} + \dots + \mathbf{B}_q \mathbf{e}_{t-q} \quad (5)$$

where \mathbf{A}_i and \mathbf{B}_i are $n \times n$ matrices, \mathbf{e}_t is a vector of white noise variables, and p and q are the order of the VAR and the moving average, respectively.

The VARMA model can be written as a VAR model, which is a special case of the generalized likelihood method. The VAR model is written as

$$\mathbf{y}_t = \mathbf{A}_0 + \mathbf{A}_1 \mathbf{y}_{t-1} + \mathbf{A}_2 \mathbf{y}_{t-2} + \dots + \mathbf{A}_p \mathbf{y}_{t-p} + \mathbf{e}_t \quad (6)$$

where \mathbf{A}_i and \mathbf{e}_t are $n \times n$ matrices and \mathbf{e}_t is a vector of white noise variables. The VAR model is a special case of the VARMA model.

The VAR model can be written as a VARMA model, which is a special case of the generalized likelihood method. The VARMA model is written as

$$\mathbf{y}_t = \mathbf{A}_0 + \mathbf{A}_1 \mathbf{y}_{t-1} + \mathbf{A}_2 \mathbf{y}_{t-2} + \dots + \mathbf{A}_p \mathbf{y}_{t-p} + \mathbf{B}_1 \mathbf{e}_t + \mathbf{B}_2 \mathbf{e}_{t-1} + \dots + \mathbf{B}_q \mathbf{e}_{t-q} \quad (7)$$

where \mathbf{A}_i and \mathbf{B}_i are $n \times n$ matrices, \mathbf{e}_t is a vector of white noise variables, and p and q are the order of the VAR and the moving average, respectively.

The VARMA model can be written as a VAR model, which is a special case of the generalized likelihood method. The VAR model is written as

$$\mathbf{y}_t = \mathbf{A}_0 + \mathbf{A}_1 \mathbf{y}_{t-1} + \mathbf{A}_2 \mathbf{y}_{t-2} + \dots + \mathbf{A}_p \mathbf{y}_{t-p} + \mathbf{e}_t \quad (8)$$

where \mathbf{A}_i and \mathbf{e}_t are $n \times n$ matrices and \mathbf{e}_t is a vector of white noise variables. The VAR model is a special case of the VARMA model.

Chapitre 2

LA THÉORIE DU DÉFAUT QUANTIQUE A PLUSIEURS VOIES

2.1 Introduction

La théorie du défaut quantique (QDT) étudie les propriétés d'un électron se déplaçant dans le champ créé par un coeur ionique en supposant que l'électron est suffisamment loin du coeur ($r \geq r_0$) pour se mouvoir dans un potentiel purement coulombien. Pour le problème à une voie, la QDT a été introduite par Ham [86], puis développée par Seaton [26]. Sa généralisation aux problèmes mettant en jeu plusieurs voies est connue sous le nom de la théorie du défaut quantique à plusieurs voies (MQDT).

La QDT trouve son origine dans l'interprétation de la formule empirique de Rydberg qui donne les énergies des niveaux des séries (nl) d'atomes alcalins par rapport à leur limite d'ionisation,

$$E_n = -\frac{\mathcal{R}}{(n - \mu_{nl})^2}. \quad (2.1)$$

\mathcal{R} est la constante de Rydberg corrigée, en tenant compte de la masse finie de l'atome considéré, et μ_{nl} qui est appelé défaut quantique, rend compte de l'écart en énergie par

rapport à l'hydrogène. Le défaut quantique introduit empiriquement, tient compte de façon globale des interactions non coulombiennes à courte portée dues à la présence des électrons des couches profondes. Sa faible variation le long d'une série de Rydberg donnée a fait de lui un moyen très pratique de paramétriser simplement une infinité de niveaux.

Considérons l'équation de Schrödinger radiale d'un électron se déplaçant dans un potentiel central $V(r)$,

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + V(r) - \epsilon\right]\psi(r) = 0. \quad (2.2)$$

L'hypothèse fondamentale de la QDT est que le potentiel $V(r)$ est purement coulombien au delà d'un certain rayon r_0 ,

$$V(r) = -\frac{1}{r}, \quad \text{pour } r > r_0. \quad (2.3)$$

La QDT s'intéresse à l'étude des propriétés des solutions de l'équation (2.2), pour $r \geq r_0$.

2.2 Les fonctions de Coulomb

Les fonctions de Coulomb sont des solutions de l'équation différentielle suivante:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\lambda(\lambda+1)}{2r^2} - \frac{1}{r} - \epsilon\right]\phi(r) = 0. \quad (2.4)$$

où λ n'est pas forcément entier.

Pour $\lambda = l$, cette équation est identique à l'équation de Schrödinger radiale (2.2). Les solutions de l'équation (2.2) sont donc des solutions particulières de l'équation (2.4). Cependant, l'introduction de cette équation générale a en plus de l'intérêt formel de la discussion de l'analyticité des solutions, un intérêt physique. En effet, bien que dans toute notre étude le seul potentiel à longue portée considéré soit le potentiel coulombien, si en plus de ce terme, l'équation de Schrödinger fait intervenir un potentiel dipolaire (de la forme $-\frac{a}{r^2}$), celle-ci se ramène à une équation du type (2.4), où

$$\lambda = -\frac{1}{2} + i\left[a - \left(l + \frac{1}{2}\right)^2\right]^{1/2}. \quad (2.5)$$

Notons que λ peut être complexe si $a > (l + \frac{1}{2})^2$. Cependant, près de l'origine, le potentiel se réduit au terme coulombien créé par le noyau et λ peut être considéré comme réel.

L'équation (2.4) est une équation différentielle de deuxième ordre. Elle a donc deux solutions indépendantes, caractérisées par un wronskien¹ constant et non nul. Nous considérons dans la suite trois paires de solutions indépendantes notées $\{f^0, g^0\}$, $\{f, g\}$ et $\{f^+, f^-\}$. Toute solution ϕ de (2.4) s'écrit comme combinaison linéaire de l'une de ces paires. Les coefficients de ce développement s'expriment simplement en fonction des wronskiens de la solution ϕ avec les fonctions de base. On a par exemple

$$\phi(r) = \frac{\pi}{2}(W(\phi, g)f - W(\phi, f)g). \quad (2.6)$$

2.2.1 La fonction régulière f^0

La première solution de (2.4) notée $f^0(\epsilon, \lambda, r)$ est régulière à l'origine (pour $\lambda > 0$) et analytique en énergie. C'est à dire que pour toutes valeurs finies de r et ϵ , elle peut être représentée par une série de puissances de ϵ ;

$$f^0(\epsilon, \lambda, r) = \sum_{p=0}^{\infty} \epsilon^p d_p(\lambda, r), \quad (2.7)$$

qui est absolument et uniformément convergente. L'expression de $d_p(\lambda, r)$ a été donnée par Seaton [26]

$$d_p(\lambda, r) = \frac{(2r)^{\lambda+1} e^{-r/\kappa} \Gamma(\lambda + 1 - \kappa + 2p)}{\Gamma(\lambda + 1 - \kappa) \Gamma(2\lambda + 2 + 2p) (2p)!} (2r)^{2p}. \quad (2.8)$$

Pour $r \simeq 0$, on peut écrire

$$f^0(\epsilon, \lambda, r) = a_0(\lambda) r^{\lambda+1} \sum_{p=0}^{\infty} c_p r^p, \quad (2.9)$$

où $c_0 = 1$. La fonction f^0 est indépendante de l'énergie au voisinage de zéro. Par ailleurs, le choix $a_0(\lambda) = 2^{\lambda+1}/\Gamma(2\lambda + 2)$ assure la normalisation de f^0 à l'unité, c'est à dire que, pour $r \simeq 0$,

$$f^0(\epsilon, \lambda, r) \simeq r^{\lambda+1}. \quad (2.10)$$

¹Si ϕ_1 et ϕ_2 sont des fonctions de r , le wronskien de ϕ_1 et ϕ_2 en r est défini par $W(\phi_1, \phi_2) = [\phi_1 \frac{d\phi_2}{dr} - \frac{d\phi_1}{dr} \phi_2]_r$.

Pour $\lambda = l$, $a_0(l) = 2^{l+1}/(2l+2)!$, et en particulier pour $l = 0$, on a $a_0(0) = 1$.

D'autre part, le comportement asymptotique de f^0 quand $r \rightarrow \infty$, peut être déterminé analytiquement, grâce à la connaissance des expressions asymptotiques des fonctions hypergéométriques dégénérées (voir annexe A) en termes des fonctions Γ et des fonctions exponentielles [87].

On a les formes asymptotiques suivantes²:

Pour $\epsilon = \frac{k^2}{2} > 0$,

$$f^0(\epsilon, \lambda, r) \sim B^{-1/2} \left(\frac{2}{\pi k}\right)^{1/2} \sin\left[kr + \frac{1}{k} \ln 2kr - \frac{\lambda\pi}{2} + \sigma_\lambda\right], \quad (2.11)$$

et pour $\epsilon = -\frac{1}{2\nu^2} < 0$.

$$f^0(\epsilon, \lambda, r) \sim A^{-1/2} \left(\frac{\nu}{\pi}\right)^{1/2} [\sin \pi(\nu - \lambda)(D^{-1}r^{-\nu}e^{r/\nu}) - \cos \pi(\nu - \lambda)(Dr^\nu e^{-r/\nu})]. \quad (2.12)$$

Les termes B , σ_λ , D et A sont donnés par les relations suivantes:

$$B(\epsilon, \lambda) = \frac{1}{2\pi} k^{2\lambda+1} |\Gamma(\lambda + 1 - \frac{i}{k})|^2 \quad (2.13)$$

$$\sigma_\lambda(\epsilon, \lambda) = \arg \Gamma(\lambda + 1 - \frac{i}{k}) \quad (2.14)$$

$$D(\nu, \lambda) = \left(\frac{2}{\nu}\right)^\nu \left[\frac{\pi}{\Gamma(\nu - \lambda)\Gamma(\lambda + 1 + \nu)}\right]^{1/2} \quad (2.15)$$

$$A(\nu, \lambda) = \frac{\Gamma(\lambda + 1 + \nu)}{\nu^{2\lambda+1}\Gamma(\nu - \lambda)}. \quad (2.16)$$

Pour $\lambda = l$, on a

$$A(\nu, l) = \prod_{p=1}^l \left(1 - \frac{p^2}{\nu^2}\right). \quad (2.17)$$

Contrairement au cas $r \simeq 0$, le comportement asymptotique de f^0 est très sensible à l'énergie. Il passe brutalement d'un comportement oscillant pour des énergies positives ($\epsilon > 0$) à un comportement exponentiel pour les énergies négatives ($\epsilon < 0$). Cette propriété discutée par Greene et coll. [88], est due au fait que l'expression asymptotique de f^0 dépend du nombre d'onde k , qui présente une singularité pour $\epsilon = 0$. Les expressions pour $\epsilon < 0$ ne peuvent pas être obtenues à partir de celles pour $\epsilon > 0$ par simple substitution de i/ν à k .

²Notons qu'en général, le coefficient B n'est pas analytique en énergie et que pour $\nu < \lambda$, $A^{-1/2}$ et D peuvent devenir imaginaires.

Pour $\epsilon < 0$, on peut remarquer dans (2.12) que les coefficients des fonctions exponentielles, l'une croissante et l'autre décroissante, oscillent sinusoidalement en fonction de ν . Cependant, l'amplitude de ces oscillations est pondérée par le terme D qui s'annule pour $\epsilon = 0$.

2.2.2 La fonction irrégulière g^0

La fonction $f^0(\epsilon, -\lambda - 1, r)$ est également une solution non triviale de (2.4), analytique en énergie. Elle est irrégulière à l'origine, puisque pour $r \simeq 0$,

$$f^0(\epsilon, -\lambda - 1, r) \simeq r^{-\lambda}. \quad (2.18)$$

Cependant, $f^0(\epsilon, -\lambda - 1, r)$ n'est pas indépendante de $f^0(\epsilon, \lambda, r)$ pour toutes les valeurs de λ , en particulier si λ est entier. Sachant que ce sont justement les valeurs entières de λ qui nous intéressent, on cherche à construire une autre fonction irrégulière indépendante de $f^0(\epsilon, \lambda, r)$.

On choisit cette fonction irrégulière, notée $\bar{g}(\epsilon, \lambda, r)$, telle qu'elle soit indépendante de l'énergie au voisinage de l'origine, qu'asymptotiquement, elle oscille en quadrature de phase par rapport à f^0 pour $\epsilon > 0$, et enfin qu'elle obéisse à la relation du wronskien.

$$W(f^0, \bar{g}) = \frac{2}{\pi}. \quad (2.19)$$

Ces conditions définissent complètement la fonction \bar{g} qui a le comportement asymptotique suivant

Pour $\epsilon = \frac{k^2}{2} > 0$,

$$\bar{g}(\epsilon, \lambda, r) \sim -B^{1/2} \left(\frac{2}{\pi k}\right)^{1/2} \cos\left[kr + \frac{1}{k} \ln 2kr - \frac{\lambda\pi}{2} + \sigma_\lambda\right], \quad (2.20)$$

et pour $\epsilon = -\frac{1}{2\nu^2} < 0$,

$$\bar{g}(\epsilon, \lambda, r) \sim -A^{1/2} \left(\frac{\nu}{\pi}\right)^{1/2} [\cos \pi(\nu - \lambda)(D^{-1}r^{-\nu}e^{r/\nu}) + \sin \pi(\nu - \lambda)(Dr^\nu e^{-r/\nu})]. \quad (2.21)$$

La fonction \bar{g} , tout en étant indépendante de f^0 , n'est pas analytique en énergie pour les valeurs entières de λ .

Une fonction irrégulière, analytique en énergie et indépendante de f^0 pour $\lambda = l$ est :

$$g^0(\epsilon, l, r) = \bar{g}(\epsilon, l, r) - \mathcal{G}(\nu, l)f^0(\epsilon, l, r), \quad (2.22)$$

où

$$\mathcal{G}(\nu, l) = \frac{1}{2\pi} \text{Re} \left[\frac{\partial A(\nu, \lambda)}{\partial \lambda} \right]_{\lambda=l}. \quad (2.23)$$

L'ensemble $\{f^0, g^0\}$ forme une base de fonctions analytiques en énergie, normalisées à l'unité et sur lesquelles on peut développer toute autre solution de l'équation (2.4). Ces fonctions vérifient la même relation de wronskien (2.19), à savoir :

$$W(f^0, g^0) = \frac{2}{\pi}. \quad (2.24)$$

2.2.3 Les fonctions f et g

Pour $\epsilon > 0$, f^0 et g^0 ont un comportement oscillant pour les grandes valeurs de r . Il est utile d'introduire deux autres solutions de l'équation de Schrödinger, régulière et irrégulière, qui soient normalisées par unité d'énergie, c'est à dire telles que:

$$\langle f_\epsilon | f_{\epsilon'} \rangle = \langle g_\epsilon | g_{\epsilon'} \rangle = \delta(\epsilon - \epsilon'), \quad (2.25)$$

en unités atomiques.

Ces fonctions notées f et g s'expriment en fonction de f^0, \bar{g} comme suit:

Pour $\epsilon > 0$,

$$f(\epsilon, \lambda, r) = B^{1/2}(\epsilon, \lambda)f^0(\epsilon, \lambda, r), \quad (2.26)$$

$$g(\epsilon, \lambda, r) = B^{-1/2}(\epsilon, \lambda)\bar{g}(\epsilon, \lambda, r), \quad (2.27)$$

et pour $\epsilon < 0$,

$$f(\epsilon, \lambda, r) = A^{1/2}(\epsilon, \lambda)f^0(\epsilon, \lambda, r), \quad (2.28)$$

$$g(\epsilon, \lambda, r) = A^{-1/2}(\epsilon, \lambda)\bar{g}(\epsilon, \lambda, r). \quad (2.29)$$

On peut relier les fonctions f et g aux fonctions f^0 et g^0 par les relations matricielles suivantes:

Pour $\epsilon > 0$

$$\begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B^{1/2} & 0 \\ B^{-1/2}\mathcal{G} & B^{-1/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f^0 \\ g^0 \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

et pour $\epsilon < 0$

$$\begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A^{1/2} & 0 \\ A^{-1/2}\mathcal{G} & A^{-1/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f^0 \\ g^0 \end{pmatrix}. \quad (2.31)$$

De ces relations on déduit les expressions asymptotiques de f et g :

Pour $\epsilon > 0$,

$$f(\epsilon, \lambda, r) \sim \left(\frac{2}{\pi k}\right)^{1/2} \sin\left[kr + \frac{1}{k} \ln 2kr - \frac{\lambda\pi}{2} + \sigma_\lambda\right], \quad (2.32)$$

$$g(\epsilon, \lambda, r) \sim -\left(\frac{2}{\pi k}\right)^{1/2} \cos\left[kr + \frac{1}{k} \ln 2kr - \frac{\lambda\pi}{2} + \sigma_\lambda\right] \quad (2.33)$$

et pour $\epsilon < 0$,

$$f(\epsilon, \lambda, r) \sim \left(\frac{\nu}{\pi}\right)^{1/2} [\sin \pi(\nu - \lambda)(D^{-1}r^{-\nu}e^{r/\nu}) - \cos \pi(\nu - \lambda)(Dr^\nu e^{-r/\nu})], \quad (2.34)$$

$$g(\epsilon, \lambda, r) \sim -\left(\frac{\nu}{\pi}\right)^{1/2} [\cos \pi(\nu - \lambda)(D^{-1}r^{-\nu}e^{r/\nu}) + \sin \pi(\nu - \lambda)(Dr^\nu e^{-r/\nu})]. \quad (2.35)$$

Les fonctions f et g vérifient la relation du wronskien,

$$W(f, g) = \frac{2}{\pi}. \quad (2.36)$$

2.2.4 Les fonctions f^+ et f^-

Ces fonctions qui correspondent aux ondes coulombiennes incidentes et réfléchies, bien connues dans les problèmes de collision [89], sont définies par

$$f^\pm(\epsilon, \lambda, r) = \frac{1}{\sqrt{2}}(-g(\epsilon, \lambda, r) \pm if(\epsilon, \lambda, r)). \quad (2.37)$$

Elles ont le comportement asymptotique suivant, pour $\epsilon > 0$;

$$f^\pm(\epsilon, \lambda, r) \simeq \frac{1}{(\pi k)^{1/2}} \exp \pm \left[i\left(kr + \frac{1}{kr} \ln(2kr) - \frac{\lambda\pi}{2} + \sigma_\lambda\right) \right], \quad (2.38)$$

et vérifient la relation du wronskien,

$$W(f^+, f^-) = \frac{2i}{\pi}. \quad (2.39)$$

2.3 La théorie du défaut quantique A une voie

2.3.1 Les fonctions \mathcal{K} et \mathcal{S}

On considère dans la suite, les fonctions de Coulomb pour $\lambda = l$ entier positif ou nul. Toute solution de l'équation (2.2), s'écrit dans la région externe comme combinaison linéaire d'une des paires de fonctions de Coulomb définies plus haut. En utilisant la paire $\{f, g\}$, on définit la fonction réelle $\mathcal{K}(\epsilon, l)$;

$$\Psi(\epsilon, l, r) = f(\epsilon, l, r) - \mathcal{K}(\epsilon, l)g(\epsilon, l, r). \quad (2.40)$$

La fonction \mathcal{K} contient toute l'information sur les effets induits par les interactions à courte portée dans la région $r \leq r_0$. Elle varie peu en énergie notamment près du seuil d'ionisation $\epsilon = 0$, puisque les variations rapides sont incluses dans les fonctions de Coulomb. Cependant, elle peut avoir quelques pôles isolés [27].

Le défaut quantique μ est défini à partir de la fonction \mathcal{K} par

$$\mathcal{K} = \tan(\pi\mu). \quad (2.41)$$

μ a une variation faible en énergie et l'utilisation de la fonction tangente permet d'éliminer les pôles isolés.

En utilisant la paire des fonctions de Coulomb $\{f^+, f^-\}$, on définit la fonction complexe $\mathcal{S}(\epsilon, l)$ par:

$$\Psi(\epsilon, l, r) = f^-(\epsilon, l, r) - \mathcal{S}(\epsilon, l)f^+(\epsilon, l, r). \quad (2.42)$$

En utilisant les relations entre les paires de fonctions de Coulomb, on obtient les relations suivantes

$$\mathcal{S} = (1 + i\mathcal{K})(1 - i\mathcal{K})^{-1}, \quad (2.43)$$

On déduit de cette relation et de la définition de μ que \mathcal{S} peut être écrit sous la forme

$$\mathcal{S} = \exp(2i\pi\mu). \quad (2.44)$$

Cette relation est identique à celle définissant le déphasage dans les problèmes de collision où l'énergie de la particule incidente est positive. Seaton a montré [26] que le défaut

quantique μ n'est autre que le prolongement analytique du déphasage δ , pour les énergies négatives. Pour $\epsilon = 0$, on a la relation de continuité

$$\delta = \pi\mu. \quad (2.45)$$

Cette propriété sert de base à l'unification du traitement des états libres et liés.

2.3.2 États liés et formule de Rydberg

Un état est lié si son énergie est négative. C'est un membre d'une voie fermée. Il est caractérisé par le fait que la fonction d'onde Ψ de la voie à laquelle il est associé doit s'annuler à l'infini. Si on écrit le développement asymptotique de Ψ à partir de (2.40), en utilisant les formes asymptotiques de f (2.34) et g (2.35), sous la forme

$$\Psi(\epsilon, l, r) = A^{div}(\epsilon, l)(r^{-\nu} e^{r/\nu}) + A^{con}(\epsilon, l)(r^{\nu} e^{-r/\nu}), \quad (2.46)$$

avec

$$A^{div}(\epsilon, l) = \left(\frac{\nu}{\pi}\right)^{1/2} \frac{(-1)^{-l}}{\cos \pi\mu} D^{-1} \sin \pi(\nu + \mu), \quad (2.47)$$

il faut annuler le coefficient $A^{div}(\epsilon, l)$ de la partie divergente ($r^{-\nu} e^{r/\nu}$). Pour $\nu > l$, c'est à dire dans la majorité des cas³, $D^{-1} \neq 0$. Par conséquent,

$$A^{div}(\epsilon, l) = 0 \iff \sin \pi(\nu + \mu) = 0 \iff \nu + \mu = n \quad (2.48)$$

où n est entier. Les énergies des états liés sont donnés, en unités atomiques, par la relation

$$E = -\frac{1}{2\nu^2} = -\frac{1}{2(n - \mu)^2} \quad (2.49)$$

qui n'est autre que la formule de Rydberg.

Comme nous l'avons déjà indiqué au chapitre 1, le défaut quantique μ , peut être rigoureusement déduit par le raccord de la solution de l'équation, calculée pour $r \leq r_0$, avec l'expression (2.40) où $r = r_0$. Dans un calcul *ab initio*, le défaut quantique μ est une

³Le cas $\nu < l$ sera discuté dans la section 2.5.4.

fonction de r_0 , de ϵ et de l . La première dépendance est minimisée par le choix d'un rayon r_0 suffisamment grand pour que la condition (2.3) soit une très bonne approximation. Quant à la dépendance en énergie, nous avons vu que dans la limite $r \simeq 0$, la fonction d'onde a une forme indépendante de ϵ . Cette propriété découle du fait que l'énergie ϵ est négligeable devant le potentiel $V(r)$ au voisinage de l'origine. Elle reste valable pour des valeurs de r de plusieurs unités atomiques tant que $|\epsilon| \ll |V(r)|$. En particulier, près du seuil d'ionisation ($\epsilon = 0$), le paramètre μ varie très peu avec l'énergie et peut être représenté par une terme constant ou linéaire en ϵ .

Si on veut simplement paramétriser les niveaux d'énergie des états liés du système (ion + électron), on n'a pas besoin de connaître explicitement la forme de la fonction d'onde pour $r < r_0$. En particulier, μ peut être déterminé à partir des données spectroscopiques expérimentales. Un point fort de la QDT est la possibilité d'une telle paramétrisation simple d'un ensemble infini dénombrable de niveaux qu'est une série de Rydberg.

2.4 La théorie du défaut quantique A plusieurs voies (MQDT)

La théorie du défaut quantique à plusieurs voies est, comme son nom l'indique, la généralisation de la théorie du défaut quantique à une voie au problème à N voies. La description d'un problème à plus d'une voie est rendue commode par l'utilisation du langage matriciel qui permet de généraliser les fonctions définies dans la section précédente et de tenir compte des différentes interactions entre les voies. Introduite par Gailitis [90], la MQDT a été généralisée et développée notamment par Seaton [26,27] et Fano [30].

Plusieurs formulations de la MQDT ont été développées. La première, celle de Seaton, est basée sur l'utilisation directe des matrices de réaction ou de collision à courte portée (voir section suivante pour les définitions). Cette formulation ne sera pas détaillée ici. En revanche, nous détaillerons le formalisme aux voies propres qui a été le plus utilisé dans nos études, ainsi que le formalisme "phaseshifté" que nous avons utilisé dans l'analyse des niveaux autoionisants 6p π f du baryum (voir chapitre 5).

A partir des matrices de réaction à courte portée calculées par la méthode de matrice R ou toute autre méthode *ab initio*, on peut utiliser, selon la commodité, n'importe quelle formulation. Les résultats concernant les fonctions d'onde et les observables seront identiques. Ces formulations ont été introduites lors du développement de la MQDT empirique. Elles permettent dans certaines situations d'introduire des hypothèses qui simplifient les modèles en réduisant le nombre de paramètres ajustables.

2.4.1 Les matrices S et K à courte portée

Dans l'introduction de ce mémoire, nous avons rappelé les définitions de quelques matrices bien connues dans les problèmes collisionnels. Il s'agit des matrices de collision S et de réaction K de dimensions $N_o \times N_o$, définies asymptotiquement entre les voies ouvertes. L'extension du langage collisionnel au traitement des états liés ou autoionisants des atomes nécessite l'introduction de matrices qui tiennent compte explicitement des voies fermées.

La généralisation de la matrice de collision est la matrice de collision à courte portée de dimension $N \times N$ et se référant à toutes les voies, ouvertes et fermées. Le même procédé mène à la construction d'une matrice de réaction à courte portée appelée aussi matrice de réactance et notée K .

Cette généralisation est possible car à courte portée, les fonctions d'onde associées aux voies ouvertes et aux voies fermées ont un comportement très voisin. Les différences n'apparaissent qu'aux grandes distances du coeur, c'est à dire à longue portée: un comportement oscillant dans les voies ouvertes et un comportement exponentiellement décroissant dans les voies fermées.

2.4.2 Réduction aux voies ouvertes

Pour se ramener à un problème analogue à un problème de collision, il est possible de construire à partir de la matrice de réaction à courte portée K , une matrice K^{phys} définie entre les voies ouvertes uniquement. Elle est obtenue en partitionnant d'abord la matrice K en quatre blocs sur les voies ouvertes o et fermées c comme suit:

$$K = \begin{pmatrix} K^{cc} & K^{co} \\ K^{oc} & K^{oo} \end{pmatrix}. \quad (2.50)$$

L'application des conditions asymptotiques aux voies fermées aboutit à la définition de la matrice K entre les voies ouvertes

$$K^{phys} = K^{oo} - K^{oc}[K^{cc} + \tan(\pi\nu)]^{-1}K^{co}, \quad (2.51)$$

où ν est la matrice diagonale définie entre les voies fermées c d'éléments ν_c , les nombres quantiques effectifs par rapport aux seuils d'ionisation associés aux voies fermées.

De même, il est possible de définir une matrice de collision S^{phys} entre les voies ouvertes. Elle a alors la forme similaire à K^{phys}

$$S^{phys} = S^{oo} - S^{oc}[S^{cc} - \exp(-2i\pi\nu)]^{-1}S^{co}. \quad (2.52)$$

Ces définitions introduites par Seaton [26,27], sont à la base des développements importants de la MQDT. En effet, les matrices de collision et de réaction définies dans la section 0.2.3 présentent des pôles aux énergies des états autoionisants. Grâce à la définition des matrices à courte portée, les pôles apparaissent explicitement dans les relations (2.51) et (2.52) (termes entre []), les autres termes variant peu en énergie.

2.5 MQDT aux voies propres

Le formalisme aux voies propres a été d'abord introduit en physique nucléaire par Danos et Greiner [66], puis adapté à la physique atomique notamment par Fano [30]. Il se base sur la définition des voies propres des matrices de collision et de réaction à courte portée, dans lesquelles ces matrices s'écrivent sous une forme diagonale analogue à (0.23) et (0.26), la somme portant sur toutes les voies.

Dans la région externe, la fonction d'onde Ψ_α associée à une voie propre α , correspond à une superposition de fonctions d'onde associées aux voies de fragmentation i correspondant au même défaut quantique μ_α [79].

$$\Psi_{\alpha}(\omega, r) = \sum_{i=1}^N \Phi_i(\omega) \frac{1}{r} U_{i\alpha} (f_i(r) \cos \pi \mu_{\alpha} - g_i(r) \sin \pi \mu_{\alpha}). \quad (2.53)$$

Ce formalisme a été introduit pour l'étude des séries de Rydberg discrètes et les séries de Rydberg autoionisantes au-dessus du premier seuil d'ionisation. Basé sur l'idée du changement de repère, discutée ci-dessous, il permet une réduction importante du nombre de paramètres MQDT.

2.5.1 Changement de repère

La changement de repère est une notion étroitement liée à la formulation aux voies propres. Introduite par Fano [30] dans l'étude de la molécule H_2 , elle s'exprime de la façon suivante pour les atomes. Dans le volume de réaction, les interactions coulombiennes dominent. Les états atomiques sont bien décrit en couplage LS . Les fonctions d'onde Ψ_{α} associées aux voies propres α , définies à courte portée, sont donc généralement bien décrites en couplage LS .

En revanche, les fonctions d'onde des états atomiques situés près du seuil d'ionisation sont très sensibles à des petites variations d'énergie, en particulier à celles correspondant à la structure fine du seuil d'ionisation. Par conséquent, dans la région externe, les fonctions d'onde doivent être décrites par un couplage qui tient compte de la structure fine du coeur, par exemple le couplage jj ou le couplage jK . Les voies de fragmentation i sont donc mieux décrites par ces couplages que par le couplage LS .

Les éléments de la matrice U , qui décrit le passage des voies de fragmentation i aux voies propres α , peuvent être écrits sous la forme:

$$U_{i\alpha} = \sum_{\bar{\alpha}=1}^N U_{i\bar{\alpha}} V_{\bar{\alpha}\alpha}. \quad (2.54)$$

où $U_{i\bar{\alpha}}$ sont les éléments de la matrice de transformation angulaire (jj/LS) ou (jK/LS) et l'indice $\bar{\alpha}$ se réfère au couplage LS pur. En première approximation, on peut supposer que $V_{\bar{\alpha}\alpha} = 1$ pour tout $\alpha, \bar{\alpha} = 1, N$. La matrice U se confond alors avec la matrice de transformation angulaire. C'est une indication très utile pour la matrice d'essai à injecter dans une procédure empirique d'ajustement des paramètres MQDT. Cette technique per-

met de réduire le nombre de paramètres. Dans certains cas, il suffit d'ajuster les défauts quantiques propres μ_α .

2.5.2 Problème à N voies

Pour une énergie E au-dessus du premier seuil d'ionisation, considérons un problème faisant intervenir N voies, dont N_o voies ouvertes (ensemble $\{o\}$) et N_c voies fermées (ensemble $\{c\}$). Toute fonction d'onde Ψ solution de l'équation de Schrödinger se développe sur les fonctions Ψ_α associées aux voies propres α comme:

$$\Psi(\omega, r) = \sum_{\alpha=1}^N A_\alpha \Psi_\alpha(\omega, r). \quad (2.55)$$

Les coefficients A_α dans (2.55) sont déterminées par les conditions imposées à la fonctions d'onde quand r tend vers l'infini. Ces conditions sont différentes selon que les voies considérées sont ouvertes ou fermées.

Un premier ensemble de N_o solutions indépendantes, satisfaisant à une normalisation en ondes stationnaires, correspond aux "voies propres de collision", notées Ψ_ρ . Chaque solution Ψ_ρ est telle que ses composantes sur les N_c voies de fragmentation fermées doivent avoir une décroissance exponentielle en r , alors que les composantes sur toutes les voies ouvertes doivent avoir le même déphasage propre $\pi\tau_\rho$.

L'ensemble de ces conditions peut être écrit sous la forme compacte suivante [91,92]

$$\sum_{\alpha=1}^N F_{i\alpha} A_\alpha = 0, \quad (2.56)$$

où

$$F_{i\alpha} = U_{i\alpha} \sin \pi(\nu_i + \mu_\alpha), \quad \text{pour } i \in \{c\}, \quad (2.57)$$

$$F_{i\alpha} = U_{i\alpha} \sin \pi(-\tau_\rho + \mu_\alpha), \quad \text{pour } i \in \{o\}. \quad (2.58)$$

Pour que l'équation (2.56) ait des solutions non triviales, il faut que

$$\det |F_{i\alpha}| = 0. \quad (2.59)$$

Le système (2.56) peut être réécrit sous la forme d'un système aux valeurs propres généralisé de la forme

$$\Gamma A = \tan \pi\tau \Lambda A, \quad (2.60)$$

avec

$$\begin{aligned} \Gamma_{i\alpha} &= U_{i\alpha} \sin \pi(\nu_i + \mu_\alpha), \quad \text{et } \Lambda_{i\alpha} = 0, & \text{pour } i \in \{c\}, \\ \Gamma_{i\alpha} &= U_{i\alpha} \sin \pi\mu_\alpha, \quad \text{et } \Lambda_{i\alpha} = U_{i\alpha} \cos \pi\mu_\alpha, & \text{pour } i \in \{o\}. \end{aligned} \quad (2.61)$$

Dans la région externe, les fonction Ψ_ρ ont la forme suivante,

$$\Psi_\rho(\omega, r) = \sum_{i=1}^{N_o} \Phi_i(\omega) T_{i\rho} \frac{1}{r} [f_i(r) \cos(\pi\tau_\rho) - g_i(r) \sin(\pi\tau_\rho)] + \sum_{j=1}^{N_c} \Phi_j(\omega) Z_{j\rho} \frac{1}{r} P_j(\nu_j, r), \quad (2.62)$$

où $P_j(\nu_j, r) = f_j(\nu_j, r) \cos \pi\nu_j + g_j(\nu_j, r) \sin \pi\nu_j$ est une fonction exponentiellement décroissante.

Les éléments de la matrice T sont reliés à ceux de la matrice U par:

$$T_{i\rho} = \sum_{\alpha=1}^N U_{i\alpha} \cos \pi(-\tau_\rho + \mu_\alpha) A_{\alpha\rho}, \quad (2.63)$$

où les coefficients $A_{\alpha\rho}$ sont normalisés en imposant que la matrice T soit orthogonale,

$$\sum_{i=1}^{N_o} \left(\sum_{\alpha=1}^N U_{i\alpha} \cos \pi(-\tau_\rho + \mu_\alpha) A_{\alpha\rho} \right)^2 = 1. \quad (2.64)$$

Les coefficients $Z_{i\rho}$ du développement sur les voies fermées sont:

$$Z_{i\rho} = (-1)^{l+1} \nu_i^{3/2} \sum_{\alpha=1}^{N_c} U_{i\alpha} \cos \pi(\nu_i + \mu_\alpha) A_{\alpha\rho}. \quad (2.65)$$

2.5.3 États liés

Si l'énergie E est telle que toutes les énergies E_i rapportées aux seuils I_i correspondants aux voies de fragmentation i sont négatives, toutes les voies sont fermées. Donc on peut écrire

$$\Psi(\omega, r) = \sum_{i=1}^N \Phi_i(\omega) \frac{1}{r} \sum_{\alpha=1}^N U_{i\alpha} [f_i(r) \cos(\pi\mu_\alpha) - g_i(r) \sin(\pi\mu_\alpha)] A_{\alpha\rho}. \quad (2.66)$$

Les coefficients A_α sont fixés par les conditions que doit vérifier Ψ à l'infini. Toutes les composantes de Ψ sur les voies de fragmentation doivent s'annuler à l'infini.

L'équation (2.59) se réduit à:

$$\det |U_{i\alpha} \sin \pi(\nu_i + \mu_\alpha)| = 0. \quad (2.67)$$

2.5.4 États fortement liés

Sous la limite $\nu = l$, c'est à dire tels que $\epsilon < -1/2l^2$, $\Gamma(\nu - l)$ peut être négatif ou s'annuler pour $\nu = l, l - 1, l - 2, \dots$. Les formes asymptotiques des fonctions de Coulomb f et g , qui font intervenir les racines carrées de $\Gamma(\nu - l)$ sont imaginaires. Il faut utiliser les fonctions de Coulomb f^0 et g^0 dont les formes asymptotiques sont réelles, puisqu'elles ne font pas intervenir ces racines.

Dans le problème général à N voies, si une ou plusieurs voies fermées font intervenir, à l'énergie E considérée, des nombres quantiques effectifs tels que $\nu_i < l_i$, on réécrit (2.66) sous la forme:

$$\Psi(\omega, r) = \sum_{i=1}^N \Phi_i(\omega) \frac{1}{r} \sum_{\alpha=1}^N U_{i\alpha}^0 [f_i^0(r) \cos(\pi\mu_\alpha^0) - g_i^0(r) \sin(\pi\mu_\alpha^0)] A_\alpha. \quad (2.68)$$

Les paramètres $U_{i\alpha}^0$ et μ_α^0 peuvent servir à définir des matrices K^0 et S^0 , analogues aux matrices S et K .

La résolution du système aux valeurs propres généralisé (2.56), en remplaçant ν_i par [93]

$$\tilde{\nu}_i = \frac{1}{\pi} \arctan(A_i(\cot \pi\nu_i + \mathcal{G}_i)^{-1}), \quad (2.69)$$

donne pour $T_{i\rho}$ et Z_i les expressions suivantes,

$$T_{i\rho} = \sum_{\alpha} U_{i\alpha}^0 [A_i^{-1/2} (\cos \pi\mu_\alpha^0 + \mathcal{G}_i \sin \pi\mu_\alpha^0) \cos \pi\tau_\rho + A_i^{1/2} \sin \pi\mu_\alpha^0 \sin \pi\tau_\rho] A_{\alpha\rho}^0, \quad (2.70)$$

$$Z_{i\rho} = \sum_{\alpha} (-1)^{l+1} \nu_i^{3/2} A_i^{-1/2} U_{i\alpha}^0 [\cos \pi\nu_i (\cos \pi\mu_\alpha^0 + \mathcal{G}_i \sin \pi\mu_\alpha^0) - A_i \sin \pi\nu_i \sin \pi\mu_\alpha^0] A_{\alpha\rho}^0. \quad (2.71)$$

Il faut noter que ces relations sont aussi valables si $\nu_i \geq l_i$.

2.5.5 Graphes de Lu-Fano

L'illustration des perturbations des séries de Rydberg, basée sur la résolution de l'équation (2.67), a été introduite par Lu et Fano [94]. Nous la présentons d'abord dans le cas simple de deux voies avant de la généraliser au problème à N voies.

Graphes de Lu-Fano dans un problème à deux voies

On considère le cas où une voie (notée 1) est perturbée par des niveaux d'une deuxième voie (notée 2). La condition (2.67) s'écrit

$$U_{11} \sin \pi(\nu_1 + \mu_1) U_{22} \sin \pi(\nu_2 + \mu_2) - U_{12} \sin \pi(\nu_1 + \mu_2) U_{21} \sin \pi(\nu_2 + \mu_1) = 0 \quad (2.72)$$

Les éléments $U_{i\alpha}$ de la matrice orthogonale U peuvent s'exprimer en fonction d'un angle θ par,

$$U_{11} = U_{22} = \cos \theta \quad (2.73)$$

et

$$U_{12} = -U_{21} = \sin \theta. \quad (2.74)$$

On peut réécrire (2.72) comme

$$\frac{\sin \pi(\nu_1 + \mu_1)}{\sin \pi(\nu_2 + \mu_1)} = \tan^2 \theta \frac{\sin \pi(\nu_1 + \mu_2)}{\sin \pi(\nu_2 + \mu_2)}. \quad (2.75)$$

En utilisant la propriété trigonométrique [21]:

$$\frac{\sin(x+a)}{\sin(y+a)} = \sin(x-y)[\cot(y+a) + \cot(x-y)]. \quad (2.76)$$

on obtient

$$(1 - \tan^2 \theta) \cot \pi(\nu_1 - \nu_2) = \tan^2 \theta \cot \pi(\nu_2 + \mu_2) - \cot \pi(\nu_2 + \mu_1). \quad (2.77)$$

Cette relation, équivalente à (2.72), est périodique en ν_1 et en ν_2 et de période 1. La périodicité en ν_1 , relative à la série perturbée, a été exploitée depuis longtemps. En revanche, c'est l'exploitation de la périodicité en ν_2 , c'est à dire celle relative aux perturbateurs, qui a été l'innovation apportée par Lu et Fano [94].

A partir de la relation (2.77), on déduit la relation donnant ν_1 en fonction de ν_2 :

$$\nu_1(\nu_2)(\text{mod } 1) = \nu_2 + \frac{1}{\pi} \cot^{-1}[\tan^2 \theta \cot \pi(\nu_2 + \mu_2) - \cot \pi(\nu_2 + \mu_1)] \quad (2.78)$$

Cette relation définit une courbe dans le plan (ν_2, ν_1) . Elle dépend de μ_1 , μ_2 et θ et vérifie la relation de périodicité:

$$\nu_1(\nu_2 + 1) = \nu_1(\nu_2) + 1, \quad (2.79)$$

si μ_1 , μ_2 et θ sont constants. Par conséquent pour représenter cette courbe dans le plan (ν_2, ν_1) , il suffit de le faire dans la région $(\nu_2, \nu_1) \in [0, 1] \times [0, 1]$. Tout autre point de la courbe peut être déduit de la relation de périodicité (2.79). Lu et Fano [94] ont montré que les effets de perturbation mutuelle de deux séries peuvent être représentés dans le plan $(\nu_2(\text{mod}1), -\nu_1(\text{mod}1))$. En plus, la périodicité en ν_2 permet d'aider à identifier les niveaux perturbateurs.

Dans le cas extrême où $\theta = 0$, la matrice U se réduit à la matrice unité et on a les deux courbes correspondant à

$$-\nu_1(\text{mod}1) = \mu_1 \quad \text{et} \quad -\nu_2(\text{mod}1) = \mu_2. \quad (2.80)$$

Les deux séries sont découplées et le problème se réduit à deux problèmes distincts à une voie chacun. Les écarts par rapport droites définies par (2.80) indiquent la présence de mélange entre les deux voies.

Les figures 2.1 représentent $\nu_1(\nu_2)$ pour différentes valeurs de μ_1 , μ_2 et θ . La figure 2.1a illustre le cas où θ est petit, c'est à dire où le mélange des deux séries est faible. On voit que la courbe \mathcal{C} subit une variation rapide et croit de 1 au voisinage de $\nu_2 = \mu_2$. L'anticroisement, faible pour la figure 2.1a, devient plus important si θ est plus grand (figure 2.1c). L'importance de l'anticroisement permet une appréciation visuelle de l'importance de l'interaction entre les deux séries. Dans le cas d'un mélange maximum (figure 2.1d) ($\theta = \pi/4$), la courbe \mathcal{C} est continue et la distinction entre les deux séries n'est pas possible. Entre ces deux cas extrêmes \mathcal{C} a l'allure représentée sur la figure 2.1b.

\mathcal{C} décrit de manière compacte les effets à courte portée. La détermination des solutions physiques prend en compte les conditions asymptotiques. Les points (ν_1, ν_2) physiques sont les points de la courbe \mathcal{C} qui vérifient la condition supplémentaire.

$$E = I_1 - \frac{1}{\nu_1^2} = I_2 - \frac{1}{\nu_2^2} \quad (2.81)$$

où I_1 et I_2 sont respectivement les seuils d'ionisation des voies 1 et 2. Cette condition définit une deuxième courbe (\mathcal{C}') représentant les points de la fonction:

$$\nu_1(\nu_2) = \frac{\nu_2}{\sqrt{1 - 2\Delta I \nu_2^2}}, \quad (2.82)$$

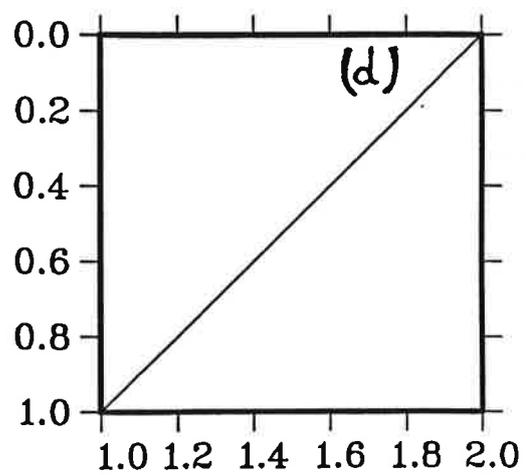
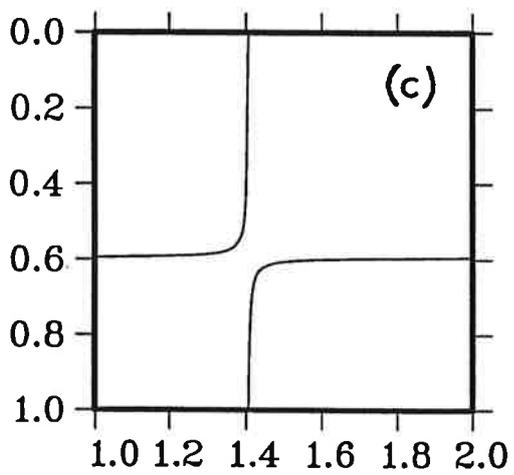
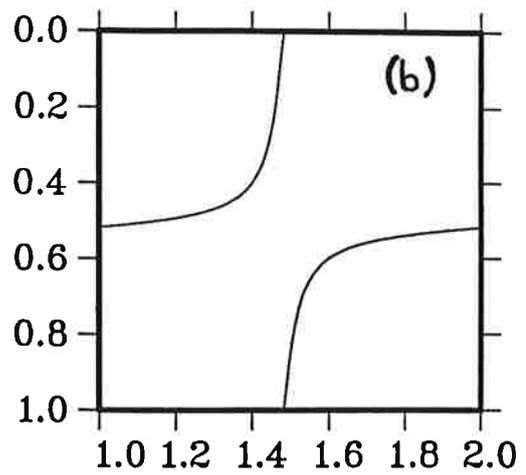
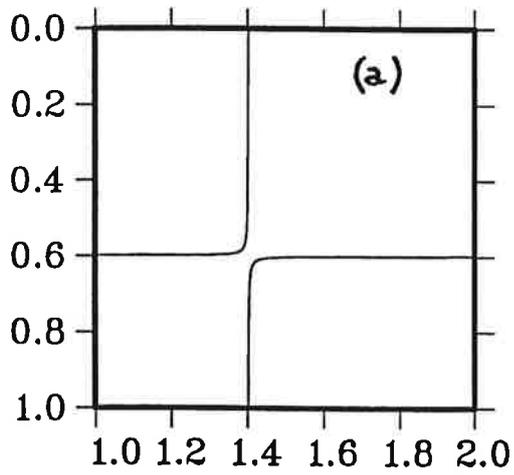


Figure 2.1: Graphes de Lu-Fano à deux voies

où $\Delta I = I_2 - I_1$.

Cette deuxième fonction n'est pas périodique en ν_2 . Elle dépend de la différence d'énergie des seuils ΔI . Elle est définie pour:

$$\nu_2 < \nu_2^{max} = \frac{1}{\sqrt{2\Delta I}}. \quad (2.83)$$

ν_2^{max} est le nombre quantique effectif associé à l'énergie du seuil le plus bas par rapport au seuil le plus haut. Le domaine de définition de \mathcal{C}' est d'autant plus grand que ΔI est petit devant I_1 (où I_2).

La représentation de \mathcal{C}' sur l'intervalle $[0, \nu_2^{max}]$ est un ensemble de courbes monotones décroissantes qui présentent une discontinuité à chaque fois que $\nu_1(\nu_2) = p$ où p est entier.

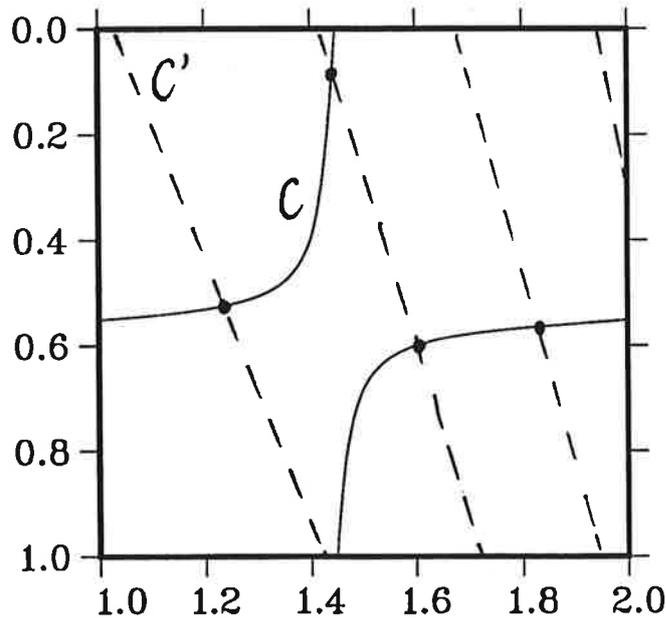


Figure 2.2: Courbes \mathcal{C} et \mathcal{C}'

La figure 2.2 représente les deux courbes \mathcal{C} et \mathcal{C}' et donc les points physiques qui représentent les niveaux des états liés. Sur la même courbe, on peut porter les points expérimentaux et avoir une vue globale de l'accord ou du désaccord entre théorie et expérience. La courbe \mathcal{C}' ne fait pas intervenir les paramètres MQDT. En général, elle est omise dans les graphes de Lu-Fano, pour plus de clarté.

Les premières applications de la méthode introduite par Lu et Fano se basaient sur l'ajustement des paramètres MQDT de façon à reproduire une courbe \mathcal{C} qui passe le plus près possible de l'ensemble des points expérimentaux. Les paramètres μ_1 et μ_2 peuvent être déduits des intersections de la courbe \mathcal{C} avec la droite $\nu_1 = \nu_2$. En effet, les coordonnées de ces deux points sont (μ_1, μ_2) et (μ_2, μ_1) . L'angle θ est donné par la valeur de la tangente à la courbe \mathcal{C} en l'un ou l'autre des deux points d'intersection [94].

En général les paramètres MQDT peuvent varier avec l'énergie. Dans ce cas, la relation de périodicité (2.79) n'est plus vérifiée. Pour en tenir compte, on construit des graphes de Lu-Fano avec une abscisse ν_2 qui peut varier sur un intervalle de plusieurs unités jusqu'à ν_2^{max} . Si la variation en énergie n'est pas très grande, la périodicité en ν_2 est à peu près conservée et on voit apparaître des variations importantes de ν_1 et donc des anticroisements à chaque fois que ν_2 augmente d'environ 1. En particulier, si les seuils I_1 et I_2 sont suffisamment proches, près du seuil I_1 , ν_2 peut prendre des valeurs importantes. La structure quasi-périodique se reproduit plusieurs fois et on peut utiliser la périodicité des niveaux de Rydberg perturbateurs pour identifier ceux ci.

L'extension de la courbe \mathcal{C} au-dessus du seuil I_1 , en remplaçant ν_1 par $-\tau$, permet de déterminer les positions des niveaux de la série 2. En effet, τ subit une variation importante de 1, à chaque fois que ν_2 correspond à un niveau autoionisant.

Graphes de Lu-Fano dans un problème à N voies

Considérons un problème à N voies faisant intervenir M seuils différents. On a forcément $M \leq N$. Dans l'espace euclidien de dimension M , la relation (2.67) définit une hypersurface de dimension $M - 1$. D'autre part la relation (2.81) se généralise à une relation analogue;

$$E = I_1 - \frac{1}{\nu_1^2} = \dots = I_j - \frac{1}{\nu_j^2} = \dots = I_N - \frac{1}{\nu_N^2}. \quad (2.84)$$

Elle définit une hypercourbe dont les intersections avec la première hypersurface donne les points physiques caractérisés par leurs N coordonnées (ν_1, \dots, ν_N) . L'équivalent de l'intervalle $[0, 1]$ dans cet espace de dimension M est un hypercube à $M(M - 1)$ facettes. La visualisation de ces objets géométriques n'est plus possible dès que M dépasse la di-

mension de l'espace physique 3. Cependant, les projections sur les $M(M-1)/2$ facettes correspondant aux $M(M-1)/2$ couples indépendants (ν_i, ν_j) peuvent suffire à l'illustration des effets de mélange des séries interagissantes.

Dans le cas particulier de $M = 3$, on peut utiliser les techniques graphiques à trois dimensions. Par exemple, Armstrong et coll. [21], dans un problème à trois seuils, ont utilisé deux projections judicieusement choisies qui permettent de donner une vue stéréoscopique en relief de la courbe \mathcal{C}' ou encore la surface \mathcal{C} [95].

En général, le choix du ou des plans de projection est guidé par des considérations physiques. Si on veut étudier les perturbations d'une série particulière par des niveaux appartenant à d'autres séries, on a intérêt à prendre pour I_1 le seuil associé à la série considérée. Le choix du seuil I_2 n'a pas d'importance fondamentale pourvu qu'il soit au-dessus du seuil I_1 . Cependant, il peut être plus intéressant de choisir pour seuil I_2 , le plus bas des seuils restants pour avoir un ν_2^{max} le plus grand possible.

L'ajustement empirique des paramètres MQDT, facile et pratique dans le problème à deux voies, ne l'est plus ici. Le nombre de ces paramètres augmente très vite avec le nombre de voies, et il faut de plus en plus de données expérimentales pour faire un bon ajustement. Par ailleurs, les paramètres MQDT peuvent avoir des variations importantes en énergie, notamment loin des seuils d'ionisation (voir chapitre 4) ou au voisinage d'états doublement excités profonds (voir chapitre 6). La prise en compte de cette variation augmente encore le nombre de paramètres à ajuster. De plus, la connaissance des seules énergies ne suffit pas à déterminer tous les paramètres MQDT [29]. La méthode de matrice R permet de calculer ces paramètres *ab initio*, en tenant compte d'un nombre important de voies, ce qui permet de surmonter tous ces problèmes.

2.5.6 Moments dipolaires propres et section efficace de photoionisation

Pour calculer la section efficace de photoionisation à partir d'un niveau profond, il faut un autre ensemble de paramètres MQDT. Ceux ci correspondent aux moments de transition dipolaire D_α reliant ce niveau initial, décrit par la fonction d'onde Ψ_0 , aux

différentes voies propres α .

$$D_\alpha = \langle \Psi_0 | \vec{D} | \Psi_\alpha \rangle, \quad (2.85)$$

où \vec{D} est l'opérateur de transition dipolaire.

A partir des moments dipolaires D_α , on calcule les moments dipolaires vers chaque voie propre de collision ρ

$$D_\rho = \sum_\alpha A_{\alpha\rho} D_\alpha, \quad (2.86)$$

où les coefficients $A_{\alpha\rho}$ sont obtenus par la résolution du système aux valeurs propres généralisé (2.60).

La densité de force d'oscillateur vers chaque voie propre de collision ρ est

$$\frac{df^\rho}{dE} = \frac{2}{3} \omega |D_\rho|^2, \quad (2.87)$$

où ω est l'énergie de photon.

La somme de toutes les contributions vers les voies propres de collision donne la densité totale de force d'oscillateur:

$$\frac{df}{dE} = \sum_\rho \frac{df^\rho}{dE}, \quad (2.88)$$

d'où la section efficace totale de photoionisation:

$$\sigma = 2\pi^2 \alpha \frac{df}{dE}, \quad (2.89)$$

où α est la constante de structure fine.

Pour obtenir la probabilité d'ejection vers une voie de fragmentation i donnée, il faut utiliser les solutions $\Psi_{\bar{i}}$ satisfaisant une normalisation en onde sortante. Ces solutions correspondent à une superposition de fonctions Ψ_ρ choisie de manière à éliminer les ondes sortantes dans les voies $j \neq i$.

Les coefficients de ce développement sont complexes et donnés par:

$$A_\rho^{i-} = T_{i\rho} \exp(-i\pi\tau_\rho). \quad (2.90)$$

La densité de force d'oscillateur pour le photoélectron correspondant à un état k est

$$\frac{df^k}{dE} = \frac{2}{3} \omega \sum_{i \in P_k} \left| \sum_\rho A_\rho^{i-} D_\rho \right|^2, \quad (2.91)$$

où P_k est l'ensemble des voies i dans les quelles le coeur est dans l'état k .

La densité totale de force d'oscillateur est

$$\frac{df}{dE} = \sum_k \frac{df^k}{dE}. \quad (2.92)$$

2.6 MQDT “phaseshiftée”

Le développement d'un formalisme différent du formalisme aux voies propres a été rendu nécessaire quand il s'est agi d'exploiter les spectres de photoionisation d'états très excités des alcalino-terreux [96,97]. Dans ce cas, une analyse empirique à partir des paramètres aux voies propres s'avère extrêmement ardue, à cause principalement du très grand nombre de paramètres qu'elle met en jeu. En particulier le nombre de voies devient vite très grand lorsqu'on s'élève en énergie. Par exemple pour la symétrie paire $J = 4$ du baryum (chapitre 5), le nombre de voies ouvertes passe de deux sous le seuil 5d, à douze sous le seuil 6p et à quarante sous le seuil 7p.

Par ailleurs, ces états très excités apparaissent toujours dans les spectres comme des résonances associées à des états autoionisants. L'analyse de Fano [98] de ces résonances avec des caractéristiques bien précises (déplacement, largeur, paramètre q de Fano, continuums effectifs) est bien connue. Cependant cette analyse est faite en termes d'interaction de configurations et traite les résonances une par une et jamais par série. Giusti-Suzor et Fano [99], Cooke et Cromer [100] et Lecomte [101] ont montré qu'il est possible de construire un formalisme MQDT qui permet de définir un petit nombre de paramètres susceptibles d'être ajustés aux résultats expérimentaux et de retrouver des analogies très étroites avec l'analyse de Fano.

Ce formalisme est basé sur deux idées principales qui le distinguent du formalisme aux voies propres:

- 1- On ne se rapporte plus aux voies propres α (2.53) et on ne fait plus référence à un éventuel changement de repère. On travaille alors uniquement sur les voies de fragmentation i . Les paramètres μ_α du formalisme aux voies propres sont remplacés par des déphasages (“phase-shift”) dans les voies de fragmentation.

2- On réduit le nombre de paramètres utiles en éliminant les voies ouvertes. Ceci est réalisé en définissant une matrice de réaction qui opère sur les seules voies fermées. Par conséquent, contrairement au formalisme aux voies propres, le formalisme "phaseshifté" repose sur le fait que les voies fermées sont traitées de manière privilégiée.

Après avoir discuté quelques idées contenues dans les travaux de Giusti-Suzor et Fano et de Cooke et Cromer, nous présenterons le formalisme rigoureux développé par Lecomte. C'est le formalisme que nous avons utilisé dans l'étude des niveaux autoionisants $6p\pi f$ du baryum (voir chapitre 5) et en partie pour l'étude des niveaux autoionisants $3dnl$ du calcium (voir chapitre 4).

2.6.1 Symétries des graphes de Lu-Fano: déphasages dans les voies de fragmentation

Dans la section 2.5.5, nous avons introduit les graphes de Lu-Fano dans le problème simple à deux voies. Le choix de la "zone réduite" $[0, 1] \times [0, 1]$ du plan (ν_1, ν_2) était naturellement le plus simple. Cependant, dans une discussion du même problème, Giusti-Suzor et Fano [99] ont souligné que ce choix, malgré son utilité à bien illustrer la périodicité des graphes de Lu-Fano, obscurcit certains aspects de symétrie qui apparaissent mieux si on représente les courbes dans une région plus grande du plan (ν_1, ν_2) , par exemple $[0, n] \times [0, m]$ où n et m sont des entiers supérieurs à 1.

Sur l'exemple de la molécule H_2 , étudié par Herzberg et Jungen [102], Giusti-Suzor et Fano ont proposé d'opérer des translations dans le graphe de Lu-Fano. Ces translations permettent de placer l'origine du plan au milieu de l'anticroisement où l'interaction entre les deux séries est maximale et reviennent à introduire des fonctions de Coulomb déphasées \tilde{f} et \tilde{g} ,

$$\tilde{f} = f \cos \phi - g \sin \phi \quad (2.93)$$

$$\tilde{g} = g \cos \phi + f \sin \phi, \quad (2.94)$$

au lieu des fonctions de Coulomb f et g . L'angle ϕ est choisi tel que la matrice de réaction à courte portée \tilde{K} , transformée par l'utilisation des fonctions \tilde{f} et \tilde{g} , ait des éléments

diagonaux tous nuls,

$$\tilde{K} = \begin{pmatrix} 0 & \xi \\ \xi & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.95)$$

Ce changement de base revient au changement de variable $\tilde{\nu}_i = \nu_i + \tilde{\mu}_i$ où $(\tilde{\mu}_1, 1 - \tilde{\mu}_2)$ sont les coordonnées du centre de la figure . Par conséquent on a $\phi = \pi\mu_i$ dans chaque voie. En fait, $\tilde{\mu}_1$ et $\tilde{\mu}_2$ sont les défauts quantiques des voies 1 et 2 en l'absence d'interaction entre ces voies.

Cette méthode permet de remplacer les paramètres collisionnels (K_{11}, K_{12}, K_{22}) ou les paramètres propres (μ_1, μ_2, θ) par les paramètres $(\tilde{\mu}_1, \tilde{\mu}_2, \xi)$. Ces derniers paramètres sont strictement équivalents aux autres, ils donnent les mêmes résultats pour les observables. Cependant, ils ont une interprétation physique qui peut être plus intéressante. En effet, Giusti-Suzor et Fano ont montré que ξ est directement lié à l'intensité de l'interaction entre les deux séries. Les voies en l'absence d'interaction sont décrits par $\tilde{\mu}_1$ et $\tilde{\mu}_2$. Ils ont alors traité en détail, le cas d'une voie fermée couplée à une seule voie ouverte.

2.6.2 Modèle empirique simplifié de Cooke et Cromer

Nous discutons ici le modèle de Cooke et Cromer [100], car il est utilisé par les expérimentateurs pour déduire de leurs spectres les défauts quantiques donnant les positions des niveaux des séries de Rydberg ainsi que leur largeurs d'autoionisation. La première interprétation des spectres $6p_{nf}$ du baryum a utilisé une telle approche (voir chapitre 5).

En général, ce modèle est surtout utilisé pour décrire les spectres de photoionisation obtenus par la technique de l'excitation du coeur isolé (ICE) [96]. Il s'agit, en partant d'un état de Rydberg (par exemple $6snl$ du baryum), d'exciter par absorption d'un ou plusieurs photons, la transition vers des état excités de type $(Nl_1)n'l$. On réalise un balayage de la longueur d'onde du photon, autour de la longueur d'onde λ_0 correspondant à la transition qui ferait passer l'atome une fois ionisé (par exemple Ba^+ dans l'état $6s$) dans un état excité (Nl_1) . Les spectres ainsi obtenus, permettent de sélectionner un petit nombre de résonances dans les séries $(Nl_1)n'l$ centrées autour de la raie ionique de longueur d'onde

λ_0 [97]. Ceci suggère de décrire théoriquement le processus en faisant une approximation dite "du coeur isolé". On considère que tout se passe comme si seul l'électron interne absorbait le ou les photons tandis que l'électron externe reste "spectateur" et voit sa fonction d'onde s'adapter à la modification du coeur. Dans de tels spectres, il a été montré expérimentalement et par le calcul [103] que la photoionisation directe (vers les continus adjacents) joue un rôle négligeable. Autrement dit, tout se passe comme si on n'excitait que les voies fermées. Il est donc légitime de ne s'intéresser qu'aux voies fermées.

Pour chacune des N_c voies fermées, on ajuste un défaut quantique qui reproduit au mieux la position des niveaux des résonances de la série qui lui est associée (ceci est analogue à introduire un déphasage dans la voie de fragmentation fermée). On décrit l'interaction entre les séries par des paramètres \tilde{K}_{ij} $i, j \in \{c\}$, et on rend compte de la possibilité d'autoionisation de ces résonances en introduisant, en analogie avec le traitement de Fano des résonances, un continuum effectif pour chaque voie fermée. Il y a donc N_c continus effectifs qui forment l'ensemble $\{e\}$. Cooke et Cromer imposent que chaque continuum effectif ne soit lié qu'à une seule voie fermée. Le couplage entre la série et le continuum effectif représente "le chemin d'autoionisation" des résonances de la série.

La nouvelle matrice de réaction \tilde{K} (notée \underline{R}' par Cooke et Cromer) de dimension $2N_c \times 2N_c$ a la structure suivante,

$$\tilde{K} = \begin{pmatrix} \tilde{K}^{cc} & \tilde{K}^{ce} \\ \tilde{K}^{ec} & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.96)$$

où \tilde{K}^{cc} est la restriction de \tilde{K} au sous-espace $\{c\}$ des voies fermées. En analogie avec le problème à deux voies, les éléments diagonaux de la matrice \tilde{K}^{cc} sont nuls. Seuls les éléments diagonaux des matrices \tilde{K}^{ec} et $\tilde{K}^{ce} = (\tilde{K}^{ec})^t$ ne sont pas nuls. La largeur d'autoionisation entre une voie $i \in \{c\}$ fermée et une voie $a \in \{e\}$ ouverte est proportionnelle à $(\tilde{K}_{ia})^2$.

Dans les domaines d'énergie où il y a des séries autoionisantes, le nombre de voies fermées N_c est généralement très inférieur au nombre N_o de voies ouvertes pour une symétrie donnée. Par exemple, pour les niveaux $6p_{nf}$ de symétrie paire $J = 4$ du baryum, il y a

trois voies fermées et douze voies ouvertes et donc trois continums effectifs (voir chapitre 5). La définition des continums effectifs réduit le nombre des voies en interaction, de $N = N_c + N_o$ à $2N_c$. Pour reproduire un spectre expérimental faisant intervenir N_c séries de Rydberg, il faut ajuster $N_c(N_c + 1)$ paramètres, alors que le formalisme aux voies propres fait intervenir, pour le même calcul, $N(N + 1)/2$ éléments indépendants de la matrice de réaction à courte portée.

2.6.3 Réduction aux voies fermées, définition d'une matrice de réaction complexe

Dans ce qui suit, nous donnons une formulation plus rigoureuse du formalisme "phase-shifté" [101]. Par analogie avec la définition des matrices K^{phys} (2.51) et S^{phys} (2.52) se référant aux voies ouvertes, on peut définir des matrices de réaction ou de collision réduites aux seules voies fermées. Ces matrices contiennent toutes les informations sur les positions et les largeurs des résonances.

Au lieu de développer les fonctions d'onde sur les fonctions propres Ψ_α (2.53), on définit les N fonctions Ψ_i , rapportées aux voies de fragmentation par:

$$\Psi_i(\omega, r) = \sum_{j=1}^N \Phi_j(\omega) \frac{1}{r} [f_j(r) \delta_{ij} - g_j(r) K_{ij}], \quad (2.97)$$

ou en utilisant les fonctions f^+ et f^- ,

$$\Psi_i(\omega, r) = \frac{1}{i\sqrt{2}} \sum_{j=1}^N \Phi_j(\omega) \frac{1}{r} [f_j^+(r)(\delta_{ij} + iK_{ij}) - f_j^-(r)(\delta_{ij} - iK_{ij})]. \quad (2.98)$$

Pour chaque valeur de l'énergie E , chacune des fonctions d'onde Υ_j , solutions stationnaires à l'énergie E de l'équation de Schrödinger, peut se développer sur les fonctions $\Psi_i(\omega, r)$. Il y a autant de solutions que de voies ouvertes.

$$\Upsilon_j(\omega, r) = \sum_{i=1}^N X_{ij} \Psi_i(\omega, r). \quad (2.99)$$

En tenant compte de la condition de normalisation, qui sera explicitée plus loin, l'indice j qui repère chaque solution se rapporte à une voie ouverte [27]. On adoptera une notation

matricielle: les amplitudes des voies fermées dans les solutions seront notées X_{co} et celles des voies ouvertes X_{oo} .

Comme cela a été fait dans le formalisme aux voies propres, on traduit l'élimination de la partie divergente des fonctions d'onde Υ_j par l'équation matricielle:

$$(\tan \pi \nu_c + K_{cc})X_{co} + K_{co}X_{oo} = 0. \quad (2.100)$$

La condition de normalisation,

$$(1 + iK_{oo})X_{oo} + iK_{oc}X_{co} = 1, \quad (2.101)$$

est obtenue en écrivant que chaque solution Υ_j est normalisée en u.a. et se comporte comme une onde sortante dans la voie ouverte j superposée à des ondes entrantes dans toutes les voies ouvertes.

En éliminant X_{oo} dans les deux équations, on obtient:

$$X_{co} = iH_{cc}^{-1}K_{co}(-i + K_{oo})^{-1}, \quad (2.102)$$

où

$$H_{cc} = \tan \pi \nu_c + \kappa_{cc}^*. \quad (2.103)$$

κ_{cc} est la matrice de réaction réduite qui s'exprime en fonction de la matrice de réaction K comme:

$$\kappa_{cc} = K_{cc} - K_{co}(i + K_{oo})^{-1}K_{oc}. \quad (2.104)$$

Contrairement à la matrice de réaction totale K , la matrice réduite κ_{cc} est une matrice complexe. On peut séparer sa partie réelle et sa partie imaginaire en l'écrivant sous la forme:

$$\kappa_{cc} = K_{cc} - K_{co}K_{oo}(1 + K_{oo}^2)^{-1}K_{oc} + iK_{co}(1 + K_{oo}^2)^{-1}K_{oc}. \quad (2.105)$$

La partie réelle correspond au couplage entre les voies fermées. Le couplage direct K_{cc} est augmenté d'un couplage indirect par l'intermédiaire des voies ouvertes. La partie imaginaire décrit de façon globale les interactions entre voies ouvertes et voies fermées.

La matrice de réaction réduite κ_{cc} peut être reliée à la matrice de collision réduite S^{cc} , définie par Seaton [27] et qui apparaît dans l'équation (2.52), par

$$S^{cc} = (I_{cc} + i\kappa_{cc})(I_{cc} - i\kappa_{cc})^{-1}. \quad (2.106)$$

Comme κ_{cc} est complexe, S^{cc} n'est pas une matrice unitaire, contrairement à la matrice de collision totale S . Tous les développements décrits par la suite sont basés sur la matrice κ_{cc} plutôt que sur la matrice S^{cc} parce que la matrice de réaction réduite permet une description plus facile des caractéristiques des résonances et qu'elle permet une discussion plus simple du modèle simplifié de Cooke et Cromer [100].

Par analogie avec le formalisme aux voies propres, on définit les coefficients Z_{co} par la relation

$$Z_{co} = (\cos \pi\nu_c)^{-1} \nu_c^{3/2} X_{co}. \quad (2.107)$$

On montre facilement que ces coefficients sont les coefficients du développement des fonctions d'onde sur les voies fermées, obtenus dans le formalisme aux voies propres (équation 2.65 combinée avec l'équation 2.90). On définit alors la densité d'états ds par:

$$ds = \text{Trace}(Z_{co} Z_{co}^\dagger) \quad (2.108)$$

$$= \text{Trace}((\cos \pi\nu_c)^{-1} \nu_c^{3/2} H_{cc}^{-1} \text{Im}(\kappa_{cc}) (H_{cc}^{-1})^\dagger \nu_c^{3/2} (\cos \pi\nu_c)^{-1}). \quad (2.109)$$

La densité d'état est une grandeur qui varie rapidement avec l'énergie par l'intermédiaire de la quantité $\Delta\Delta^*$, où $\Delta = \det((\cos \pi\nu_c)^{-1} \nu_c^{3/2} H_{cc}^{-1})$. Elle reproduit les principales caractéristiques des résonances, qui apparaissent dans les spectres de photoionisation. La densité d'états permet de les mettre en évidence, indépendamment de la façon dont on peut les exciter. Les positions et les largeurs sont données par les pôles de Δ , c'est à dire si $\det(H_{cc}) = 0$. Si la partie imaginaire de κ_{cc} est petite devant sa partie réelle, les positions des résonances sont données par les racines de l'équation

$$\det[\tan \pi\nu_c + \text{Re}(\kappa_{cc})] = 0. \quad (2.110)$$

Cette équation, analogue à l'équation (2.67), définit des graphes de Lu-Fano montrant que cette technique graphique se généralise aux positions des états autoionisants. Cette

méthode sera utilisée dans le chapitre 4 pour l'étude des séries autoionisantes $3dnl$ du calcium sous le seuil $3d$. Cependant, elle n'est valable que lorsque les largeurs des résonances décrites par la partie imaginaire de κ_{cc} sont petites.

2.6.4 Paramètres "déphasés"

On opère une transformation sur le sous-espace $\{c\}$ des voies fermées en utilisant des fonctions de Coulomb déphasées dans chaque voie. S'il y a des voies "dégénérées", c'est à dire convergeant vers le même seuil, on peut introduire une rotation entre ces voies. On remplace les fonctions $\Phi_i(\omega)f_i(r)$ et $\Phi_i(\omega)g_i(r)$ par les combinaisons linéaires

$$\Theta_i(\omega, r) = \sum_a W_{ab}(\Phi_a(\omega)f_a(r) \cos \pi\delta_b - \Phi_a(\omega)g_a(r) \sin \pi\delta_b) \quad (2.111)$$

$$\bar{\Theta}_i(\omega, r) = -\sum_a W_{ab}(\Phi_a(\omega)f_a(r) \sin \pi\delta_b + \Phi_a(\omega)g_a(r) \cos \pi\delta_b), \quad (2.112)$$

où les indices a et b se rapportent aux voies fermées.

La rotation W_{cc} opère uniquement sur le sous-espace des voies fermées. L'utilisation des fonctions de Coulomb déphasées et de la rotation W_{cc} transforme la matrice κ_{cc} en une matrice κ'_{cc} définie par la relation:

$$\kappa'_{cc} = (\cos \pi\delta_c W_{cc}^\dagger \kappa_{cc} W_{cc} - \sin \pi\delta_c)(\sin \pi\delta_c W_{cc}^\dagger \kappa_{cc} W_{cc} + \cos \pi\delta_c)^{-1}, \quad (2.113)$$

qui généralise celle introduite par Eissner et Seaton [104] pour la matrice de réaction totale K .

Les déphasages δ_i et les éléments de la matrice de rotation W_{cc} sont obtenus par la résolution du système d'équations:

$$\begin{cases} \text{Re}(\kappa'_{ii}) = 0, & \forall i \in \{c\} \\ \text{Re}(\kappa'_{ij}) = 0, & \forall i, j \in \{c\} \text{ dégénérées} \end{cases} \quad (2.114)$$

Cooke et Cromer supposent que la matrice W_{cc} est la matrice unité. La deuxième relation (2.114) suppose donc que les voies dégénérées sont décrites par le couplage pur choisi pour les fonctions de voie Φ_i .

Ce système est résolu numériquement sauf dans le cas simple d'une voie fermée en présence d'un nombre quelconque de voies ouvertes. Dans ce cas, la réduction de la matrice

de réaction totale donne une matrice de réaction réduite à un seul élément,

$$\kappa_{11} = a_1 + ib_1. \quad (2.115)$$

La solution de l'équation (2.114) donne le déphasage δ_1 ,

$$\tan 2\pi\delta_1 = \frac{2a_1}{1 - a_1^2 - b_1^2}. \quad (2.116)$$

La matrice transformée est un nombre imaginaire pur. On pose $\kappa'_{11} = iR_1^2$, où

$$R_1^2 = \frac{b_1}{(a_1 \sin \pi\delta_1 + \cos \pi\delta_1)^2 + b_1^2 \sin^2 \pi\delta_1}. \quad (2.117)$$

$R_1 = |\vec{R}_1|$, est la norme du vecteur \vec{R}_1 associé à la voie fermée.

Dans le cas général, après résolution du système d'équations (2.114), on obtient une matrice de réaction complexe κ'_{cc} dont on peut séparer la partie imaginaire de la partie réelle. Les éléments non diagonaux de la partie réelle représentent les couplages directs entre les voies fermées. La partie imaginaire de κ'_{cc} décrit les couplages entre les voies fermées et les continums. Elle est définie positive et ses éléments peuvent être écrits sous la forme

$$Im(\kappa'_{ij}) = \vec{R}_i \cdot \vec{R}_j. \quad (2.118)$$

Nous interpréterons les différents paramètres (δ_i, \vec{R}_i) en examinant la structure de la densité d'états. Celle-ci s'écrit d'après (2.109):

$$ds = \text{Trace}[(\cos \pi(\nu_c + \delta_c))^{-1} \nu_c^{3/2} H'_{cc}{}^{-1} Im(\kappa'_{cc}) (H'_{cc}{}^{-1})^\dagger \nu_c^{3/2} (\cos \pi(\nu_c + \delta_c))^{-1}], \quad (2.119)$$

où

$$H'_{cc} = \tan \pi(\nu_c + \delta_c) + \kappa'_{cc}{}^*. \quad (2.120)$$

Dans le cas d'une voie fermée couplée à un nombre quelconque de voies ouvertes, on a

$$ds = \frac{R_1^2 \nu_1^3}{\sin^2 \pi(\nu_1 + \delta_1) + R_1^4 \cos^2 \pi(\nu_1 + \delta_1)}. \quad (2.121)$$

Elle est composée d'une série de résonances de forme pseudo-lorentzienne dont la position est donnée par $\nu_0(n) = n - \delta_1$ où n est entier (voir figure 2.3). δ_1 apparaît donc comme le défaut quantique caractérisant les position des niveaux de la série.

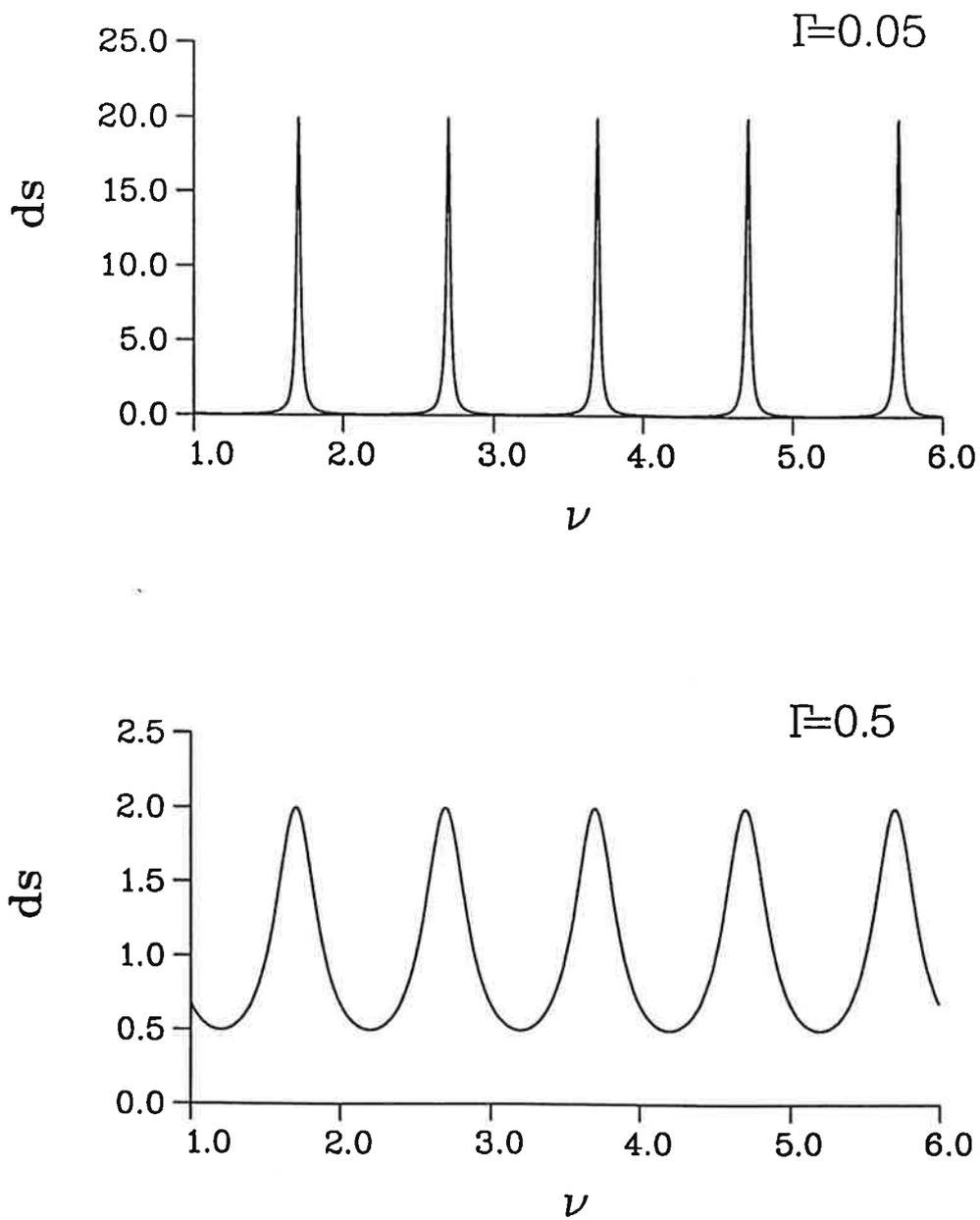


Figure 2.3: Densité d'états d'une voie fermée

Par ailleurs, pour ces pseudo-lorentziennes, la pseudo-largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_0$ est:

$$\Delta\nu_0 = \frac{2}{\pi} \arcsin\left(\frac{R_1^2}{\sqrt{1-R_1^4}}\right). \quad (2.122)$$

Si $R_1^4 \ll 1$, les résonances sont bien distinctes les unes des autres et on obtient la forme suivante pour ds

$$ds \simeq \frac{R_1^2}{\sin^2 \pi(\nu_1 + \delta_1) + R_1^4}. \quad (2.123)$$

Cette forme est plus proche de la forme lorentzienne, notamment au voisinage des résonances où $\nu \simeq \nu_0 = n - \delta_1$, d'où

$$\sin \pi(\nu + \delta) \simeq \pi\nu_0^3(E - E_0), \quad (2.124)$$

où $E_0 = -1/2\nu_0^2$ est l'énergie de la résonance.

Si $R_1^2 \ll 1$, la largeur de chaque résonance, déduite des relations (2.123) et (2.124), est:

$$\Gamma = \frac{2R_1^2}{\pi\nu_1^3}. \quad (2.125)$$

La quantité $\Gamma\nu_1^3$ est appelée la largeur réduite de la série. On voit dans (2.125) qu'elle est égale, au facteur $2/\pi$ près, à R_1^2 qui caractérise donc la largeur des résonances.

Si $R_1^2 \simeq 1$, on ne peut pas identifier les résonances sur la densité d'états, qui présente toujours des oscillations d'amplitude faible.

Dans le cas où plusieurs voies fermées sont présentes, on identifie les déphasages δ_i aux défauts quantiques des séries de Rydberg i . Le module de chaque vecteur \vec{R}_i est associé à la largeur réduite de la série i . La donnée des N vecteurs \vec{R}_i permet de rendre compte de façon globale des interactions entre les voies fermées et toutes les voies ouvertes. Ceci est équivalent à introduire N_c continuums effectifs analogues à ceux décrits par Fano [98]. Si les vecteurs \vec{R}_i sont tous orthogonaux entre eux, on est dans le cadre du modèle simplifié de Cooke et Cromer (une voie fermée est couplée à un seul continuum effectif). Cependant, ce modèle est un modèle simplifié car une voie fermée peut être couplée à plusieurs continuums effectifs. Ceux ci rendent compte de la possibilité pour une résonance donnée, de s'autoioniser par différents chemins. Lecomte a montré que les effets de stabilisation dus à des interférences destructives entre les différents modes d'autoionisation [105], peuvent être

interprétés en fonction de l'orientation relative des vecteurs \vec{R}_i . Dans le cas où les vecteurs \vec{R}_i sont parallèles, ce qui est nécessairement le cas quand plusieurs voies fermées sont couplées à la même voie ouverte (par exemple les deux séries $5dnd$ $J = 0$ du baryum couplées au seul continuum $6ses$), un phénomène de stabilisation a été observé expérimentalement [106].

2.6.5 Développement des continuums effectifs sur les voies ouvertes

Les développements précédents suffisent à caractériser les positions et les largeurs des résonances. Cependant la construction des continuums effectifs à partir des voies ouvertes est nécessaire au calcul des largeurs partielles d'autoionisation ou des distributions angulaires de photoélectrons. On donnera ici la procédure qui permet d'écrire la matrice de réaction sous la forme (2.96), où sa restriction aux voies ouvertes est la matrice nulle.

Au lieu d'utiliser la transformation définie, uniquement sur les voies fermées, par les déphasages δ_c et la rotation W_{cc} pour déduire la matrice κ'_{cc} , on peut l'appliquer à la matrice totale K . On obtient alors une matrice K^1 dont la restriction aux voies ouvertes K^1_{oo} est généralement non nulle et par conséquent cette transformation ne suffit pas à construire les continuums effectifs. Pour cela, on va appliquer une série de transformations définies sur les voies ouvertes qui ne modifient ni les déphasages δ_i , ni la matrice complexe κ'_{cc} . La première transformation est définie à partir d'une rotation $W_{o'o'}$ et des déphasages $\delta_{o'}$ dans les voies ouvertes définies à partir de la diagonalisation de K^1_{oo} ,

$$K^1_{oo} = W_{o'o'} \tan \pi \delta_{o'} W_{o'o'}^t, \quad (2.126)$$

où $\{o'\}$ représente l'ensemble des continuums diagonalisés, donc non interagissants. La matrice κ'_{cc} peut être obtenue directement à partir de K^1 par la relation (2.105) et on a

$$Im(\kappa'_{cc}) = K^1_{co} W_{o'o'} \cos^2 \pi \delta_{o'} W_{o'o'}^t K^1_{o'c}, \quad (2.127)$$

qu'on peut écrire sous la forme,

$$Im(\kappa'_{cc}) = K'_{co} K'^t_{o'c}, \quad (2.128)$$

où l'ensemble $\{o''\}$ est obtenu à partir de l'ensemble $\{o'\}$ par une deuxième transformation qui se réduit à une simple rotation $\Xi_{o'o''}$ sur les voies ouvertes,

$$K'_{co''} = K_{co'}^{-1} W_{o'o'} \cos \pi \delta_{o'} \Xi_{o'o''}. \quad (2.129)$$

La matrice $K'_{co''}$ est une matrice rectangulaire $N_c \times N_o$. On peut choisir la rotation $\Xi_{o'o''}$ telle que les $N_o - N_c$ colonnes de cette matrice soient nulles et par conséquent séparer l'ensemble $\{o''\}$ en deux sous-ensembles $\{e\}$ et $\{e'\}$, tels que $K'_{ce} \neq 0$ et $K'_{ce'} = 0$. On a alors,

$$Im(\kappa'_{ce}) = K'_{ce} K'^{\dagger}_{ee}. \quad (2.130)$$

L'ensemble $\{e\}$ est l'ensemble des continus effectifs et l'ensemble $\{e'\}$ est celui des continus qui n'interagissent pas avec les voies fermées. L'ensemble $\{e\}$ n'est pas défini d'une façon univoque car on peut introduire n'importe quelle rotation entre ces continus sans rien changer à la matrice de réaction réduite. La relation (2.130) est équivalente à la relation (2.118) et on retrouve la définition obtenue plus simplement à partir de la matrice κ'_{ce} . Cependant, le passage par la transformation de la matrice K permet de définir la matrice de passage des voies ouvertes $\{o\}$ aux continus effectifs $\{e\}$. Les transformations définies dans ce paragraphe concernent les voies ouvertes. Elles résultent des transformations analogues aux transformations (2.112), qu'on écrira à l'aide des fonctions f^+ et f^- plus adaptées aux voies ouvertes:

$$\Theta_b^+ = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{\Theta}_b + i\Theta_b) = \sum_a \Phi_a f_a^+ V_{ab}, \quad (2.131)$$

où V_{ab} sont les éléments de la matrice unitaire de passage des voies ouvertes $a \in \{o\}$ aux continus effectifs $b \in \{o''\}$,

$$V_{oo''} = W_{o'o'} \exp(i\pi \delta_{o'}) \Xi_{o'o''}. \quad (2.132)$$

Les éléments de la sous-matrice V_{oe} ont été paramétrisés [107] ou calculés [3] pour décrire des rapports de branchement d'autoionisation et des distributions angulaires de photoélectrons dans le strontium.

2.6.6 Moments de transition dipolaire

Par analogie avec l'introduction des moments dipolaires D_α (2.85), dans le formalisme aux voies propres, on définit les moments dipolaires D_i reliant le niveau initial aux différentes voies de fragmentation i ,

$$D_i = \langle \Psi_0 | \vec{D} | \Psi_i \rangle. \quad (2.133)$$

Dans la suite on calcule les moments de transition dipolaire dans la base "déphasée". La matrice de réaction dans cette base est notée K' . Ces éléments entre voies fermées et ouvertes ont été définies en (2.130) et ceux entre les voies fermées par $K'_{cc} = Re(\kappa'_{cc})$. Au cours d'une transformation, on montre à partir des relations (2.112) et (2.113) que la matrice ligne D est transformée suivant la relation [99]

$$D' = DW(\cos \pi \delta - \sin \pi \delta K'), \quad (2.134)$$

et par conséquent, il est aisé d'obtenir

$$D'_c = D_c W_{cc} (\cos \pi \delta_c - \sin \pi \delta_c K'_{cc}) - D_o W_{oo'} \sin \pi \delta_{o'} \Xi_{o'o''} K'_{o''c} \quad (2.135)$$

$$D'_{o''} = D_o W_{oo'} \cos \pi \delta_{o'} \Xi_{o'o''} - D_c W_{cc} \sin \pi \delta_c K'_{co''}. \quad (2.136)$$

On définit donc, trois types de moments dipolaires: Les moments dipolaires vers les voies fermées $\{c\}$, vers les continuums effectifs $\{e\}$ et vers les continuums $\{e'\}$ non interagissants avec les voies fermées. Ces moments dipolaires permettent de calculer des sections efficaces.

Si on pose:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_c &= D'_c - i D'_{o''} K'_{o''c} = D'_c - i D'_e K'_{ec} \\ &= D_c W_{cc} (\cos \pi \delta_c - \sin \pi \delta_c) \kappa_{cc} - i D_o V_{oe} K'_{ec}, \end{aligned} \quad (2.137)$$

la section efficace totale de photoionisation σ est,

$$\sigma \propto D_{o''} D_{o''}^\dagger + Im(\mathcal{D}_c (H'_{cc})^{-1} \mathcal{D}_c^\dagger) \quad (2.138)$$

$$\propto \sigma_f + D_e D_e^\dagger + Im(\mathcal{D}_c (H'_{cc})^{-1} \mathcal{D}_c^\dagger), \quad (2.139)$$

où $\sigma_f = D_e D_e'$ constitue la contribution des continums $\{e'\}$ formant un fond non résonnant. Les résonances sont contenues dans le dernier terme.

Dans le cas d'une voie fermée en présence de plusieurs voies ouvertes, tout se passe comme si il n'y a qu'un seul continuum effectif. Soit donc, D_1' le moment dipolaire vers la voie fermée et D_e' celui vers le continuum effectif. Puisque

$$H'_{11} = \tan \pi(\nu_1 + \delta_1) + iR_1^2, \quad (2.140)$$

la section efficace de photoionisation est déduite de l'équation (2.139):

$$\sigma \propto \sigma_f + D_e'^2 \frac{(\tan \pi(\nu_1 + \delta_1)^2 + qR_1^2)^2}{\tan^2 \pi(\nu_1 + \delta_1) + R_1^4}, \quad (2.141)$$

où

$$q = -\frac{D_e}{D_e R_1^2}. \quad (2.142)$$

Cette relation, déjà démontrée par Giusti-Suzor et Fano [99], est analogue à celle introduite par Fano pour décrire les résonances des spectres d'excitation. Pour une série de Rydberg isolée, le paramètre q appelé paramètre de Fano rend compte des dissymétries des profils et des phénomènes d'interférence entre l'excitation directe du continuum effectif et l'excitation indirecte par l'intermédiaire de la voie fermée.

the 1990s, the number of people in the UK who are aged 65 and over has increased from 10.5 million to 13.5 million, and the number of people aged 75 and over has increased from 4.5 million to 6.5 million (Office for National Statistics 2000).

There is a growing awareness of the need to address the needs of older people, and the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people. The Department of Health (2000) has published a strategy for older people, which sets out the government's commitment to improve the health and well-being of older people, and to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people.

The strategy for older people is based on the following principles: (1) to improve the health and well-being of older people; (2) to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people; (3) to ensure that older people are able to live independently; (4) to ensure that older people are able to participate in society; (5) to ensure that older people are able to live in their own homes; (6) to ensure that older people are able to live in their own communities.

The strategy for older people is based on the following principles: (1) to improve the health and well-being of older people; (2) to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people; (3) to ensure that older people are able to live independently; (4) to ensure that older people are able to participate in society; (5) to ensure that older people are able to live in their own homes; (6) to ensure that older people are able to live in their own communities.

The strategy for older people is based on the following principles: (1) to improve the health and well-being of older people; (2) to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people; (3) to ensure that older people are able to live independently; (4) to ensure that older people are able to participate in society; (5) to ensure that older people are able to live in their own homes; (6) to ensure that older people are able to live in their own communities.

The strategy for older people is based on the following principles: (1) to improve the health and well-being of older people; (2) to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people; (3) to ensure that older people are able to live independently; (4) to ensure that older people are able to participate in society; (5) to ensure that older people are able to live in their own homes; (6) to ensure that older people are able to live in their own communities.

The strategy for older people is based on the following principles: (1) to improve the health and well-being of older people; (2) to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people; (3) to ensure that older people are able to live independently; (4) to ensure that older people are able to participate in society; (5) to ensure that older people are able to live in their own homes; (6) to ensure that older people are able to live in their own communities.

The strategy for older people is based on the following principles: (1) to improve the health and well-being of older people; (2) to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people; (3) to ensure that older people are able to live independently; (4) to ensure that older people are able to participate in society; (5) to ensure that older people are able to live in their own homes; (6) to ensure that older people are able to live in their own communities.

The strategy for older people is based on the following principles: (1) to improve the health and well-being of older people; (2) to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people; (3) to ensure that older people are able to live independently; (4) to ensure that older people are able to participate in society; (5) to ensure that older people are able to live in their own homes; (6) to ensure that older people are able to live in their own communities.

the 1990s, the number of people in the UK who are aged 65 and over has increased from 10.5 million to 13.5 million (1990-2000).

There are a number of reasons for the increase in the number of people aged 65 and over. One of the main reasons is the increase in life expectancy. In 1990, the average life expectancy at birth was 75 years for men and 79 years for women. By 2000, this had increased to 77 years for men and 81 years for women. This means that more people are living longer and therefore more people are aged 65 and over.

Another reason for the increase in the number of people aged 65 and over is the increase in the number of people who are retired. In 1990, there were 6.5 million people aged 65 and over who were retired. By 2000, this had increased to 8.5 million people.

The increase in the number of people aged 65 and over has led to a number of challenges for the UK government. One of the main challenges is the increase in the number of people who are dependent on state benefits.

In 1990, there were 6.5 million people aged 65 and over who were dependent on state benefits. By 2000, this had increased to 8.5 million people.

The increase in the number of people aged 65 and over has also led to a number of challenges for the UK health service. One of the main challenges is the increase in the number of people who are dependent on health care.

In 1990, there were 6.5 million people aged 65 and over who were dependent on health care. By 2000, this had increased to 8.5 million people.

The increase in the number of people aged 65 and over has also led to a number of challenges for the UK housing market. One of the main challenges is the increase in the number of people who are dependent on housing.

In 1990, there were 6.5 million people aged 65 and over who were dependent on housing. By 2000, this had increased to 8.5 million people.

The increase in the number of people aged 65 and over has also led to a number of challenges for the UK economy. One of the main challenges is the increase in the number of people who are dependent on the economy.

In 1990, there were 6.5 million people aged 65 and over who were dependent on the economy. By 2000, this had increased to 8.5 million people.

The increase in the number of people aged 65 and over has also led to a number of challenges for the UK education system. One of the main challenges is the increase in the number of people who are dependent on education.

In 1990, there were 6.5 million people aged 65 and over who were dependent on education. By 2000, this had increased to 8.5 million people.

The increase in the number of people aged 65 and over has also led to a number of challenges for the UK environment. One of the main challenges is the increase in the number of people who are dependent on the environment.

In 1990, there were 6.5 million people aged 65 and over who were dependent on the environment. By 2000, this had increased to 8.5 million people.

The increase in the number of people aged 65 and over has also led to a number of challenges for the UK culture. One of the main challenges is the increase in the number of people who are dependent on culture.

In 1990, there were 6.5 million people aged 65 and over who were dependent on culture. By 2000, this had increased to 8.5 million people.

The increase in the number of people aged 65 and over has also led to a number of challenges for the UK society. One of the main challenges is the increase in the number of people who are dependent on society.

In 1990, there were 6.5 million people aged 65 and over who were dependent on society. By 2000, this had increased to 8.5 million people.

The increase in the number of people aged 65 and over has also led to a number of challenges for the UK politics. One of the main challenges is the increase in the number of people who are dependent on politics.

In 1990, there were 6.5 million people aged 65 and over who were dependent on politics. By 2000, this had increased to 8.5 million people.

The increase in the number of people aged 65 and over has also led to a number of challenges for the UK religion. One of the main challenges is the increase in the number of people who are dependent on religion.

In 1990, there were 6.5 million people aged 65 and over who were dependent on religion. By 2000, this had increased to 8.5 million people.

Chapitre 3

SYSTÈMES ATOMIQUES A DEUX ÉLECTRONS DE VALENCE

3.1 Introduction

Les atomes alcalino-terreux ont la particularité d'être formés d'un coeur doublement chargé et deux électrons de valence. Comme on s'intéresse à l'étude des effets de corrélation entre ces deux électrons de valence on peut diviser formellement le complexe atomique en trois sous-systèmes. Le premier est formé par le coeur ionique A^{++} et les deux autres contiennent chacun un seul électron de valence.

La distinction entre les électrons de valence et les électrons des couches profondes est physiquement acceptable tant que les processus étudiés ne font pas intervenir des échanges d'énergie entre les électrons de valence et ceux appartenant aux couches fermées.

Si on décrit les interactions entre chacun des deux électrons de valence et le coeur ionique d'une manière globale, en considérant que le coeur ionique est gelé, on se ramène à un système analogue à celui de l'atome d'hélium et on peut parler formellement d'un problème à trois corps.

Dans cette optique, on peut écrire l'hamiltonien total du système comme la somme de trois termes,

$$H = H_1 + H_2 + H_{12}, \quad (3.1)$$

où H_i est l'hamiltonien monoélectronique, et $H_{12} = \frac{1}{r_{12}}$ décrit l'interaction coulombienne entre les deux électrons de valence.

Les fonctions de base nécessaires au calcul variationnel (fonctions y_k) sont choisies comme étant des fonctions propres de l'hamiltonien $H_0 = H_1 + H_2$. Ce choix non indispensable simplifie beaucoup le calcul des éléments de matrice de l'hamiltonien total H .

Il y a deux variantes de la méthode directe de matrice R au voies propres, liées à deux choix différents de l'hamiltonien H_0 .

Dans la première méthode, on néglige complètement les effets de l'interaction de spin-orbite dans le volume de réaction. On appellera cette méthode, la méthode en couplage LS , car chacun des opérateurs L^2 et S^2 , ainsi que leur projections, L_z et S_z , sur l'axe de quantification Oz , commutent avec l'hamiltonien H_0 . Les fonctions de la base seront décrites par le couplage de Russel-Saunders.

Dans la deuxième méthode, on introduit le terme d'interaction de spin-orbite explicitement dans l'hamiltonien H_0 . Seuls les opérateurs J^2 et J_z commutent alors avec H_0 . Les fonctions de base seront décrites en couplage jj , d'où le nom de méthode en couplage jj .

3.2 La méthode en couplage LS

Si on néglige, dans le volume de réaction, l'interaction de spin-orbite de chaque électron de valence devant l'interaction coulombienne mutuelle, le problème est séparable par symétrie LS . Cette approximation n'est bien vérifiée que pour les atomes légers. Cependant, nous verrons plus loin que certains effets de spin-orbite peuvent être pris en compte lors de la résolution des équations MQDT.

L'hamiltonien s'écrit:

$$H^{LS} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_1^2 - \frac{1}{2}\vec{\nabla}_2^2 + V(r_1) + V(r_2) + \frac{1}{r_{12}}, \quad (3.2)$$

où $V(r)$ est un potentiel central qui décrit globalement l'interaction de chaque électron de valence avec le coeur A^{++} .

Conformément à l'équation (3.1), l'hamiltonien monoélectronique décrivant l'interaction

de chaque électron de valence avec le coeur ionique A^{++} est :

$$H_i^{LS} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + V(r_i), \quad i = 1, 2. \quad (3.3)$$

3.2.1 Fonctions radiales monoélectroniques

On commence par calculer les fonctions d'onde du système $e + A^{++}$. En utilisant le développement sur les harmoniques sphériques, on se ramène à l'équation de Schrödinger radiale:

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + V(r) - \epsilon_{nl}\right]u_{nl}(r) = 0. \quad (3.4)$$

Cette équation est résolue numériquement, dans l'intervalle $[0, r_0]$. Plusieurs types de potentiels ont été utilisés pour résoudre cette équation. Ces potentiels ont tous des propriétés communes qui découlent des caractéristiques intrinsèques du système étudié.

(a) le potentiel $V(r)$ est central.

(b) comportement à la limite $r \sim 0$:

$$V(r) \sim -\frac{Z}{r}, \quad (3.5)$$

près du noyau l'électron de valence n'étant plus écranté par les autres électrons

(c) comportement à la limite $r \sim \infty$:

$$V(r) \sim -\frac{2}{r}, \quad (3.6)$$

asymptotiquement, le potentiel créé par le coeur ionique A^{++} étant équivalent à celui créé par une particule ponctuelle de charge 2.

le potentiel de Hartree-Slater

Les premiers calculs de matrice R aux voies propres portant sur les alcalino-terreux légers (Be, Mg)[41,42,43] ont utilisé un potentiel de Hartree-Slater [108] dépendant de ℓ ,

$$V_\ell^{HS}(r) = \frac{1}{2}\left\{-Z + \int_0^r \rho(u)du + \int_r^\infty \frac{\rho(u)}{u}du - \left[\frac{81}{32\pi^2}\rho(r)\right]^{1/3}\right\} \quad (3.7)$$

où $\rho(r)$ est la densité sphérique électronique moyenne.

Pour des atomes plus lourds, ce potentiel s'est révélé insuffisant pour une description précise de certaines orbitales très sensibles telles que l'orbitale 3d du calcium (voir chapitre 4). Cette difficulté a été contournée [109] par l'addition d'un terme de polarisation

$$V_l(r) = V_l^{HS}(r) - \frac{\alpha_{cp}}{2r^4} \{1 - \exp[-(r/r_c^l)^6]\}, \quad (3.8)$$

où α_{cp} est la polarisabilité dipolaire expérimentale du coeur A^{++} et r_c un paramètre empirique, sans vraie signification physique, qui joue le rôle d'un rayon de coupure. Le terme entre accolades est une fonction de coupure qui évite la divergence de la solution $u_{nl}(r)$ à l'origine.

le potentiel paramétrique de Klapisch

Ce potentiel introduit par Klapisch en 1970 [110] s'écrit sous la forme

$$V(r) = -\frac{1}{r} \{2 + (Z - 2) \exp(-\alpha_1 r) + \alpha_2 r \exp(-\alpha_3 r)\}, \quad (3.9)$$

où α_1, α_2 et α_3 sont des paramètres ajustables.

Ce potentiel a donné de bons résultats même pour un atome aussi lourd que le strontium [1,2,3]. Cependant, pour des atomes encore plus lourds (baryum, radium), les meilleurs résultats ont été obtenus [4,5,6] en utilisant des potentiels dépendant de ℓ et incluant un potentiel de polarisation

$$V_l(r) = -\frac{1}{r} \{2 + (Z - 2) \exp(-\alpha_1^l r) + \alpha_2^l r \exp(-\alpha_3^l r)\} - \frac{\alpha_d}{2r^4} \{1 - \exp[-(r/r_c^l)^6]\} \quad (3.10)$$

où α_d est la polarisabilité dipolaire expérimentale de l'ion A^{++} . $\alpha_1^l, \alpha_2^l, \alpha_3^l$ et r_c sont des paramètres empiriques.

Le potentiel de Klapisch est celui que nous avons utilisé dans toutes les études que nous avons menées sur les atomes alcalino-terreux. Les paramètres du potentiel $V(r)$ sont ajustés de telle sorte que les énergies ϵ_{nl} dans (3.4) reproduisent les énergies expérimentales de l'ion A^+ . Ces énergies sont les moyennes des énergies de structure fine de chaque niveau $n\ell$ de A^+ .

Fonctions monoélectroniques ouvertes et fermées

Pour chaque valeur de l , on calcule deux types de fonctions radiales $u_{nl}(r)$, vérifiant la condition de régularité à l'origine:

$$u_{nl}(0) = 0. \quad (3.11)$$

En intégrant l'équation de Schrödinger radiale à un électron (3.4), avec la condition (3.11) et la condition en $r = r_0$

$$u_{nl}(r_0) = 0, \quad (3.12)$$

on obtient un ensemble orthogonal de fonctions propres $u_{nl}^c(r)$ correspondant aux énergies propres ϵ_{nl}^c . Chacune de ces fonctions est caractérisée par $(n - l - 1)$ noeuds autres que celui en $r = r_0$.

Si le rayon r_0 est suffisamment grand, les premières fonctions u_{nl}^c , classées par ordre croissant d'énergie, décrivent des états nl de l'ion A^+ , car elles se confondent avec les solutions physiques $u_{nl}(r)$ de l'équation (3.4). Leurs énergies propres ϵ_{nl} sont très proches des énergies de l'ion A^+ . Comme les solutions physiques $u_{nl}(r)$ ont une décroissance exponentielle après leur dernier extremum, l'erreur commise en annulant ces fonctions en $r = r_0$ est très faible.

Les autres fonctions u_{nl}^c , bien qu'elles aient le même nombre de noeuds $(n - l - 1)$ que les orbitales physiques, ne sont pas des orbitales physiques. Leur confinement dans l'intervalle fini $[0, r_0]$ leur donne des énergies propres trop élevées et même parfois positives. Pour ces fonctions, les indices nl se rapportent uniquement au nombre de noeuds. Elles jouent un rôle analogue à celui des pseudo-orbitales dans le formalisme de Burke [68].

Le deuxième ensemble est formé des fonctions ouvertes, notées u_{nl}^o , qui ne vérifient que la condition (3.12), et sont obtenues par simple intégration sortante de l'équation de Schrödinger (3.4) de 0 à r_0 , pour des énergies ϵ_{nl}^o différentes des énergies propres ϵ_{nl}^c . Les fonctions $u_{nl}^o(r)$ ne sont ni orthogonales entre elles, ni orthogonales aux fonctions $u_{nl}^c(r)$.

Le choix du rayon de réaction r_0 est conditionné par des considérations physiques qui seront détaillée dans la section suivante.

3.2.2 Construction de la base à deux électrons

On prend pour fonctions de base y_k des produits antisymétrisés d'orbitales monoélectroniques couplées pour décrire un état de parité et de nombres quantiques S , L , M_S et M_L bien définis.

$$y_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{r_1 r_2} \frac{1}{\sqrt{2(1 + \delta_{n_1 n_2} \delta_{l_1 l_2})}} \times \left[u_{n_1 l_1}(r_1) u_{n_2 l_2}(r_2) \chi_{SM_S}(s_1, s_2) Y_{l_1 l_2 L}^{M_L}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) - u_{n_1 l_1}(r_2) u_{n_2 l_2}(r_1) \chi_{SM_S}(s_2, s_1) Y_{l_1 l_2 L}^{M_L}(\hat{r}_2, \hat{r}_1) \right]. \quad (3.14)$$

L'harmonique sphérique à deux électrons $Y_{l_1 l_2 L}^{M_L}$ s'écrit

$$Y_{l_1 l_2 L}^{M_L}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) = \sum_{m_{l_1}, m_{l_2}} c_{m_{l_1} m_{l_2}} Y_{l_1}^{m_{l_1}}(\hat{r}_1) Y_{l_2}^{m_{l_2}}(\hat{r}_2) \quad (3.15)$$

et la fonction de spin à deux électrons s'écrit également

$$\chi_{SM_S}(s_1, s_2) = \sum_{m_{s_1}, m_{s_2}} c_{m_{s_1} m_{s_2}} \chi_{m_{s_1}}(s_1) \chi_{m_{s_2}}(s_2) \quad (3.16)$$

où $Y_l^{m_l}$ sont des harmoniques sphériques, χ_{m_s} des fonctions de spin habituelles et $c_{m_{l_1} m_{l_2}}$ et $c_{m_{s_1} m_{s_2}}$ des coefficients de Clebsch-Gordon.

Ecriture collisionnelle et harmoniques de surface

Les fonctions y_k doivent décrire les différentes voies du problème. Dans chaque voie i , on écrit les fonctions y_{ik} sous la forme collisionnelle:

$$y_{ik} = \frac{1}{\sqrt{2(1 + \delta_{n_1 n_2} \delta_{l_1 l_2})}} \left[\Phi_i(r_1, \hat{r}_1, \hat{r}_2) \frac{1}{r_2} u_{ik}(r_2) - \Phi_i(r_2, \hat{r}_2, \hat{r}_1) \frac{1}{r_1} u_{ik}(r_1) \right], \quad (3.17)$$

où l'indice i se rapporte à la voie $\{n_1 l_1 l_2\}$ et l'indice k complète la caractérisation de l'orbitale monoélectronique de l'électron externe ($k \equiv n_2$ si l'électron externe est dans l'état lié $n_2 l_2$ et $k \equiv \epsilon l_2$ s'il est dans le continuum).

La fonction $\Phi_i(r_1, \hat{r}_1, \hat{r}_2)$ est définie par:

$$\Phi_i(r_1, \hat{r}_1, \hat{r}_2) = \frac{1}{r_1} u_{n_1 l_1}(r_1) \chi_{SM_S}(s_1, s_2) Y_{l_1 l_2 LM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2), \quad (3.18)$$

A chaque voie est associée une fonction Φ_i , qui décrit le coeur ionique dans l'état lié n_1, ℓ_1 et le recouplage angulaire des deux électrons. Les fonctions Φ_i sont orthogonales sur la surface de réaction Σ qui est l'ensemble des points de l'espace à 6 dimensions tels que

$$\max(r_1, r_2) = r_0. \quad (3.19)$$

Σ est une hypersurface de dimension 5 qui peut être visualisée dans l'espace physique à 3 dimensions par une simple sphère centrée sur le coeur et de rayon r_0 .

Les fonctions de voie Φ_i définies plus haut en (3.18), sont appelées des harmoniques de surface car elles forment une base réelle et orthonormée sur la quelle on peut développer, sur Σ , toute fonction des variables $(r_1, \hat{r}_1, \hat{r}_2) \equiv \omega$.

$$\int_{\Sigma} \Phi_i \Phi_j d\omega = \delta_{ij}. \quad (3.20)$$

Comme on élimine la possibilité pour les deux électrons de s'échapper simultanément du volume de réaction, toutes les harmoniques de surface Φ_i sont construites avec des fonctions radiales $u_{n_1 \ell_1}^c(r_1)$ fermées.

Voies ouvertes, voies "faiblement fermées" et voies "fortement fermées"

A une énergie E donnée, située au-dessous du seuil d'ionisation double, on est généralement en présence de deux types de voies ¹.

Toutes les voies, associées à des seuils d'ionisation d'énergie inférieure à E , sont des voies ouvertes et interviennent comme continums. Leur nombre est limité, puisque le nombre de seuils d'énergie inférieure à E , ainsi que celui des combinaisons de recouplage angulaire faisant intervenir les moments cinétiques orbitaux des états ioniques associés à ces seuils sont finis.

En revanche, les autres voies, en nombre infini, associées à des seuils d'ionisation supérieurs à E sont des voies fermées, au sens de la MQDT. Cependant, ces voies fermées n'interviennent pas toutes de la même façon dans le problème. Les voies associées à des séries de Rydberg autoionisantes convergeant vers les seuils d'ionisation situés immédiatement au-dessus de l'énergie E , doivent être prises en compte explicitement dans

¹Si l'énergie E est inférieure au premier seuil d'ionisation, toutes les voies sont fermées.

le calcul. Ces voies sont appelées voies “faiblement fermées”. Par opposition, toutes les voies associées à des séries de Rydberg convergeant vers des seuils d’ionisation d’énergie très supérieure à E , sont appelées des voies “fortement fermées”.

Représentation des différentes voies dans la base

Chaque voie ouverte ou “faiblement fermée” i est représentée dans la base par un nombre n_i^c (typiquement une dizaine) de fonctions fermées y_{ik}^c et un nombre n_i^o (deux ou trois) de fonctions ouvertes y_{ik}^o , de la forme (3.17). Chaque fonction fermée y_{ik}^c fait intervenir une fonction radiale de l’électron externe du type u_{nl}^c , alors que les fonctions ouvertes y_{ik}^o font intervenir des fonctions radiales de l’électron externe du type u_{nl}^o .

Un calcul de matrice R doit faire intervenir au minimum les voies ouvertes et les voies “faiblement fermées”, seules à intervenir dans le raccordement des fonctions d’onde, sur la surface de réaction, avec les développements analytiques donnés par la MQDT. Le rayon r_0 est choisi tel que les orbitales u_{nl}^c , intervenant dans la définition des harmoniques de surface Φ_i , associées aux voies ouvertes ou “faiblement fermées”, coïncident avec les orbitales physiques.

Cependant, les voies “fortement fermées”, qui décrivent des niveaux d’énergie proche du seuil d’ionisation double, induisent des effets de polarisation, de relaxation et de corrélation généralement importants. Plusieurs travaux ont montré qu’il est indispensable de tenir compte de ces voies. Pour introduire les voies “fortement fermées” dans le calcul sans les faire intervenir dans la région externe, on les décrit exclusivement par des fonctions de type y_{ik}^c confinées dans le volume de réaction et s’annulant sur sa surface. Toutes les fonctions radiales intervenant dans la définition des ces fonctions ne sont pas des orbitales physiques. Ces fonctions jouent le même rôle que les fonctions associées aux pseudo-états de Burke [84]. Cependant, elles ont l’avantage, par rapport celles-ci, d’être calculées de la même façon que les fonctions décrivant les voies ouvertes et “faiblement fermées”.

3.2.3 Résolution du système propre généralisé

Diagonalisation de H^{cc}

Avant de résoudre le système propre généralisé, on commence par diagonaliser l'opérateur d'interaction biélectronique $H_{12} = \frac{1}{r_{12}}$ sur la partie fermée de la base. H_{12} se développe sur les polynômes de Legendre comme

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{[r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_{12}]^{1/2}} = \sum_k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos \theta_{12}). \quad (3.21)$$

où $r_{<} = \min(r_1, r_2)$, $r_{>} = \max(r_1, r_2)$ et θ_{12} est l'angle entre \vec{r}_1 et \vec{r}_2 .

En utilisant le développement des polynômes de Legendre sur les harmoniques sphériques,

$$P_k(\cos \theta_{12}) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_q Y_{kq}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{kq}(\theta_2, \phi_2), \quad (3.22)$$

on peut réécrire le terme de répulsion biélectronique comme:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} (C_1^{(k)} \cdot C_2^{(k)}), \quad (3.23)$$

où C_q^k est l'opérateur tensoriel de rang k . Les opérateurs tensoriels n'agissent que sur les variables angulaires. Les intégrales angulaires sont obtenues à partir des techniques usuelles de l'algèbre de Racah[111]. Les intégrales radiales directes et d'échange sont calculées numériquement.

La diagonalisation de H^{cc} , effectuée une seule fois au début du calcul, donne autant de vecteurs propres et de valeurs propres que le nombre des fonctions fermées de la base. A partir de ce calcul intermédiaire, on peut déduire un certain nombre d'informations sur les états les plus bas en énergie. En effet, si le rayon de réaction est suffisamment grand, certains de ces états sont bien décrits dans le volume de réaction, c'est le cas par exemple des états $3d^2 \ ^1S_0$ et $\ ^1D_2$ du calcium (voir chapitre 4) et des états $6d^2$ du baryum (voir chapitre 6). On peut alors analyser la composition de leurs fonctions d'onde sur les fonctions de la base, ou encore illustrer la densité de probabilité de présence qui leur est associée en fonction des coordonnées radiales ou hypersphériques (voir chapitre 6).

Nombre de solutions

En utilisant l'écriture collisionnelle (3.17) des fonctions de la base, on montre facilement que les éléments de la matrice $\Lambda^{\circ\circ}$, entre des fonctions y_{ik}° et y_{jl}° décrivant des voies i et j différentes sont nuls.

$$\Lambda_{ki}^{\circ\circ} = u_{ik}^{\circ}(r_0)u_{jl}^{\circ}(r_0)\delta_{ij}. \quad (3.24)$$

La matrice $\Lambda^{\circ\circ}$ se réduit à N blocs $\Lambda_i^{\circ\circ}$ par voie i . Dans chaque voie i , la matrice $\Lambda_i^{\circ\circ}$ se réduit au produit d'une matrice colonne par sa transposée.

$$\Lambda_i^{\circ\circ} = \vec{U}_i \otimes \vec{U}_i^t, \quad (3.25)$$

où

$$\vec{U}_i^t = (u_{i1}^{\circ}(r_0), \dots, u_{in_i}^{\circ}(r_0)). \quad (3.26)$$

L'action de l'application linéaire canoniquement associée à la matrice $\Lambda_i^{\circ\circ}$, dans le sous-espace de dimension n_i° associé aux fonctions ouvertes de la voie i , à un vecteur \vec{V} , donne

$$\Lambda_i^{\circ\circ}\vec{V} = (\vec{U}_i \otimes \vec{U}_i^t)\vec{V} = (\vec{U}_i^t \cdot \vec{V})\vec{U}_i. \quad (3.27)$$

Donc $\Lambda_i^{\circ\circ}\vec{V}$ est proportionnel à \vec{U}_i pour tout \vec{V} . L'image de l'application linéaire associée à $\Lambda_i^{\circ\circ}$ est le sous-espace engendré par \vec{U}_i , qui est donc de dimension 1. Par conséquent $\Lambda_i^{\circ\circ}$ est de rang 1. Comme

$$\Lambda^{cc} = \Lambda^{\circ\circ} = \Lambda^{\circ\circ} = 0, \quad (3.28)$$

on a en conclusion:

$$\text{rang}(\Lambda) = \text{rang}(\Lambda^{\circ\circ}) = N. \quad (3.29)$$

Le système propre généralisé (1.76) a exactement N solutions indépendantes \vec{C}_{β} de composantes $c_{k\beta}$. Les fonctions d'onde solutions du calcul variationnel sont donc:

$$\Psi_{\beta} = \sum_{k=1}^n c_{k\beta}^{\beta} y_k, \quad \beta = 1, N \quad (3.30)$$

Chacune de ces solutions définit une voie propre β de la matrice R .

3.3 La méthode en couplage jj

Dans la méthode en couplage jj , on tient compte des effets de spin-orbite dans le volume de réaction. Seuls J et M_J , en plus de la parité, sont alors de bons nombres quantiques. Le calcul doit faire intervenir toutes les voies appartenant à la symétrie J de la parité donnée, ce qui revient formellement à faire intervenir plusieurs symétries LS .

3.3.1 Effets de couplage spin-orbite

Les effets de couplage spin-orbite, non négligeables dans les atomes lourds, peuvent être introduits perturbativement.

On écrit l'hamiltonien total sous la forme

$$H^{jj} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_1^2 - \frac{1}{2}\vec{\nabla}_2^2 + V(r_1) + V(r_2) + V_{so}(r_1) + V_{so}(r_2) + \frac{1}{r_{12}}. \quad (3.31)$$

où

$$V_{so}(r) = \frac{\alpha^2}{2} \vec{s} \cdot \vec{\ell} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \left(1 - \frac{\alpha^2}{2} V(r)\right)^{-2}, \quad (3.32)$$

est le développement au premier ordre du terme d'interaction spin-orbite de chaque électron [112]. $\alpha = 1/137.036$ est la constante de structure fine. Le facteur entre parenthèses, suggéré par l'équation de Dirac, est introduit pour que les solutions de l'équation de Schrödinger soient bien définies à l'origine. Les autres effets relativistes (correction de la masse, terme de Darwin,..) sont implicitement pris en compte par les paramètres du potentiel empirique $V(r)$ [113].

3.3.2 Fonctions monoélectroniques

Les parties radiales des fonctions monoélectroniques sont des solutions de l'équation de Schrödinger

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) + V_{so}(r) - \epsilon_{nlj}\right] u_{nlj} = 0. \quad (3.33)$$

Les paramètres du potentiel $V(r)$ sont ajustés de telle sorte que les énergies ϵ_{nlj} reproduisent au mieux les énergies expérimentales ϵ_{nlj} de structure fine de l'ion A^+ . De même que dans le calcul LS , on calcule deux types de fonctions u_{nlj} : des fonctions fermées u_{nlj}^c et

des fonctions ouvertes u_{nlj}^o . Comme tout état nl ($l > 0$) a deux niveaux de structure fine nlj ($j = l \pm 1/2$), le nombre de fonctions monoélectroniques dans un calcul en couplage jj est approximativement le double de celui calculé dans la méthode en couplage LS .

3.3.3 Construction de la base

Les fonctions de base sont des produits antisymétrisés d'orbitales monoélectroniques couplées pour décrire un état de parité et de moment cinétique total J donnés.

$$y_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{r_1 r_2} \frac{1}{\sqrt{2(1 + \delta_{n_1 n_2} \delta_{l_1 l_2} \delta_{j_1 j_2})}} \times \quad (3.34)$$

$$\left[u_{n_1 \ell_1 j_1}(r_1) u_{n_2 \ell_2 j_2}(r_2) \left\{ [\chi_{m_{s_1}}(s_1) Y_{\ell_1}^{m_{\ell_1}}(\hat{r}_1)]^{j_1} [\chi_{m_{s_2}}(s_2) Y_{\ell_2}^{m_{\ell_2}}(\hat{r}_2)]^{j_2} \right\}^{JM} \right. \\ \left. - u_{n_1 \ell_1 j_1}(r_2) u_{n_2 \ell_2 j_2}(r_1) \left\{ [\chi_{m_{s_1}}(s_2) Y_{\ell_1}^{m_{\ell_1}}(\hat{r}_2)]^{j_1} [\chi_{m_{s_2}}(s_1) Y_{\ell_2}^{m_{\ell_2}}(\hat{r}_1)]^{j_2} \right\}^{JM} \right],$$

qu'on peut écrire sous la forme collisionnelle analogue à (3.17)

$$y_{ik} = \frac{1}{\sqrt{2(1 + \delta_{n_1 n_2} \delta_{l_1 l_2} \delta_{j_1 j_2})}} [\Phi_i(r_1, s_1, s_2, \hat{r}_1, \hat{r}_2) \frac{1}{r_2} u_{n_2 \ell_2}(r_2) - \Phi_i(r_2, s_2, s_1, \hat{r}_2, \hat{r}_1) \frac{1}{r_1} u_{n_2 \ell_2}(r_1)], \quad (3.35)$$

où l'indice i se rapporte à la voie $\{n_1 \ell_1 j_1 \ell_2 j_2\}$ et

$$\Phi_i(r_1, s_1, s_2, \hat{r}_1, \hat{r}_2) = \frac{1}{r_1} u_{n_1 \ell_1}(r_1) \left\{ [\chi_{m_{s_1}}(s_1) Y_{\ell_1}^{m_{\ell_1}}(\hat{r}_1)]^{j_1} [\chi_{m_{s_2}}(s_2) Y_{\ell_2}^{m_{\ell_2}}(\hat{r}_2)]^{j_2} \right\}^{JM}. \quad (3.36)$$

En pratique, le nombre de fonctions de base introduites dans un calcul en couplage jj est trois à quatre fois plus grand que celui en couplage LS . La raison est que pour un moment cinétique total $J \neq 0$ et une parité donnée, les termes de Russel-Saunders (L, S) pour lesquels L et S vérifient la relation triangulaire avec J , sont $(J - 1, 1)$, $(J, 0)$, $(J, 1)$ et $(J + 1, 1)$. Donc, si on veut représenter les mêmes configurations dans deux calculs différents, un en couplage LS et un autre en couplage jj , il faut faire plusieurs calculs indépendants en couplage LS pour un calcul en couplage jj .

La résolution du système propre généralisé suit le même principe que dans la méthode en couplage LS . Le système a autant de solutions que de voies ouvertes ou "faiblement fermées".

3.4 Obtention des paramètres MQDT

Les paramètres MQDT sont obtenus par le raccordement, sur la surface Σ , des fonctions d'onde Ψ_β , associées à chaque voie propre β de la matrice R , ainsi que leurs dérivées, à des développements asymptotiques dépendant des fonctions de Coulomb.

3.4.1 Matrice de réaction à courte portée

Supposons qu'un électron s'échappe du volume de réaction dans une voie propre β . Pour $r \geq r_0$ et une énergie E donnée, la fonction d'onde associée à cette voie propre s'écrit

$$\Psi_\beta(\omega, r) = \sum_i \Phi_i(\omega) \frac{1}{r} [f_i(r)I_{i\beta} - g_i(r)J_{i\beta}], \quad (3.37)$$

où $I_{i\beta}$ et $J_{i\beta}$ sont des constantes réelles. $f_i(r)$ et $g_i(r)$ sont les fonctions régulières et irrégulières de Coulomb normalisées par unité d'énergie et calculées pour l'énergie $\epsilon_i = E - I_i$, I_i étant le seuil d'ionisation de la voie de fragmentation i .

En intégrant le produit $(r\Psi_\beta\Phi_i)$ sur toutes les variables autres que r , on obtient les N systèmes à deux équations:

$$\begin{cases} Z_{i\beta} = f_i(\epsilon_i, r_0)I_{i\beta} - g_i(\epsilon_i, r_0)J_{i\beta} \\ -b_\beta Z_{i\beta} = \frac{\partial}{\partial r} f_i(\epsilon_i, r_0)I_{i\beta} - \frac{\partial}{\partial r} g_i(\epsilon_i, r_0)J_{i\beta}. \end{cases} \quad (3.38)$$

Pour une énergie donnée, la résolution de ces systèmes détermine tous les éléments des matrices I et J . La matrice de réaction à courte portée K , est obtenue en écrivant (3.37) sous la forme (0.27), d'où

$$K = JI^{-1}. \quad (3.39)$$

Les voies propres α sont les voies qui diagonalisent la matrice de réaction et les éléments de la matrice K s'écrivent sous la forme:

$$K_{ij} = \sum_{\alpha=1}^N U_{i\alpha} \tan(\pi\mu_\alpha) U_{j\alpha} \quad (3.40)$$

où μ_α sont les défauts quantiques propres et $U_{i\alpha}$ donne la composition des voies propres α sur les voies de fragmentation i .

Le lien entre les voies α et les voies β peut être explicité en écrivant Ψ_α en fonction des Ψ_β . En utilisant les équations (2.53) et (3.37), on obtient:

$$\Psi_\alpha = \sum_{\beta i} \Psi_\beta (I^{-1})_{\beta i} U_{i\alpha} \cos \pi \mu_\alpha. \quad (3.41)$$

Le raccordement en $r = r_0$ est effectué aussi bien pour les voies ouvertes que pour les voies “faiblement fermées”. Pour les premières on utilise les fonctions de Coulomb oscillantes ($\epsilon > 0$). En revanche, pour les voies faiblement fermées ($\epsilon < 0$), les fonctions de Coulomb utilisées ont une composante exponentiellement décroissante mais aussi une autre exponentiellement divergente. Ceci peut poser des problèmes numériques si r_0 est grand.

Le principe du calcul de la matrice de réaction K est valable quel que soit le couplage (LS ou jj), car le couplage angulaire est inclus dans les harmoniques de surface Φ_i . La seule chose qui change entre les deux méthodes est le calcul de l'énergie ϵ_i et donc des fonctions de Coulomb à cette énergie. En effet, l'énergie ϵ_i dépend de I_i et sera différente selon qu'on se reporte à un seuil I_{nl} dans le calcul en couplage LS , ou à un seuil de structure fine I_{nlj} en couplage jj .

3.4.2 Moments de transition dipolaire

Caractérisation de l'état initial

Pour calculer les sections efficaces de photoionisation, on a besoin de déterminer avec précision, la fonction d'onde Ψ_0 de l'état initial, les états finals étant décrits par la matrice de réaction K . Nous supposons que l'état initial est complètement contenu dans le volume de réaction. Cette restriction impose à cet état de ne pas être très excité. En particulier, on ne peut pas traiter la photoionisation à partir des états de Rydberg avec cette méthode.

La fonction d'onde Ψ_0 est obtenue par la diagonalisation de l'hamiltonien sur une base formée uniquement de fonctions fermées de type y_l^m . Ce calcul est en fait un calcul d'interaction de configurations effectué dans un volume fini.

Il faut noter que dans la méthode de matrice R en couplage LS , on suppose que l'état initial est décrit par un couplage LS pur et appartient à une symétrie qu'on note $L_0 S_0$ de

parité différente à celle des états finals.

Moments dipolaires propres

Les moments dipolaires propres dans l'approximation longueur et vitesse sont respectivement donnés par les formules [114].

$$D_\alpha^L = \langle \Psi_\alpha \| \vec{r}_1^{(1)} + \vec{r}_2^{(1)} \| \Psi_0 \rangle, \quad (3.42)$$

et

$$D_\alpha^V = \frac{1}{\omega} \langle \Psi_\alpha \| \vec{\nabla}_1^{(1)} + \vec{\nabla}_2^{(1)} \| \Psi_0 \rangle, \quad (3.43)$$

où ω est l'énergie du photon.

En pratique les moments dipolaires sont d'abord calculés entre les fonctions de base décrivant l'état initial et les états finals. Ensuite, on calcule les moments dipolaires D_β vers chaque solution propre Ψ_β du système (1.76).

Les moments D_α^L et D_α^V sont donnés par

$$D_\alpha = \sum_{\beta i} D_\beta (I^{-1})_{\beta i} U_{i\alpha} \cos \pi \mu_\alpha. \quad (3.44)$$

La section efficace de photoionisation est obtenue à partir de l'équation (2.89). Les deux formulations (longueur et vitesse) sont strictement équivalentes si on utilise les fonctions d'onde exactes. Cependant, comme on utilise des fonctions d'ondes approchées évaluées numériquement, la comparaison des spectres de photoionisation calculés indépendamment dans chacune des deux approximations est un bon moyen de tester la convergence du calcul variationnel de matrice R .

3.4.3 Calcul de matrice R en couplage LS combiné à la transformation de repère $jj - LS$

Pour une parité et un moment cinétique total J donnés, on commence par faire des calculs indépendants de matrice R en couplage LS pour tous les termes LS de même parité et vérifiant la relation triangulaire

$$|L - S| \leq J \leq L + S. \quad (3.45)$$

On en déduit les matrices de réaction à courte portée K^{LS} . Ensuite, on range les matrices K^{LS} sous forme de blocs dans une plus grande matrice de dimension égale au nombre total des voies ouvertes ou "faiblement fermées" de même parité et de même J . Enfin, on applique à cette matrice le changement de base par l'intermédiaire de la matrice de recouplage angulaire $jj - LS$ ou $jK - LS$ (notée V)

$$K(E) = V.K^{LS}(E).V^t. \quad (3.46)$$

La matrice de réaction à courte portée est maintenant écrite sur la base des voies de fragmentation couplées en jj ou en jK . Cette opération doit s'accompagner de l'utilisation des seuils expérimentaux de structure fine lors de la résolution des équations MQDT.

Pour le calcul de la section efficace de photoionisation, il faut tenir compte du couplage angulaire de L et S pour donner le moment cinétique total J caractérisant les états finals. Si $D_\alpha(LS, L_0S_0)$ sont les moments dipolaires propres entre l'état initial et les voies propres de la symétrie LS , les moments dipolaires propres entre le niveau initial $L_0S_0J_0$ et les voies propres de la symétrie finale J caractérisée par la matrice de réaction totale obtenue par l'application de la transformation de repère sont:

$$D_\alpha(SLJ, S_0L_0J_0) = (-1)^{J+1+S_0+L_0} \left\{ \begin{array}{ccc} J & 1 & J_0 \\ L_0 & S & L \end{array} \right\} [(2J+1)(2J_0+1)]^{1/2} D_\alpha(SL, S_0L_0). \quad (3.47)$$

Ceci permet de faire des calculs de sections efficace de photoionisation à partir des différents niveaux $L_0S_0J_0$ avec un seul calcul en couplage LS pour l'état initial L_0S_0 . Cette méthode sera utilisée dans l'étude des niveaux autoionisants $6p_{n\ell}$ du baryum (voir chapitre 5).

Partie III

RÉSULTATS

the 1990s, the number of people in the UK who are employed in the public sector has increased from 1.5 million to 2.5 million. The public sector has become a major employer in the UK, and this has implications for the way in which the public sector is managed and the way in which it is funded.

The public sector is a complex organisation, and it is difficult to understand how it works. This paper will explore the ways in which the public sector is managed and funded, and will discuss the implications of these arrangements for the way in which the public sector is run.

The public sector is a complex organisation, and it is difficult to understand how it works. This paper will explore the ways in which the public sector is managed and funded, and will discuss the implications of these arrangements for the way in which the public sector is run.

The public sector is a complex organisation, and it is difficult to understand how it works. This paper will explore the ways in which the public sector is managed and funded, and will discuss the implications of these arrangements for the way in which the public sector is run.

The public sector is a complex organisation, and it is difficult to understand how it works. This paper will explore the ways in which the public sector is managed and funded, and will discuss the implications of these arrangements for the way in which the public sector is run.

The public sector is a complex organisation, and it is difficult to understand how it works. This paper will explore the ways in which the public sector is managed and funded, and will discuss the implications of these arrangements for the way in which the public sector is run.

The public sector is a complex organisation, and it is difficult to understand how it works. This paper will explore the ways in which the public sector is managed and funded, and will discuss the implications of these arrangements for the way in which the public sector is run.

The public sector is a complex organisation, and it is difficult to understand how it works. This paper will explore the ways in which the public sector is managed and funded, and will discuss the implications of these arrangements for the way in which the public sector is run.

The public sector is a complex organisation, and it is difficult to understand how it works. This paper will explore the ways in which the public sector is managed and funded, and will discuss the implications of these arrangements for the way in which the public sector is run.

Chapitre 4

LES SPECTRES PAIRS DU CALCIUM

4.1 Introduction

Les premiers spectres du calcium observés expérimentalement et étudiés théoriquement ont été les spectres impairs de moment cinétique total $J = 1$. Les spectres $J = 1$ impairs liés et autoionisants sont facilement observables en photoabsorption à partir de l'état fondamental $4s^2 \ ^1S_0$ [115]. Ces spectres ont notamment été étudiés par Greene et Kim [109,116,117] par l'approche combinant la méthode directe de la matrice R en couplage LS et la MQDT. Ces études ont montré que les effets de spin-orbite sont très bien décrits par la transformation de repère (jj/LS).

Les spectres pairs incluent des configurations doublement excitées d'états à paire d'électrons équivalents ($3d^2, 4p^2 \dots$) qui doivent être fortement corrélés. L'une des premières discussions incluant ces configurations a été faite dès 1933 par Bacher [118] sur un autre alcalino-terreux, le magnésium. Cette étude concernait l'inversion des niveaux 1D_2 et 3D_2 de la configuration $3s3d$ du magnésium. Bacher a notamment montré que ce phénomène peut être expliqué par une interaction de configuration entre les niveaux $3s3d$ et le niveau doublement excité $3p^2 \ ^1D_2$. Ce dernier repousse le niveau $3s3d \ ^1D_2$ vers les basses énergies et cause l'inversion singulet-triplet.

Contrairement aux alcalino-terreux légers (béryllium et magnésium), dans le calcium, la première couche vide succédant à la couche de valence est une couche d. Cette propriété confère au spectre du calcium certaines propriétés particulières absentes dans ceux des alcalino-terreux légers. Parmi tous les alcalino-terreux, le calcium est le plus léger à avoir cette propriété. Pour cette raison, il est considéré comme le plus léger des alcalino-terreux lourds.

Par la suite, Lu (1974) [119] a réalisé une étude qualitative des effets des configurations np^2 sur les positions des niveaux des séries discrètes des alcalino-terreux. Cette étude se basait sur la MQDT empirique. En utilisant la technique graphique de Lu et Fano, Lu a illustré l'évolution des effets des configurations np^2 en allant des alcalino-terreux les plus légers (béryllium $n = 2$, magnésium $n = 3$) vers les plus lourds (calcium $n = 4$, strontium $n = 5$ et baryum $n = 6$). L'un des résultats qui ressort de cette étude graphique est l'existence, dans les alcalino-terreux lourds, de configurations doublement excitées qui perturbent notablement leurs spectres discrets comme c'est le cas dans les alcalino-terreux légers. Ces niveaux ont été appelés np^2 par analogie avec les alcalino-terreux légers. Cependant, l'existence de la couche vide $(n - 1)d$ juste après la couche de valence ns^2 implique l'existence de la configuration $(n - 1)d^2$ qui risque d'être très corrélée à la configuration np^2 . L'identification des perturbateurs profonds (np^2 ou $(n - 1)d^2$) est donc plus compliquée dans les alcalino-terreux lourds. Lu a notamment signalé que ce problème nécessite sûrement une étude plus élaborée.

En 1976-77, Armstrong et coll. ont enregistré des spectres de séries de Rydberg $4snl$ $J = 0$ et 2 du calcium [120]. Ces séries ont été analysées empiriquement dans le cadre de la théorie du défaut quantique à plusieurs voies [21]. Cette étude a mis en évidence la perturbation de la série $4sns$ 1S_0 par un niveau doublement excité attribué par les auteurs à la configuration $4p^2$. La série $4snd$ 1D_2 est elle aussi fortement perturbée par un niveau doublement excité également attribué à la même configuration $4p^2$. Cependant, Armstrong et coll. ont souligné que ces perturbateurs 1 peuvent aussi être les niveaux $3d^2$ 1S_0 et 1D_2 . Chacun des deux choix ($4p^2$ ou $3d^2$) est compatible avec le modèle empirique ce qui entraîne

¹Malgré la forte interaction entre les séries de Rydberg et les niveaux doublement excités, nous continuerons à appeler ces derniers des niveaux perturbateurs pour des raisons de commodité.

une ambiguïté sur l'identification des perturbateurs.

D'autres études théoriques basées sur des calculs d'interaction de configuration [121, 122] ou des calculs variationnels [123,124,31,32,33] ont démontré la difficulté de bien décrire la perturbation d'une série de Rydberg par un niveau doublement excité isolé. En particulier, il existe un désaccord entre les différentes études quant à l'identification des perturbateurs. Toutes ces études ont montré que ces perturbateurs ont des poids comparables sur les configurations $4p^2$ et $3d^2$ et certaines ont souligné l'inadéquation de la désignation $4p^2$ [121].

Pour chaque symétrie paire 1S et 1D , on s'attend à la présence de deux niveaux doublement excités correspondant aux configurations $3d^2$ et $4p^2$. Avant la réalisation de notre étude, seuls deux niveaux avaient été observés. Ces niveaux qui perturbent les séries de Rydberg seront notés P_0 (spectre $J = 0$) et P_2 (spectre $J = 2$). Les niveaux doublement excités nl^2 non observés seront notés P'_0 et P'_2 .

L'identification des perturbateurs P_0 et P_2 , ainsi que l'obtention d'informations théoriques sur les niveaux doublement excités P'_0 et P'_2 , sans doute autoionisants ont été les principales motivations de l'étude des spectres pairs du calcium que nous avons réalisée [125] (voir annexe). L'étude des états doublement excités $3d^2$ ou $4p^2$ autoionisants avait comme corollaire l'étude des séries de Rydberg autoionisantes $3dnl$. Ces séries étaient presque inconnues expérimentalement, sauf quelques niveaux bas. Il était opportun d'en prédire les principales propriétés.

Des études précédentes avec la méthode de matrice R directe sur les spectres pairs du baryum et du strontium, ont montré que cette méthode permet d'identifier les perturbateurs isolés nl^2 . De plus, l'étude sur le strontium a montré que le spectre autoionisant sous le seuil $4d$ est complexe à cause de la présence de perturbateurs $5p^2$ et $5pnp$. Une complexité analogue est attendue dans le spectre autoionisant du calcium sous le seuil $3d$. C'est donc en utilisant la même méthode de matrice R directe que nous avons étudié les spectres $J = 0$ et $J = 2$ du calcium. Cette étude porte sur les spectres discrets et les spectres autoionisants sous le seuil $3d$. Parmi toutes les symétries paires, nous nous sommes intéressés à celles faisant intervenir simultanément des niveaux $3d^2$ et $4p^2$ et des séries de Rydberg $4snl$, c'est à dire celles avec $J = 0$ et 2 .

Des travaux sur les spectres autoionisants des symétries paires $J = 1$ et 3 sont en cours. Ils seront présentés brièvement dans la section 4.7.

Après la publication de notre travail [125], Le groupe de A Bolovinos [126] à Ioannina (Grèce) a réalisé une expérience pour observer les niveaux pairs autoionisants $3dnl$ $J = 0, 2$ du calcium dont nous avons prédit les positions. Les résultats expérimentaux concernent non seulement les spectres $J = 0$ et $J = 2$, mais aussi ceux correspondant à $J = 1$ et $J = 3$. Les résultats expérimentaux obtenus pour les spectres $J = 0$ et $J = 2$ seront discutés et comparés aux prédictions théoriques dans la section 4.6 Des travaux théoriques ont été abordés pour interpréter les données expérimentales portant sur les spectres $J = 1$ et $J = 3$. Ils seront présentés brièvement dans la section 4.6.

Il faut noter que les sections 4.2 à 4.6 ci-dessous, ne concernent que les spectres $J = 0$ et $J = 2$. Les résultats publiés sont présentés dans l'article, ainsi dans ces sections nous donnerons plutôt des détails sur les approches théoriques utilisées cherchant à faire ressortir les résultats les plus importants.

4.2 Calcul de matrice R

Le calcium est un atome assez léger pour qu'on puisse décrire ses effets de spin-orbite avec la transformation de repère (jj/LS). En continuité avec les travaux de Greene et Kim [109,116,117], dans toute cette étude, les termes de spin-orbite sont complètement négligés dans le volume de réaction. On utilise la méthode de la matrice R en couplage LS suivie de l'utilisation de la transformation de repère (jj/LS).

Le potentiel décrivant globalement l'interaction de chaque électron de valence avec le coeur ionique Ca^{++} est un potentiel paramétrique de Klapish dépendant de l de la forme (3.10). Les paramètres $\alpha'_1, \alpha'_2, \alpha'_3$ et le rayon de coupure r'_c sont donnés dans la table 1 de l'article. Pour α_d , nous avons pris la valeur de la polarisabilité expérimentale de l'ion Ca^{++} ($\alpha_d = 3,5$ u.a.). Les paramètres $\alpha'_1, \alpha'_2, \alpha'_3$ et r'_c ont été optimisés sur les énergies expérimentales connues les plus récentes de l'ion Ca^+ [127]. Le figure 4.1 montre le potentiel $V^l(r)$ plus le terme centrifuge pour $l = 0, 1, 2$ ainsi que les potentiels hydrogénéoïdes correspondants.

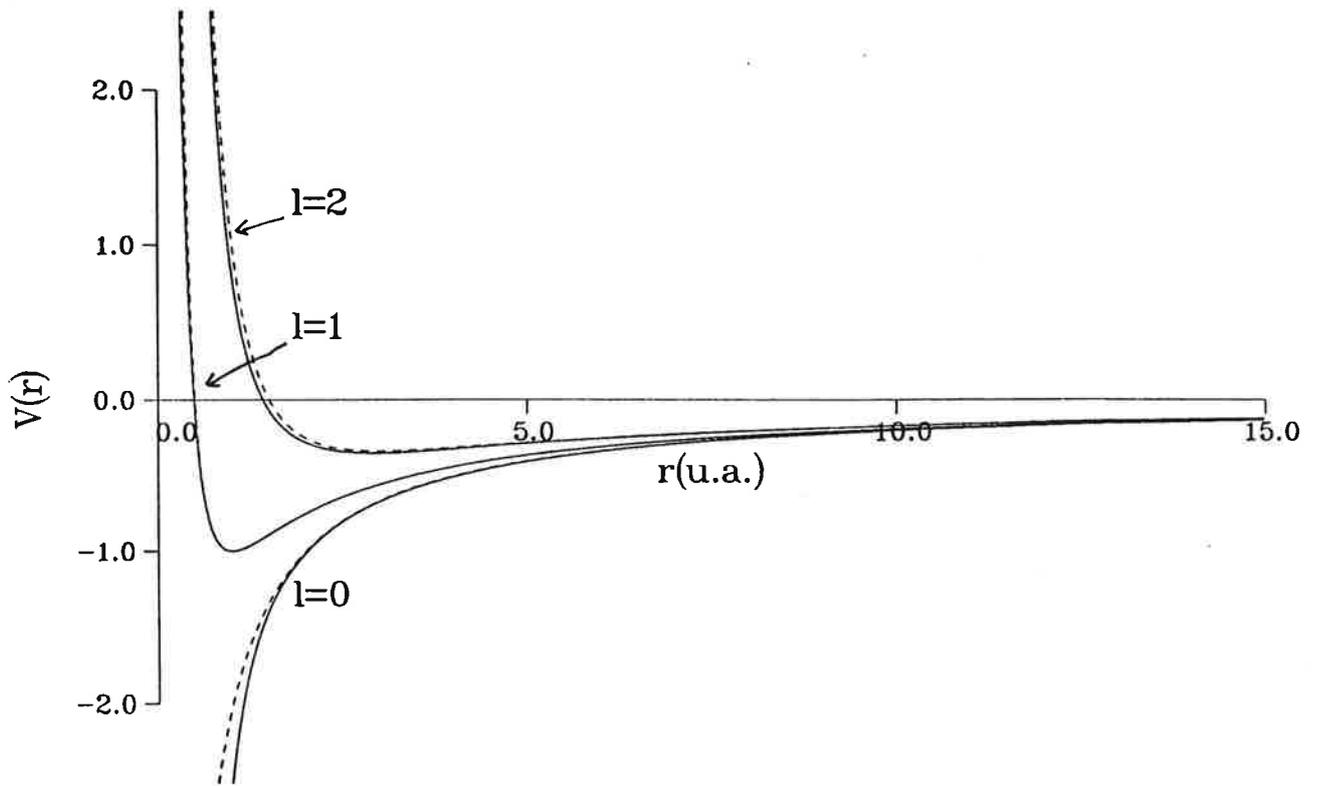


Figure 4.1: $V_l^{eff}(r)$ pour $l = 0, 1, 2$

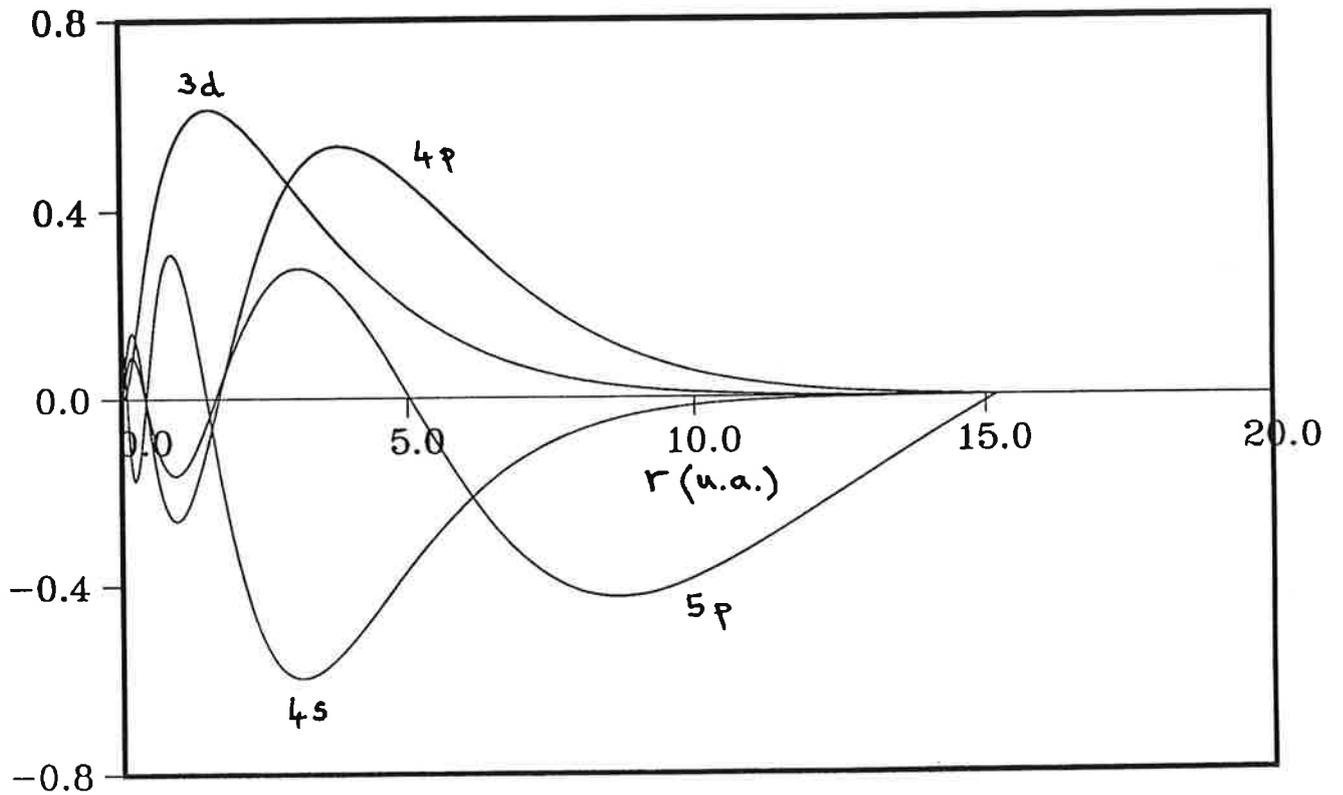


Figure 4.2: Orbitales monoélectroniques 4s, 3d, 4p et 5p

Les énergies données dans la suite en unités atomiques (u.a.) sont calculées par rapport au seuil d'ionisation double.

Sur cette figure on voit bien que les seules différences entre le potentiel paramétrique et le potentiel hydrogénoïde apparaissent à de très petites distances ($r < 5$ u.a.).

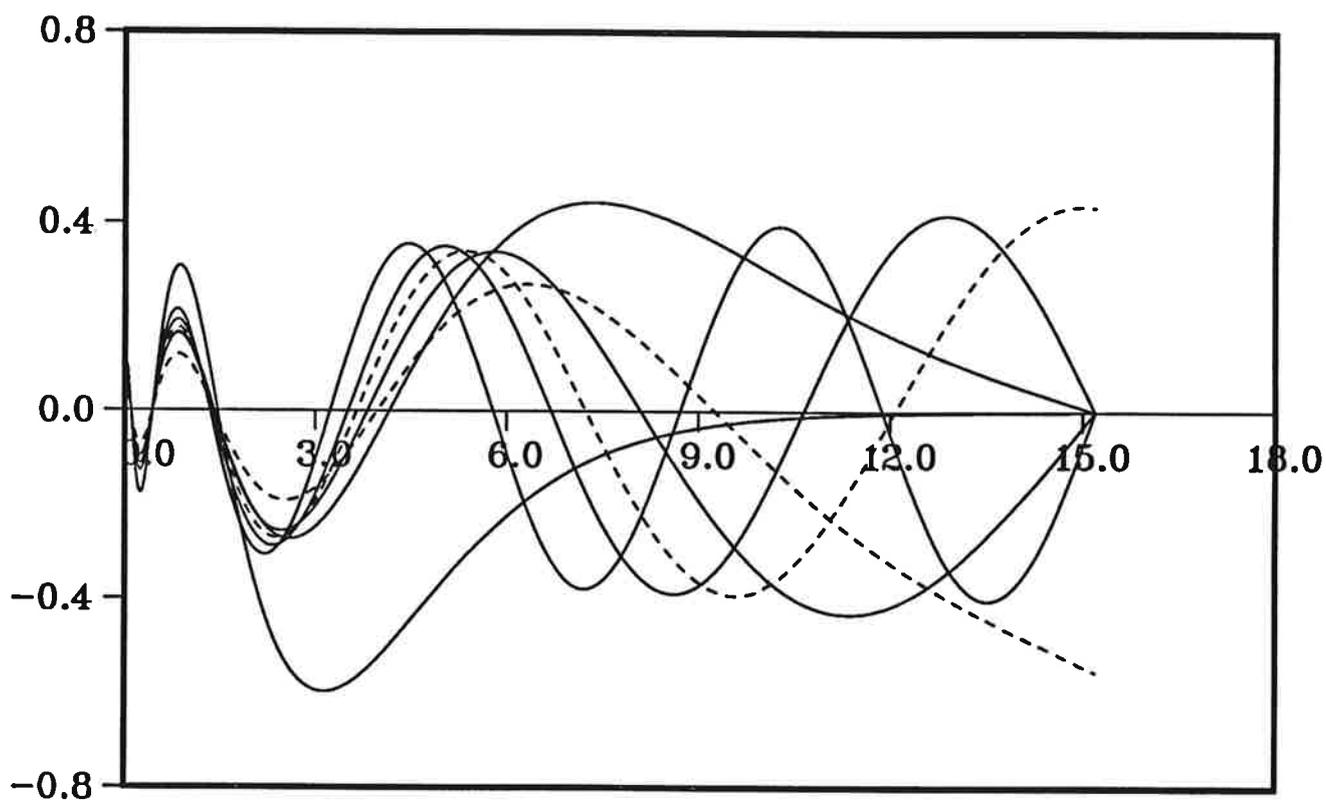
L'une des raisons qui nous a poussé à utiliser un potentiel aussi sophistiqué est la grande sensibilité de l'orbitale 3d. En effet comme l'a souligné Weiss [128], quand on passe de l'atome de potassium à l'ion Ca^+ , l'orbitale 3d subit un "effondrement", son maximum se déplaçant de 8,3 u.a. à 1,5 u.a.. Une description précise de l'orbitale 3d et donc de l'énergie de l'ion Ca^+ associée à cette orbitale est primordiale pour la qualité des résultats finals.

Comme il s'agit d'étudier les spectres jusqu'au seuil 3d, le volume de réaction r_0 a été choisi tel que l'orbitale 3d soit complètement contenue dans l'intervalle $[0, r_0]$. La prise en compte de la configuration $4p^2$ nécessite que l'orbitale 4p soit bien décrite dans le même intervalle $[0, r_0]$. Voulant également calculer des spectres de photoionisation à partir des états $4s4p$ et $4s5p$, propices à l'excitation des séries paires, il fallait que l'orbitale 5p soit aussi bien représentée dans le même intervalle. La figure 4.2 illustre les fonctions radiales monoélectroniques 4s, 3d, 4p et 5p utilisées dans les calculs. Elle figure montre que le rayon $r_0 = 15$ u.a. est suffisant pour contenir les orbitales 4s, 3d et 4p. En revanche, l'orbitale 5p n'est pas bien décrite dans 15 u.a.. Les calculs complémentaires présentés dans la section 4.7, ont utilisé un volume de réaction de rayon $r_0 = 25$ u.a..

Les symétries LS pouvant conduire à des niveaux de moment cinétique total $J = 0$ où 2 sont 1S , 3P , 1D , 3D et 3F . La table 4.1 contient pour chacune de ces symétries les voies ouvertes et faiblement fermées introduites dans les calculs, ainsi que la taille des bases utilisées. Pour simplifier le calcul, nous avons traité les voies $3dng$ comme des voies très fermées. Elles sont prises en compte dans le calcul variationnel de matrice R , mais ignorées dans le traitement MQDT. Ceci suppose que les voies $3dng$ sont très peu couplées aux voies $3dns$ et $3dnd$ explicitement introduites dans les calculs MQDT (voir table 4.1). Chaque voie ouverte ou faiblement fermée est décrite par huit fonctions fermées y_k^c et trois fonctions ouvertes y_k^o . La figure 4.3 montre quelques fonctions monoélectroniques ouvertes $u_{n,s}^o$ et fermées $u_{n,s}^c$ entrant dans la description des séries $4sns$ et $3dns$.

Symétrie	voies			taille
1S	4sns	3dnd	4pnp	226
3P	3dnd	4pnp		188
1D	4snd	3dns	3dnd 4pnp	412
3D	4snd	3dns	3dnd 4pnp	371
3F	3dnd			316

Tableau 4.1: Voies ouvertes et faiblement fermées

Figure 4.3: Fonctions $u_{nl}^o(r)$ et $u_{nl}^c(r)$ pour $l = 0$

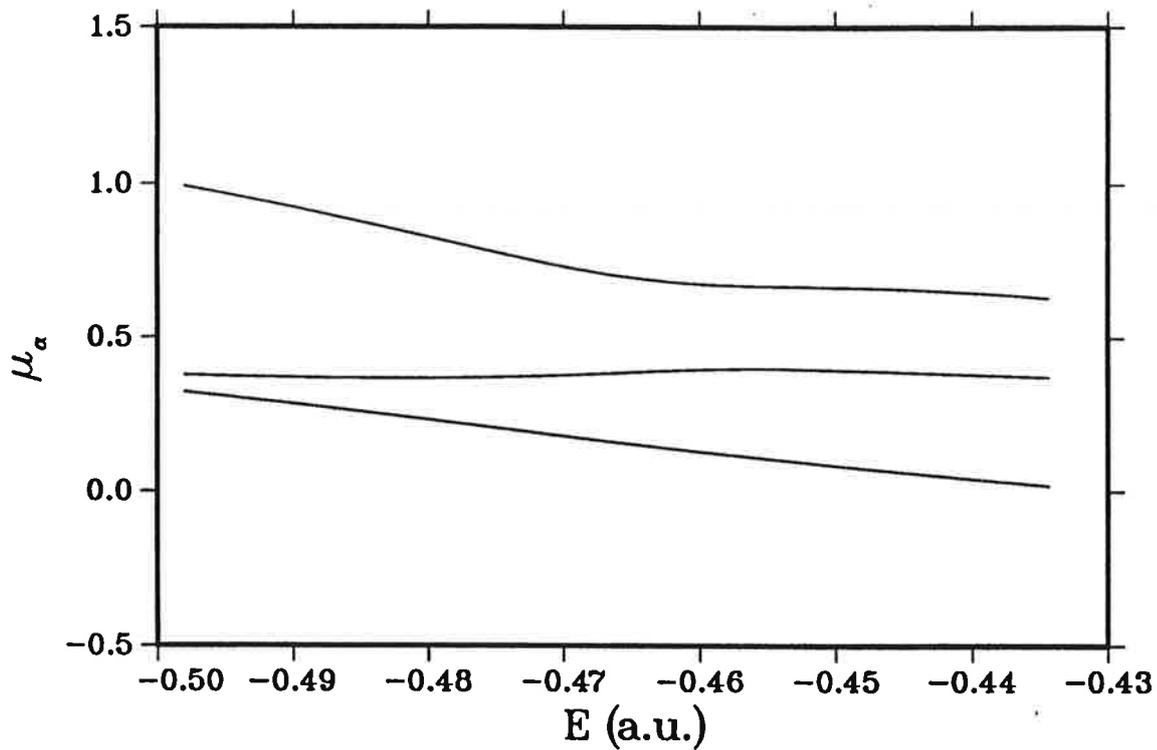
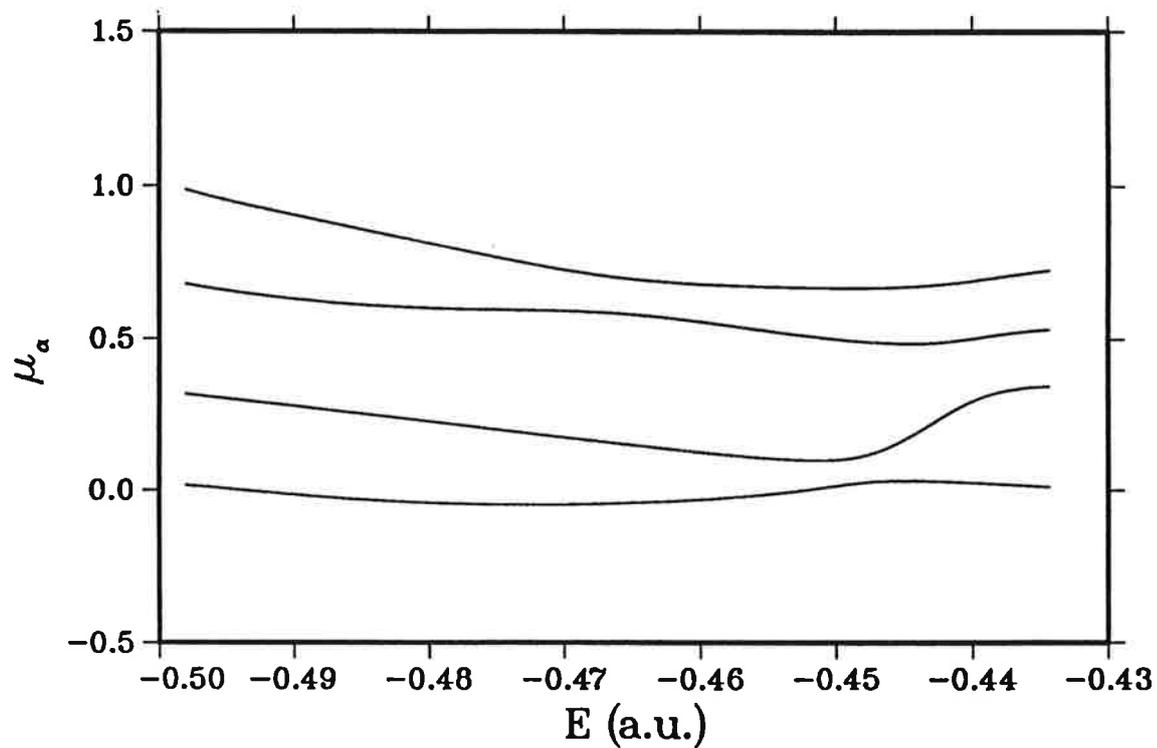
Pour tenir compte des effets de corrélation et de relaxation à courte portée, nous avons inclus dans chaque base un grand nombre des fonctions décrivant les voies très fermées. Par exemple, la table 4.2 détaille la composition de la base pour la symétrie 1S . Pour chaque bloc angulaire ll ($l \leq 6$), une trentaine de fonctions sont introduites. Les fonctions nl^2 sont bien représentées (53 sur 226 soit à peu près le quart des fonctions de la base). Sur cette table les fonctions décrivant les voies ouvertes ou “faiblement” fermées sont mises en évidence avec des caractères gras.

ss	pp	dd	ff	gg	hh	ii
4s(4-11)s	4p(4-11)p	3d(3-10)d	4f(4-11)f	5g(5-12)g	6h(6-13)h	7i(7-12)i
5s(5-11)s	5p(5-11)p	4d(4-10)d	5f(5-11)f	6g(6-12)g	7h(7-13)h	8i(8-12)i
6s(6-9)s	6p(6-9)p	5d(5-8)d	6f(6-9)f	7g(7-10)g	8h(8-11)h	9i(9-12)i
7s(7-10)s	7p(7-10)p	6d(6-9)d	7f(7-10)f	8g(8-11)g	9h(9-12)h	10i(10-12)i
8s(8-11)s	8p(8-11)p	7d(7-10)d	8f(8-11)f	9g(9-12)g	10h(10-13)h	11i ²
9s(9-11)s	9p(9-11)p	8d(8-10)d	9f(9-11)f	10g(10-12)g	11h(11-13)h	
10s(10,11)s	10p(10,11)p	9d(9,10)d	10f(10,11)f	11g(11,12)g	12h(12,13)h	
11s ²	11p ²	10d ²	11f ²	12g ²	12h ²	

Tableau 4.2: Fonctions de la base de la symétrie paire 1S

Sur une grille d'énergie couvrant l'intervalle entre les premiers états excités et le seuil 3d, on calcule pour chaque symétrie LS , les solutions Ψ_β et b_β du système aux valeurs propres généralisé 1.94, puis une matrice de réaction à courte portée $K^{LS}(E)$. La diagonalisation de $K^{LS}(E)$ donne les défauts quantiques propres $\mu_\alpha(E)$. Les figures 4.4 et 4.5 montre la variation de μ_α en fonction de l'énergie pour les symétries 1S et 1D . Cette figure montre des courbes lisses, les défauts quantiques propres μ_α variant faiblement avec l'énergie.

A partir des matrices de réaction K^{LS} , deux calculs MQDT sont réalisés. Un premier calcul utilise directement les matrices K^{LS} , négligeant complètement les effets de structure fine. Dans le deuxième calcul, la transformation de repère (jj/LS) est utilisée pour construire une matrice de réaction totale K^{jj} et inclure les effets de spin-orbite. Les matrices K^{LS} ou K^{jj} décrivent les mélanges de voies. Pour le calcul des moments dipolaires propres D_α et des sections efficaces de photoionisation à partir des niveaux profonds 4s4p

Figure 4.4: $\mu_\alpha(E)$ pour la symétrie $1S$ Figure 4.5: $\mu_\alpha(E)$ pour la symétrie $1D$

1P_1 , $4s4p\ ^3P_1$ et $4s5p\ ^1P_1$, les fonctions d'onde des niveaux initiaux sont obtenues par la diagonalisation de l'hamiltonien dans le volume de réaction. Pour la détermination des positions des niveaux autoionisants, des matrices K_{eff} réduites aux voies faiblement fermées sont obtenues à partir des matrices K^{LS} ou K^{jj} (voir section 4.6).

Par rapport au seuil $3d$, la limite ($\nu = l$) pour la série $3dn$ ($l=2$), intervenant dans toutes les symétries, correspond à l'énergie $E = -0,4989$ u.a., alors que le niveau le plus bas de la série $4snd$ observé expérimentalement a une énergie $-0,5613$ u.a..

Le calcul des paramètres MQDT est effectué en deux parties. Sur l'intervalle d'énergie allant de $-0,498$ u.a. à $-0,434$ u.a. ($\nu > l$), les fonctions de Coulomb f et g sont réelles. Elles sont utilisées pour calculer les matrices de réaction à courte portée K . En revanche, pour ($\nu < l$), et sur une grille allant de $0,57$ u.a. à $-0,47$ u.a., on calcule des matrices de réaction K^0 en utilisant les fonctions de Coulomb f^0 et g^0 . Le système aux valeurs propres généralisé est résolu en utilisant la procédure décrite dans la section 2.5.4.

4.3 Identification des perturbateurs

L'un des points forts de l'approche théorique que nous avons utilisée est la possibilité d'obtenir des informations précises sur l'identification des perturbateurs, et ceci en utilisant des techniques que nous allons détailler dans cette section.

Pour visualiser les perturbations du spectre $J = 0$, on trace le graphe de Lu-Fano correspondant. Deux techniques graphiques, basées sur l'utilisation des graphes de Lu-Fano ont été utilisées pour identifier les membres profonds des séries de Rydberg convergeant vers les seuils $4p_j$ et situés sous le seuil $3d_j$. Nous illustrons ceci sur l'exemple du spectre $J = 0$.

Le spectre discret $J = 0$ est essentiellement formé de la série $4sns\ ^1S_0$. Cette série est perturbée par un niveau doublement excité que nous notons P_0 . Deux autres niveaux doublement excités appartenant à la symétrie 3P_0 sont liés. Ils appartiennent aux configurations $3d^2$ et $4p^2$. Après l'obtention des deux matrices de réaction à courte portée K^{1s} et K^{3P} , la matrice de réaction $K^{J=0}$ est calculée en utilisant la transformation angulaire (jj/LS).

La première méthode utilise le graphe de Lu-Fano présentant la variation du nombre quantique effectif ν_{4s} (sous le seuil 4s) ou du déphasage propre dans la voie 4s (au-dessus du seuil 4s) en fonction de $\nu_{3d_{3/2}}$. La courbe théorique obtenue à partir de $K^{J=0}$ est présentée sur la figure 4.6. Chacune des branches verticales, correspondant à une variation rapide de ν_{4s} , est associée à un niveau doublement excité d'une série de Rydberg convergeant vers les seuils $3d_j$ ou $4p_j$. Sur la figure 4.6, les anticroisements entre les branches 1S et 3P sont très faibles, montrant que les symétries 1S et 3P peuvent être traitées séparément.

Sur la même figure, on voit que le calcul (courbe pleine) reproduit très bien le spectre discret expérimental (points). La série $4sns \ ^1S_0$ est peu perturbée par les niveaux $3d^2$ et $4p^2 \ ^3P_0$, alors que la série $4sns \ ^3P_0$ est fortement perturbée par le niveau P_0 qui se situe entre les membres $n = 6$ et $n = 7$ de la série.

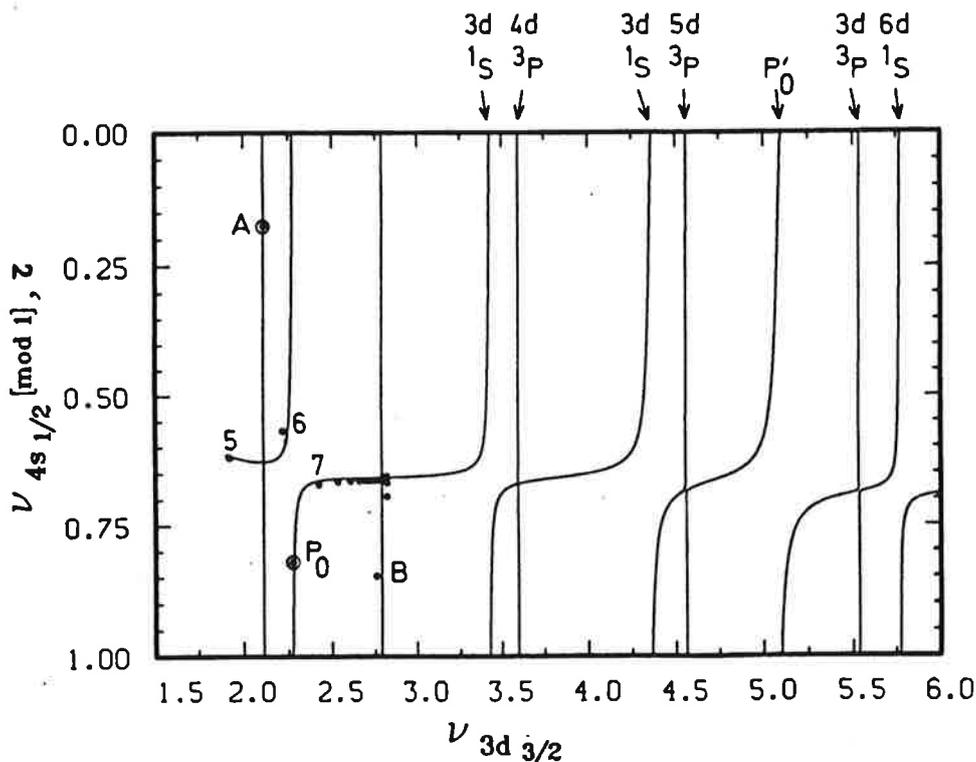


Figure 4.6: Graphe de Lu-Fano du spectre $J = 0$ en couplage jj

Au-dessus du seuil 4s, chaque branche verticale correspond à un niveau doublement excité. On observe un ensemble périodique de doublets correspondant aux niveaux $3dnd \ ^1S_0$ et 3P_0 . Autour de $\nu_{3d_{3/2}} \simeq 5$ il y a une branche qui se distingue clairement des doublets.

Elle correspond donc au niveau P'_0 .

La deuxième technique utilise les graphes de Lu-Fano obtenus à partir des matrices de réaction effectives K_{eff}^{1S} et K_{eff}^{3P} obtenues dans deux calculs indépendants en couplage LS . Le graphe de Lu-Fano de la figure 4.7 donne la variation de ν_{3d} en fonction de ν_{4p} , où ν_{3d} et ν_{4p} sont les nombres quantiques effectifs relatifs aux seuils 3d et 4p moyens. Ici, toute variation brusque de ν_{3d} correspond à un perturbateur 4pnp.

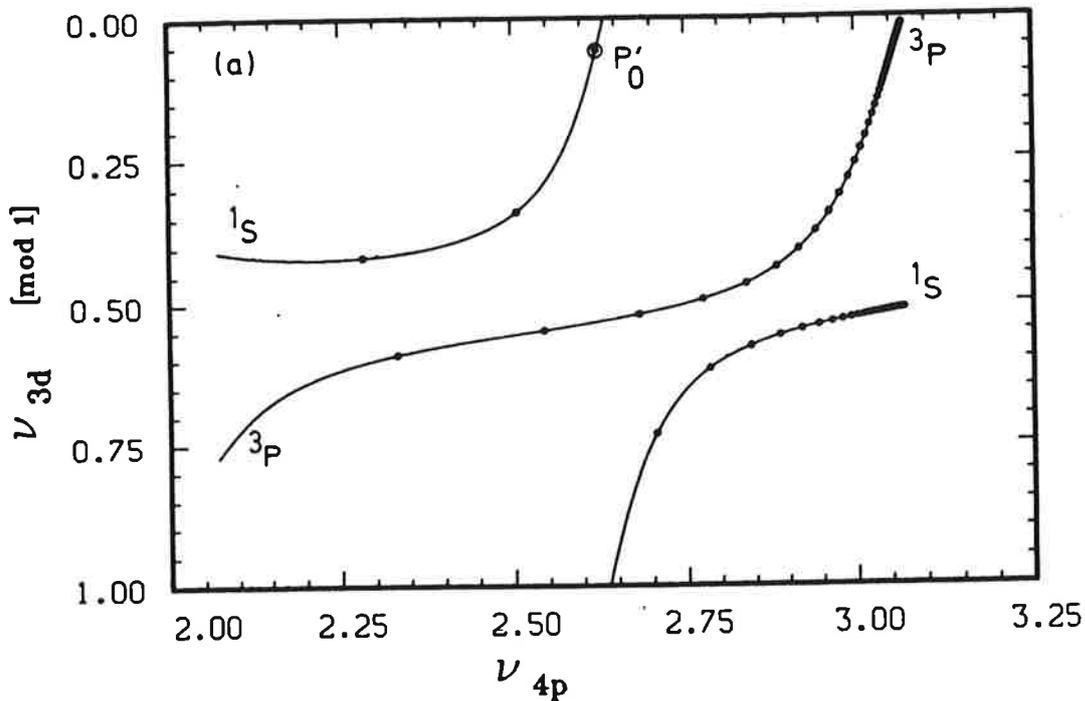


Figure 4.7: Graphe de Lu-Fano du spectre $J = 0$ en couplage LS

Le graphe de Lu-Fano ainsi obtenu montre clairement une forte perturbation de la série 3dnd 1S autour de $\nu_{4p} \simeq 2,64$, due au perturbateur P'_0 . La série 3dnd 3P présente des variations importantes près du seuil 3d indiquant l'existence d'un perturbateur identifié comme étant le niveau 4p5p 3P .

La même technique a été utilisée pour identifier les perturbateurs 4pnp des séries 3dnd et 3dns appartenant aux symétries 1D et 3D (voir article). Entre les seuils 4s et 3d le spectre $J = 2$ est formé de six séries de Rydberg: deux séries 3dns et quatre séries 3dnd. On peut s'attendre à la présence de quelques niveaux profonds des trois séries 4pnp. La figure 2(b) de l'article montre que les quatre séries de Rydberg 3dnl ($l \equiv s, d$) sont peu

perturbées sauf localement en deux endroits. Juste au-dessus du seuil $4s$ la série $3dnd$ 1D est perturbée par le niveau P'_2 . Plus haut en énergie, les deux séries $3dns$ et $3dnd$ 3D présentent une perturbation importante. Le seul candidat possible est le niveau $4p5p$ 3D .

Des informations plus quantitatives ont été obtenues concernant les fonctions d'onde des niveaux doublement excités. Ainsi, pour analyser la composition des fonctions d'onde du perturbateur discret P_0 , nous avons utilisé deux méthodes. La première se base sur l'analyse des vecteurs propres résultant de la diagonalisation de la partie fermée H^c de l'hamiltonien dans le volume de réaction. Cette méthode est physiquement justifiée parce que le niveau P_0 est assez profond pour être bien décrit dans le volume de réaction. La deuxième méthode se base sur l'analyse des poids Z_i^2 (voir chapitre 2) de chaque voie i dans la fonction d'onde d'un niveau donné, calculés lors du traitement MQDT à partir de la matrice effective K_{eff}^1 . Les deux calculs sont en accord total et donnent la composition suivante: 39% de caractère pp et 54% de caractère dd. Avec un mélange aussi important, toute désignation en termes de modèle à électrons indépendants est très mal adaptée. On conserve néanmoins une telle désignation.

Le dernier exemple détaillé ici concerne l'identification du perturbateur P'_2 . L'étude empirique d'Armstrong et coll. [21] prédisait que ce niveau serait situé juste au-dessus du seuil d'ionisation. En effet, il perturbe fortement tous les membres très excités de la série de Rydberg $4snd$ 1D_2 . Par ailleurs Armstrong et coll. ont attribué à P'_2 un caractère dominant d^2 . Pour vérifier ce résultat, nous avons tracé pour chaque niveau discret situé au-dessus du niveau P_2 , les poids $Z_i^2 \nu_{4s}^3$, normalisés par unité d'énergie, sur chacune des voies $3dnd$ et $4pnp$. La figure 4.9 illustre ces contributions. On peut voir que aussi bien le caractère pp que le caractère dd sont importants au seuil d'ionisation indiquant la présence de P'_2 près du seuil. Cependant, nos calculs donnent une contribution pp plus importante et il nous paraît plus judicieux de donner la désignation $4p^2$ à P'_2 .

La table 4 de l'article regroupe les valeurs des pourcentages pp et dd que nous avons obtenus pour les niveaux P_0 et P'_0 , par diverses méthodes. Ces valeurs sont aussi comparées à celles obtenues par d'autres auteurs.

En conclusion à cette section, le calcul met en évidence un fort mélange p^2 - d^2 , prouvant que toute désignation dans le cadre du modèle à électrons indépendants n'est pas du tout

adaptée pour les états nl^2 . Si on conserve cette désignation, nous sommes amenés à proposer le dénomination $3d^2$ pour P_0 et P_2 et $4p^2$ pour P'_0 et P'_2 . Ces désignations sont inversées par rapport à celles de C Moore [129]. Les études précédentes sur le strontium avait abouti à la même conclusion [1].

4.4 Séries discrètes

L'analyse du spectre discret $J = 0$ a déjà été présentée dans la section précédente. Le spectre discret $J = 2$ est illustré dans la figure 4.8 sous la forme d'un graphe de Lu-Fano.

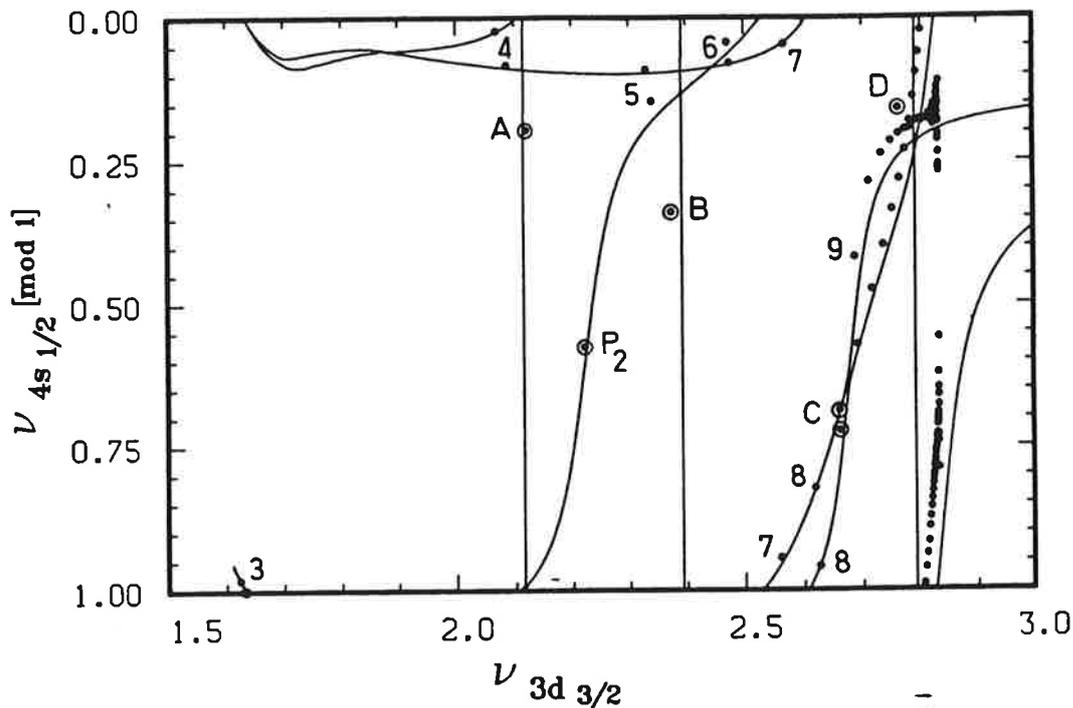


Figure 4.8: Graphe de Lu-Fano du spectre discret $J = 2$

On y voit les deux séries de Rydberg $4snd \ ^1D_2$ et $\ ^3D_2$ et quelques niveaux doublement excités liés, autres que P_2 , et notés A, B, C et D, qui les perturbent. Les anticroisements entre les courbes sont très faibles, ce qui prouve que les deux séries de Rydberg interagissent très peu. On aurait pu traiter séparément les deux symétries paires $\ ^1D$ et $\ ^3D$, en couplage LS . Les trois branches verticales correspondent aux niveaux notés A ($4p^2 \ ^3P_2$), B ($3d^2 \ ^3F_2$) et D ($3d^2 \ ^3P_2$), indiquant que ces trois niveaux perturbent très peu les séries de Rydberg

4s n d. La série 4s n d 3D_2 présente une perturbation autour de $\nu_{3d_{3/2}} \simeq 2,6$ causée par le niveau doublement excité 3d5s 3D_2 noté C sur le graphe. Ailleurs, elle est assez régulière. En revanche, la série 4s n d 1D_2 est beaucoup plus perturbée à cause de la présence du niveau 3d5s 1D_2 , mais surtout des niveaux P_2 et P'_2 qui appartiennent à la symétrie 1D . Le perturbateur P'_2 est complètement dilué dans les membres très excités de la série 4s n d 1D_2 (voir section précédente).

Malgré ces fortes perturbations, l'accord théorie-expérience est très satisfaisant. Cependant, un désaccord apparaît pour les membres élevés des séries de Rydberg 4s n d et augmente avec n , les niveaux expérimentaux étant plus hauts en énergie que les niveaux théoriques (les points expérimentaux ne sont pas sur la courbe théorique). En fait, ces écarts sont amplifiés sur le graphe de Lu-Fano, vu qu'une erreur δE sur l'énergie, donne une erreur $\delta\nu = \nu^3\delta E$ sur le graphe. Les écarts en énergie sont inférieurs à 1 cm^{-1} , pour $n \geq 15$. Par ailleurs, la difficulté rencontrée par Armstrong et coll. [21] pour reproduire les niveaux profonds 4s3d, à cause des variations importantes en énergie des paramètres MQDT, est résolue.

4.5 Spectres de photoionisation

Pour sonder le domaine d'énergie entre les seuils 4s et 3d, nous avons calculé des spectres de photoionisation à partir de quelques niveaux profonds. Les spectres de photoionisation étant plus familiers aux expérimentateurs que les graphes de Lu-Fano, nous espérons susciter leur intérêt pour ces spectres qui n'étaient pas encore observés. La confirmation de nos résultats ne tarda pas à venir.

Le premier spectre concernait le processus de photoionisation 4s4p $^1P_1 \rightarrow J = 0$. La fonction d'onde du niveau 4s4p 1P_1 a été obtenue par la diagonalisation, dans le volume de réaction, de l'hamiltonien construit sur une base de 190 fonctions de type fermé correspondant à la symétrie 1P_1 impaire. Le spectre de photoionisation calculé entre $50\,000 \text{ cm}^{-1}$ et $62\,500 \text{ cm}^{-1}$ ne présente pas d'excitation significative du niveau P'_0 . Aussi, nous avons calculé la section efficace de photoionisation correspondant au processus 4s5p $^1P_1 \rightarrow J = 0$. La détermination de la fonction d'onde de ce niveau ne nécessite pas

une nouvelle diagonalisation de l'hamiltonien, puisqu'il appartient à la même symétrie que le niveau précédent. Seuls les moments dipolaires sont recalculés. La résonance associée au niveau P'_0 , bien qu'étant de faible amplitude, apparaît dans ce spectre autour de $58\,700\text{ cm}^{-1}$. Cette résonance est située entre les résonances des niveaux $3d5d$ et $3d6d$. Le niveau P'_0 repousse les résonances $3dnd\ ^1S_0$ ($n = 4, 5$) au-dessous des résonances $3dnd\ ^3P_0$ ($n = 4, 5$), mais ne perturbe pratiquement pas la série $3dnd\ ^3P_0$.

Puis, nous nous sommes intéressés à l'excitation des niveaux autoionisants $J = 2$ et avons calculé les spectres de photoionisation partielle à partir des niveaux $4s4p\ ^1P_1$ et $4s4p\ ^3P_1$. Le spectre calculé à partir du niveau $4s4p\ ^1P_1$, jusqu'à $60\,000\text{ cm}^{-1}$ (voir figure 8 de l'article), présente notamment une très large résonance dont le maximum se situe juste au-dessus du seuil $4s$. Ceci nous a amené à prolonger le calcul de la section efficace de photoionisation au-dessous du seuil d'ionisation. Nous avons donc calculé la distribution de force d'oscillateur par unité d'énergie des niveaux discrets $J = 2$ et converti celle-ci en unités de section efficace. La figure 8 de l'article montre bien la continuité des deux grandeurs de part et d'autre du seuil $4s$. La résonance correspond au niveau P'_2 qui affecte la distribution de force d'oscillateur de part et d'autre du seuil $4s$. L'analyse de ce spectre est achevée par l'identification des différentes résonances y figurant (voir article).

Le même spectre est prolongé au delà de $60\,000\text{ cm}^{-1}$ pour voir éventuellement un effet du perturbateur $4p5p\ ^3D_2$. Ce dernier étant un niveau triplet, n'est pas excité dans le spectre de photoionisation à partir du niveau singulet. Nous avons alors calculé un deuxième spectre à partir du niveau $4s4p\ ^3P_1$. Le spectre obtenu présente (voir figure 9 de l'article) une structure large et compliquée autour de $E = 61800\text{ cm}^{-1}$. L'analyse détaillée des compositions des résonances montre que le niveau $4p5p\ ^3D_2$ est bien excité malgré le recouvrement de sa résonance avec les résonances voisines.

Dans les résultats expérimentaux publiés par Bolovinos et coll., seul le niveau P'_0 est rapporté. Sa position et sa largeur sont en accord avec nos prédictions.

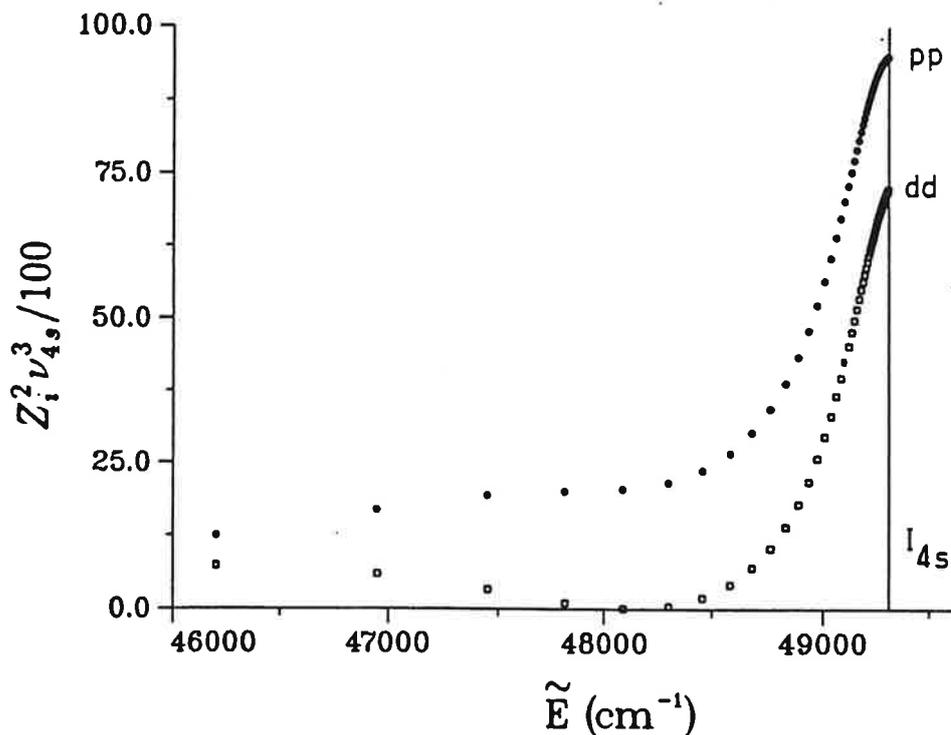


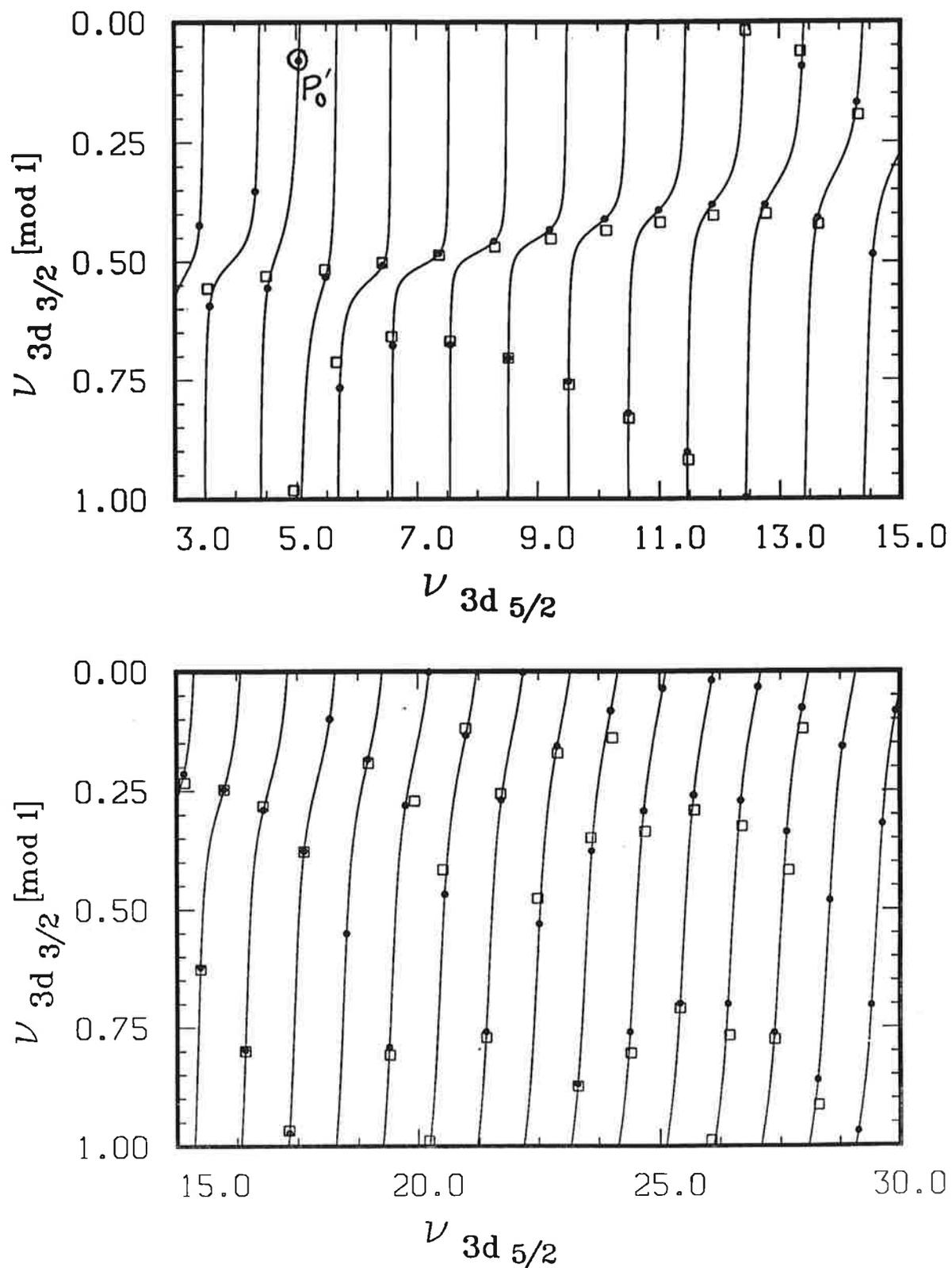
Figure 4.9: Mélange pp-dd

4.6 Positions des niveaux autoionisants

L'étude préliminaire des positions des niveaux autoionisants menée en couplage LS a été suivie d'un traitement plus complet prenant en compte les effets de structure fine qu'il n'est pas possible de négliger près du seuil $3d_{3/2}$. Nous discuterons successivement les résultats obtenus pour les spectres $J = 0$ et $J = 2$ en utilisant les matrices de réaction effectives déduites des matrices $K^{J=0}$ et $K^{J=2}$ en éliminant les voies ouvertes $4s\epsilon l$. Les résultats seront présentés sous la forme de graphes de Lu-Fano. Le choix de $\nu_{3d_{3/2}} \pmod{1}$ et $\nu_{3d_{5/2}}$ pour les abscisses et ordonnées s'impose.

4.6.1 Spectre autoionisant $J = 0$

Les figures 4.10(a) et (b) montrent le graphe de Lu-Fano représentant les niveaux de Rydberg $3dnd$ $J = 0$ jusqu'à $n = 15$ (pour la figure 4.10(a)) et pour $15 \leq n \leq 30$ (figure 4.10(b)). Les points théoriques y sont représentés par des points (\bullet) et les niveaux expérimentaux, observés par Bolovinos et coll., par des carrés.

Figure 4.10: Graphe de Lu-Fano du spectre autoionisant $J = 0$

Les deux figures montrent que l'accord théorie-expérience est excellent. Un léger désaccord concerne le niveau P'_0 , mais la différence entre l'énergie théorique et l'énergie observée est inférieure à la largeur de ce niveau.

La table 4.3 contient nos prédictions pour les positions des niveaux $3dnd$ $J = 0$ ainsi que les positions expérimentales observées. Cette expérience a permis d'observer tous les niveaux prédits dans nos calculs. En particulier, et en total accord avec notre choix, le niveau P'_0 a pu être observé à partir du niveau $4s5p$ 1P_1 .

Bien que la courbe théorique de Lu-Fano 4.10(a) ne présente pas de branches horizontales, les niveaux théoriques et expérimentaux se regroupent en deux séries: une série assez peu perturbée, caractérisée par un $\mu_\alpha \simeq 0,5$, et une autre série très perturbée par le niveau P'_0 . Les niveaux de ces séries sont identifiables en couplage LS . Les premiers appartiennent à la série $3dnd$ 3P et les seconds à la série $3dnd$ 1S .

En revanche, il est pratiquement impossible d'identifier clairement deux séries distinctes, sur la figure 4.10(b). Les niveaux semblent avoir une distribution aléatoire indiquant une forte interaction entre les deux séries $3d_{3/2}nd_{3/2}$ et $3d_{5/2}nd_{5/2}$. De plus, ces niveaux ne sont identifiables ni en couplage LS ni en couplage jj , les poids correspondants à ces deux couplages variant beaucoup d'un niveau au niveau suivant.

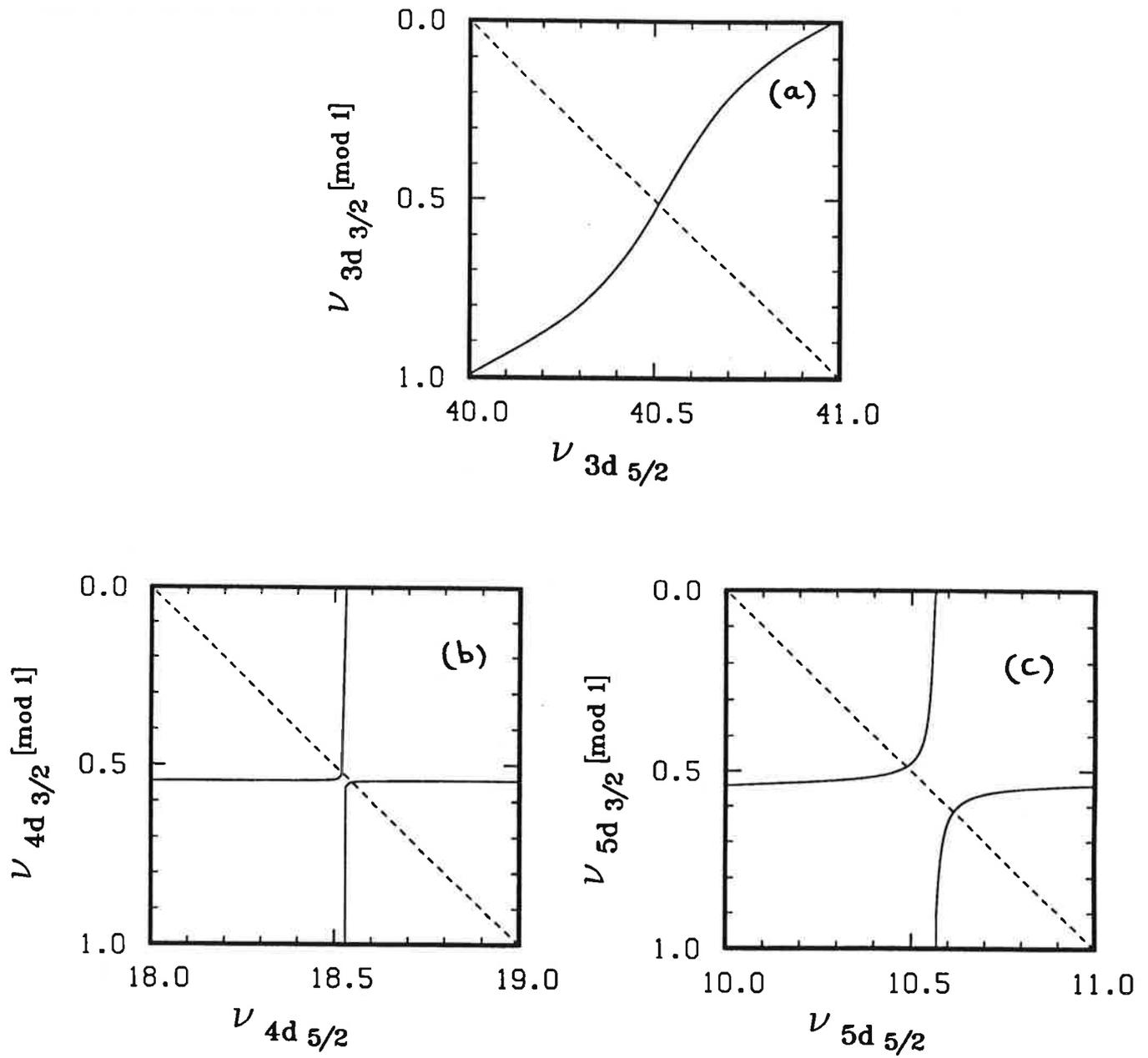
Ce résultat est confirmé par l'analyse d'une petite portion du plan correspondant à la variation de $\nu_{3d_{3/2}}$ d'une unité (entre $\nu_{3d_{3/2}} = 39$ et 40), près du seuil $3d_{3/2}$. La figure 4.11 montre la portion analogue des graphes de Lu-Fano des spectres pairs $J = 0$ du strontium et du baryum. Alors que la figure du strontium correspond à un cas de faible interaction, et celle du baryum à un cas d'interaction moyenne, le calcium présente un maximum de mélange dû à l'action du perturbateur $4p5p$ 3P_0 .

4.6.2 Spectre autoionisant $J = 2$

Les figures 4.12(a), 4.12(b) et 4.12(c) représentent respectivement les portions $3 \leq \nu_{3d_{5/2}} \leq 15$, $15 \leq \nu_{3d_{5/2}} \leq 22$ et $22 \leq \nu_{3d_{5/2}} \leq 29$, du graphe de Lu-Fano du spectre autoionisant $J = 2$, obtenu à partir de la matrice de réaction $K_{eff}^{J=2}$. Les niveaux théoriques y sont représentés par des points (\bullet) et les niveaux observés expérimentalement par des

$E_{th}(\text{cm}^{-1})$	$E_{ex}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta E(\text{cm}^{-1})$	niveau
57155			3d5d 1S_0
57675	57611,1	63,9	3d5d 3P_0
58701	58535	166	4p ² 1S_0
59371	59351,6	19,4	3d6d 3P_0
59657	59594,0	63,0	3d6d 1S_0
60366	60361,4	4,6	3d7d 3P_0
60496	60481,6	14,4	3d7d 1S_0
60996	60998,6	-2,6	3d8d 3P_0
61093	61090,3	2,7	3d8d 1S_0
61422	61426,7	-4,7	3d9d 3P_0
61508	61508,0	0,0	3d9d 1S_0
61723	61728,2	-5,2	3d10d 3P_0
61803	61804,3	-1,3	3d10d 1S_0
61944	61948,5	-4,5	3d11d 3P_0
62019	62020,8	-1,8	3d11d 1S_0
62111	62114,5	-3,5	3d12d 3P_0
62182	62183,7	1,7	3d12d 1S_0
62240	62242,9	-2,9	3d13d 3P_0
62306	62308,7	-2,7	3d13d 1S_0
62343	62345,0	-2	3d14d 3P_0
62403	62405,4	2,4	3d14d 1S_0
62427	62428,5	-1,5	3d15d 3P_0
62483	62480,8	2,2	3d15d 1S_0

Tableau 4.3: Positions des résonances du spectre autoionisant $J = 0$

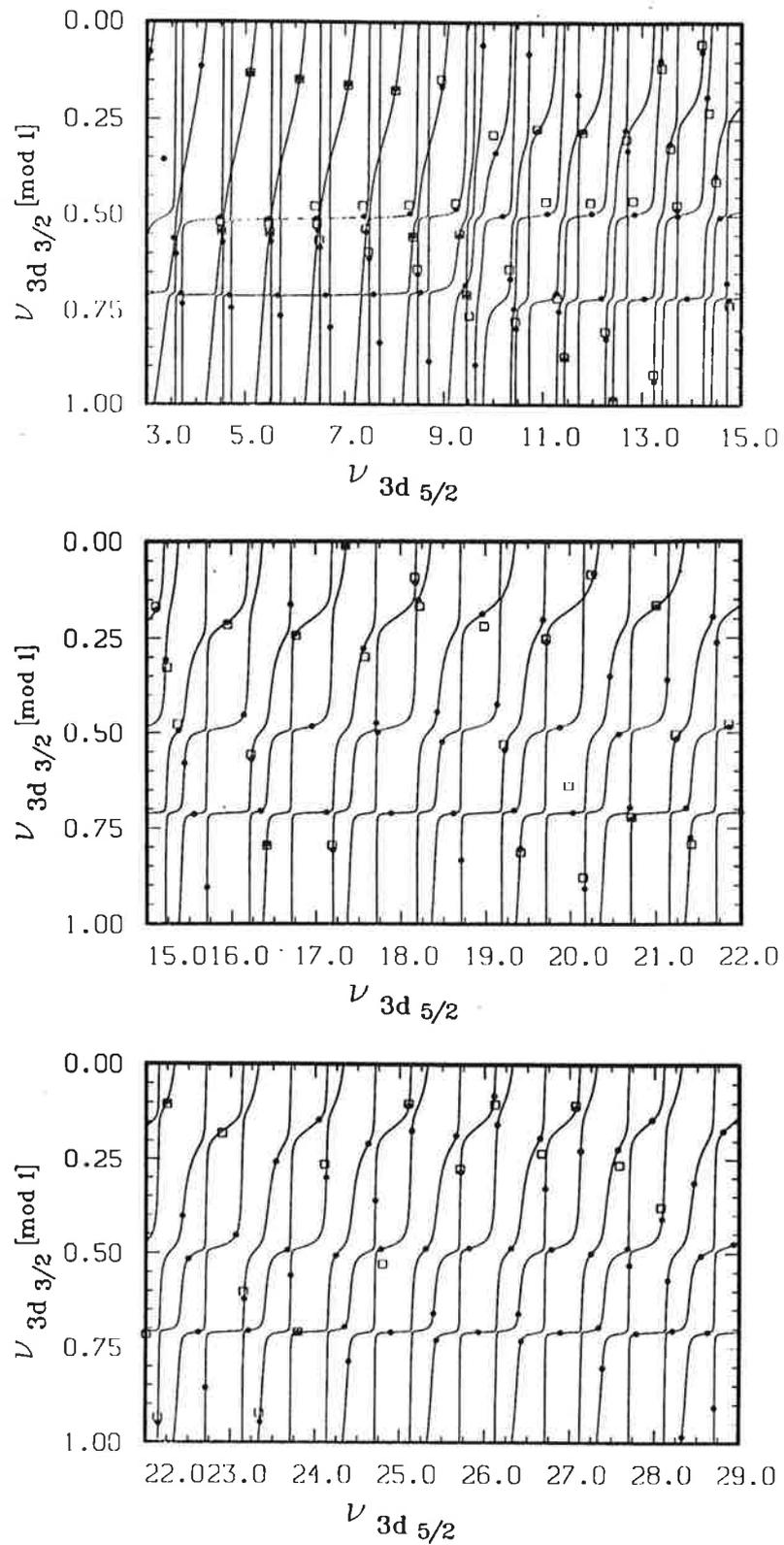
Figure 4.11: Spectres pairs $J = 0$ du Ca (a), Sr (b) et Ba (c)

carrés. Le spectre $J = 2$ est compliqué à cause de la présence de trois séries de Rydberg $3d_{3/2}nl$ perturbées par trois séries de Rydberg $3d_{5/2}nl$ et par les niveaux P'_2 et $4p5p\ ^3D_2$ et 3P_2 . Malgré cette complexité, l'accord théorie expérience est très bon.

Parmi les trois séries de Rydberg $3d_{3/2}nl$, deux sont assez régulières et leurs niveaux se trouvent sur des branches horizontales. Ces séries sont caractérisées par des défauts quantiques de partie entière égale à 0,5 et 0,3 et sont respectivement identifiées comme la série $3d_{3/2}nd_{3/2}$ (de défaut quantique $\simeq 0,5$) et la série $3d_{3/2}ns_{1/2}$ (de défaut quantique $\simeq 2,3$).

La troisième série convergeant vers le seuil $3d_{3/2}$, c'est à dire la série $3d_{3/2}nd_{5/2}$, est fortement mélangée à la série $3d_{5/2}nd_{3/2}$. Cette dernière série, ainsi que les séries $3d_{5/2}nd_{5/2}$ et $3d_{5/2}ns_{1/2}$, sont responsables des branches verticales ou obliques apparaissant par groupes de trois sur les graphes. Autour de $\nu_{3d_{5/2}} \simeq 9.8$, on voit apparaître une branche supplémentaire. Elle est due au perturbateur $4p5p\ ^3D_2$. Le perturbateur P'_2 , situé juste au-dessus du seuil $4s$ n'est pas représenté sur le graphe car il n'a pas été observé expérimentalement. Quant au perturbateur $4p5p\ ^3P_2$, il est mélangé avec les niveaux de Rydberg très élevés près du seuil $3d_{3/2}$, tout comme le niveau $4p5p\ ^3P_0$ du spectre $J = 0$.

Dans l'expérience de Bolovinos et coll., les états autoionisants sont excités à partir du niveau $3d4p\ ^1P_1$ et les niveaux $3dns\ J = 2$ n'ont pas été observés. Ceci est sans doute dû, d'une part, au choix particulier du niveau de départ, et d'autre part au fait que les résonances $3dns$ sont relativement larges. En revanche, la grande majorité des niveaux $3dnd$ prédits (37 sur 43) ont été observés. En particulier, le niveau $4p5p\ ^3D_2$ a été identifié. Les longueurs d'onde utilisées ne permettaient pas d'exciter les niveaux d'énergie inférieure à $56\ 000\ \text{cm}^{-1}$, on ne pouvait s'attendre à l'observation du niveau P'_2 . La table 4.4 compare les positions calculées et celles des résonances observées pour les niveaux $3dnd$ et le perturbateur $4p5p\ ^3D_2$.

Figure 4.12: Graphe de Lu-Fano du spectre autoionisant $J = 2$

$E_{th}(\text{cm}^{-1})$	$E_{ex}(\text{cm}^{-1})$	ΔE	niveau	$E_{th}(\text{cm}^{-1})$	$E_{ex}(\text{cm}^{-1})$	ΔE	niveau
56476			$3d5d\ ^3D_2$	61754	61752,7	1,3	$3d_{5/2}10d_{3/2}$
57556	57578,9	-22,9	$3d5d\ ^3F_2$	61788,5	61791,5	-3,0	$3d_{5/2}10d_{5/2}$
57656			$3d5d\ ^1D_2$	61863,5	61804,2	59,3	$4p5p\ ^3D_2$
57706	57638,4	67,6	$3d5d\ ^3P_2$	61910,5	61919,7	-9,2	$3d_{3/2}11d_{5/2}$
58791	58787,4	3,6	$3d_{3/2}6d_{5/2}$	61958			$3d_{3/2}11d_{3/2}$
59341	59352,6	-11,6	$3d_{3/2}6d_{3/2}$	61994,5	61968,9	25,6	$3d_{5/2}11d_{3/2}$
59381	59363,5	17,5	$3d_{5/2}6d_{3/2}$	62012,5	62011,4	1,1	$3d_{5/2}11d_{5/2}$
59416	59389,4	26,6	$3d_{5/2}6d_{5/2}$	62090,5	62092,9	-2,4	$3d_{3/2}12d_{5/2}$
60051	60051,6	-0,6	$3d_{3/2}7d_{5/2}$	62123	62121,2	1,8	$3d_{3/2}12d_{3/2}$
60366	60340,0	26,0	$3d_{3/2}7d_{3/2}$	62157,5	62156,4	1,1	$3d_{5/2}12d_{3/2}$
60391	60378,0	13,0	$3d_{5/2}7d_{3/2}$	62176	62177,7	-1,7	$3d_{5/2}12d_{5/2}$
60426	60410,0	16,0	$3d_{5/2}7d_{5/2}$	62228,5	62228,8	-0,3	$3d_{3/2}13d_{5/2}$
60815,5	60816,7	-1,2	$3d_{3/2}8d_{5/2}$	62251,5	62249,9	1,6	$3d_{3/2}13d_{3/2}$
61005,5	60992,1	13,4	$3d_{3/2}8d_{3/2}$	62289	62286,6	2,4	$3d_{5/2}13d_{3/2}$
61028,5	61023,7	4,8	$3d_{5/2}8d_{3/2}$	62302,5	62305,6	-3,1	$3d_{5/2}13d_{5/2}$
61061,5	61054,3	7,2	$3d_{5/2}8d_{5/2}$	62336	62335,9	-0,1	$3d_{3/2}14d_{5/2}$
61312	61313,9	-1,9	$3d_{3/2}9d_{5/2}$	62353,5	62350,4	3,1	$3d_{3/2}14d_{3/2}$
61433,5	61427,5	6,0	$3d_{3/2}9d_{3/2}$	62391	62389,8	1,2	$3d_{5/2}14d_{3/2}$
61454,5	61457,0	2,5	$3d_{5/2}9d_{3/2}$	62402	62405,4	-3,4	$3d_{5/2}14d_{5/2}$
61487	61486,5	0,5	$3d_{5/2}9d_{5/2}$	62409,5	62421,4	-11,9	$3d_{3/2}15d_{5/2}$
61647	61644,3	2,7	$3d_{3/2}10d_{5/2}$	62434	62432,3	1,7	$3d_{3/2}15d_{3/2}$
61729	61732,0	-3,0	$3d_{3/2}10d_{3/2}$	62473	62472,1	1,9	$3d_{5/2}15d_{3/2}$

Tableau 4.4: Positions des résonances sur le spectre autoionisant $J = 2$

4.7 Spectres pairs $J = 1, 3$

	$4s_{1/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$	$4p_{1/2}$	$4p_{3/2}$
$J = 1$	$\epsilon s_{1/2}$	$ns_{1/2}$	$nd_{3/2}$	$np_{1/2}$	$np_{1/2}$
	$\epsilon d_{3/2}$	$nd_{3/2}$	$nd_{5/2}$	$np_{3/2}$	$np_{3/2}$
		$nd_{5/2}$	$ng_{5/2}$		
$J = 3$	$\epsilon d_{5/2}$	$nd_{3/2}$	$ns_{1/2}$		$np_{3/2}$
	$\epsilon g_{5/2}$	$nd_{5/2}$	$nd_{3/2}$		
		$ng_{5/2}$	$nd_{5/2}$		
		$ng_{7/2}$	$ng_{5/2}$		
			$ng_{7/2}$		

Tableau 4.5: Voies ouvertes et faiblement fermées

En plus des spectres pairs $J = 0$ et 2 , Bolovinos et coll. ont observé les spectres pairs $J = 1$ et 3 qu'il ont excités à partir des niveaux $3d4p\ ^3P_1$ ou $\ ^3P_2$. Pour l'interprétation de ces spectres, nous avons réalisé un calcul de matrice R en couplage jj en prenant un volume de réaction de rayon $r_0 = 25$ u.a. et en incluant les séries $3dng$ comme voies faiblement fermées. Ces travaux sont en cours, et nous en présentons ici les résultats préliminaires.

Les spectres pairs $J = 1$ et $J = 3$ font intervenir chacun douze voies ouvertes ou "faiblement fermées". Ces voies sont indiquées sur la table 4.5. Pour représenter les positions des niveaux autoionisants au-dessous du seuil $3d_{3/2}$, on calcule pour chaque symétrie une matrice de réaction effective, en éliminant les voies $4s\epsilon l$. Les figures 4.13 et 4.14 montrent les graphes de Lu-Fano pour les spectres autoionisants de chacune des symétries paires $J = 1$ et 3 . Sur ces graphes, les positions expérimentales sont représentées par des petits carrés et les positions théoriques par des points (\bullet).

4.7.1 Spectre pair $J = 1$

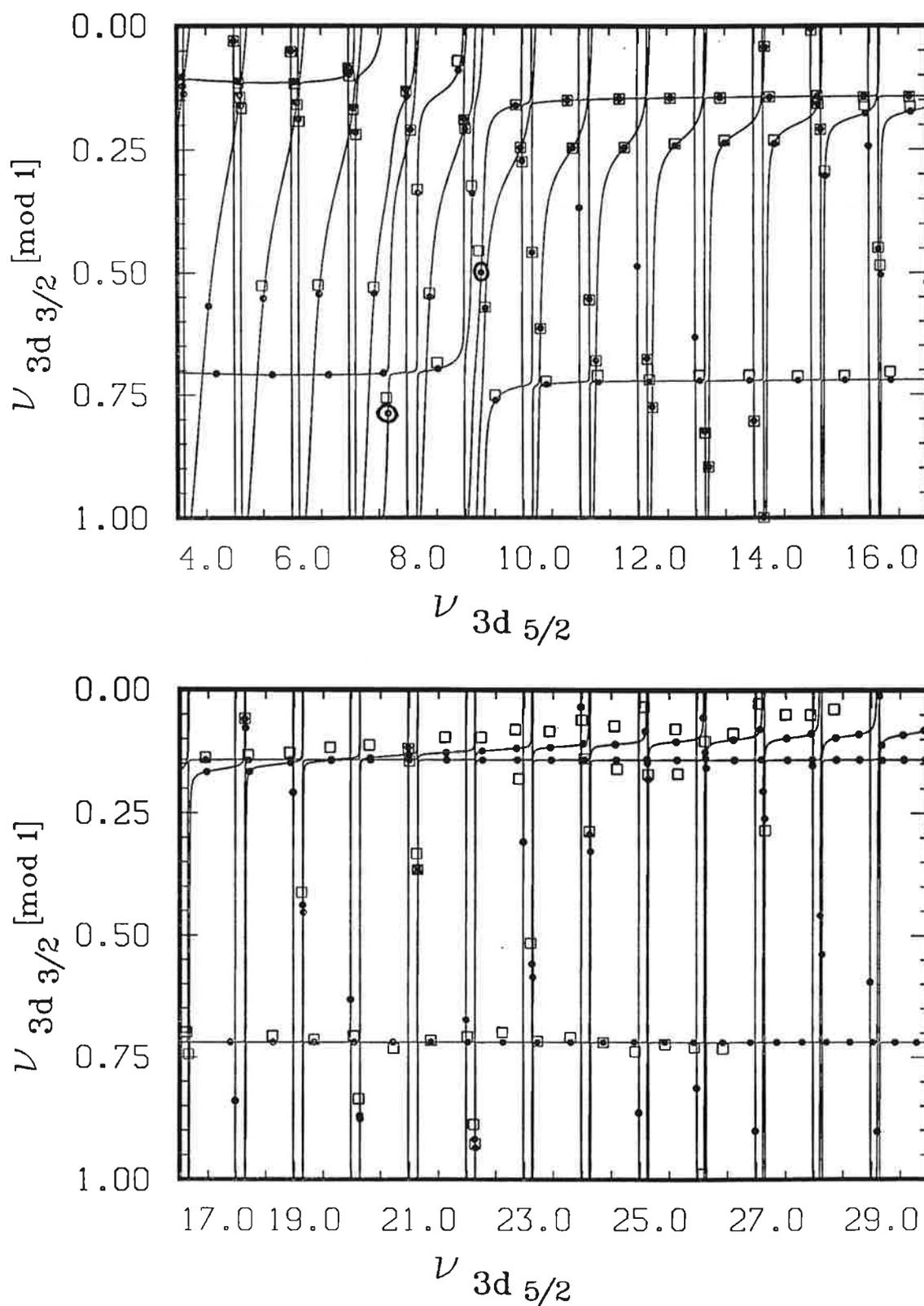
Sous le seuil $3d_{3/2}$, on s'attend à la présence de trois séries de Rydberg convergeant vers ce seuil, perturbées par des niveaux des trois séries de Rydberg convergeant vers le seuil $3d_{5/2}$ ainsi que par les membres les plus bas des séries $4pnp$.

Sur la figure 4.13, on voit qu'en dehors de la zone très perturbée correspondant à $7 \leq \nu_{3d_{5/2}} \leq 10$, il y a deux séries très peu perturbées et dont les niveaux se trouvent sur des branches horizontales. Il s'agit de la série $3d_{3/2}ns_{1/2}$ ($\mu \simeq 0,3$) et la série $3d_{3/2}nd_{3/2}$ ($\mu \simeq 0,85$). Les niveaux de la série $3d_{3/2}nd_{5/2}$ sont sur les branches obliques indiquant que cette série est très mélangée à la série $3d_{5/2}nd_{3/2}$. Cette dernière série ainsi que les séries $3d_{5/2}nd_{5/2}$ et $3d_{5/2}ng_{7/2}$ sont responsables des branches verticales qui apparaissent périodiquement par groupes de trois sur le graphe. Les branches qui apparaissent pour des valeurs de $\nu_{3d_{5/2}}$ pratiquement entières, correspondent aux séries $3d_{5/2}ng_{7/2}$ qui ont un défaut quantique très faible. En plus ces branches ont des anticroisements très faibles avec les autres branches indiquant une très faible interaction avec les autres séries. Ce résultat justifie donc l'approximation faite pour l'étude du spectre $J = 2$, à savoir le traitement des voies $3dng$ comme voies "fortement fermées".

Pour $\nu_{3d_{5/2}} \simeq 7,5$ et 9 , on voit apparaître deux branches verticales supplémentaires. Elles sont respectivement causées par les niveaux $4p5p \ ^1P_1$ et $4p5p \ ^3D_1$ (repérés par des \odot sur la figure 4.13a), qui induisent des perturbations locales. Le perturbateur $4p5p \ ^3P_1$ est mélangé avec les niveaux de Rydberg $3d_{3/2}nl$ et n'apparaît pas sur le graphe.

Plus haut en énergie, et loin des perturbateurs $4p5p$, on retrouve un graphe de plus en plus régulier où les niveaux des trois séries de Rydberg $3d_{3/2}nl_j$ sont sur des branches horizontales, alors que les niveaux des séries convergeant vers le seuil $3d_{5/2}$ causent des branches verticales ayant des anticroisements avec les branches horizontales de plus en plus faibles.

Les énergies théoriques des niveaux $3d_{5/2}ng$ et des perturbateurs $4p5p \ ^1P_1$ et 3D_1 sont comparées avec les énergies expérimentales de ces niveaux sur la table 4.6. On y voit un très bon accord théorie-expérience. En particulier, ΔE est de l'ordre de la largeur pour les niveaux les plus élevés

Figure 4.13: Graphe de Lu-Fano du spectre autoionisant $J = 1$

$E_{exp}(\text{cm}^{-1})$	$\Gamma(\text{cm}^{-1})$	$E_{th}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta E(\text{cm}^{-1})$	niveau
61132,1	1,7	61146,6	14,5	4p5p 1P_1
61728,9	6,5	61740,4	11,5	4p5p 3D_1
58620,3	0,25	58620,3	0,0	$3d_{5/2}5g_{7/2}$
59960,4	0,25	59958,9	-1,5	$3d_{5/2}6g_{7/2}$
60770,3	0,5	60768,8	-1,5	$3d_{5/2}7g_{7/2}$
61296,6	0,5	61295,1	-1,5	$3d_{5/2}8g_{7/2}$
61656,6	0,8	61655,8	-0,8	$3d_{5/2}9g_{7/2}$
61916,7	0,7	61916,2	-0,5	$3d_{5/2}10g_{7/2}$

Tableau 4.6: Positions des niveaux 4p5p et 3dng $J = 1$

4.7.2 Spectre pair $J = 3$

Sous le seuil $3d_{3/2}$, il y a quatre séries de Rydberg $3d_{3/2}nl_j$. Sur la figure 4.14, on voit que trois séries, parmi les quatre, ne sont pas perturbées. Les niveaux des séries $3d_{3/2}ng_{5/2}$ et $3d_{3/2}ng_{7/2}$ sont sur les branches horizontales presque confondues caractérisées par un défaut quantique ($\mu \simeq 0,02$) et ceux de la série $3d_{3/2}nd_{3/2}$ sont sur la branche horizontale ($\mu \simeq 0,85$). En revanche, la série $3d_{3/2}nd_{5/2}$ est très mélangée à la série $3d_{5/2}nd_{3/2}$ et leurs niveaux sont sur les branches obliques. Ce fort mélange entre les séries $3d_{3/2}nd_{5/2}$ et $3d_{5/2}nd_{3/2}$ est présent dans tous les spectres pairs $J = 1, 2$ et 3 .

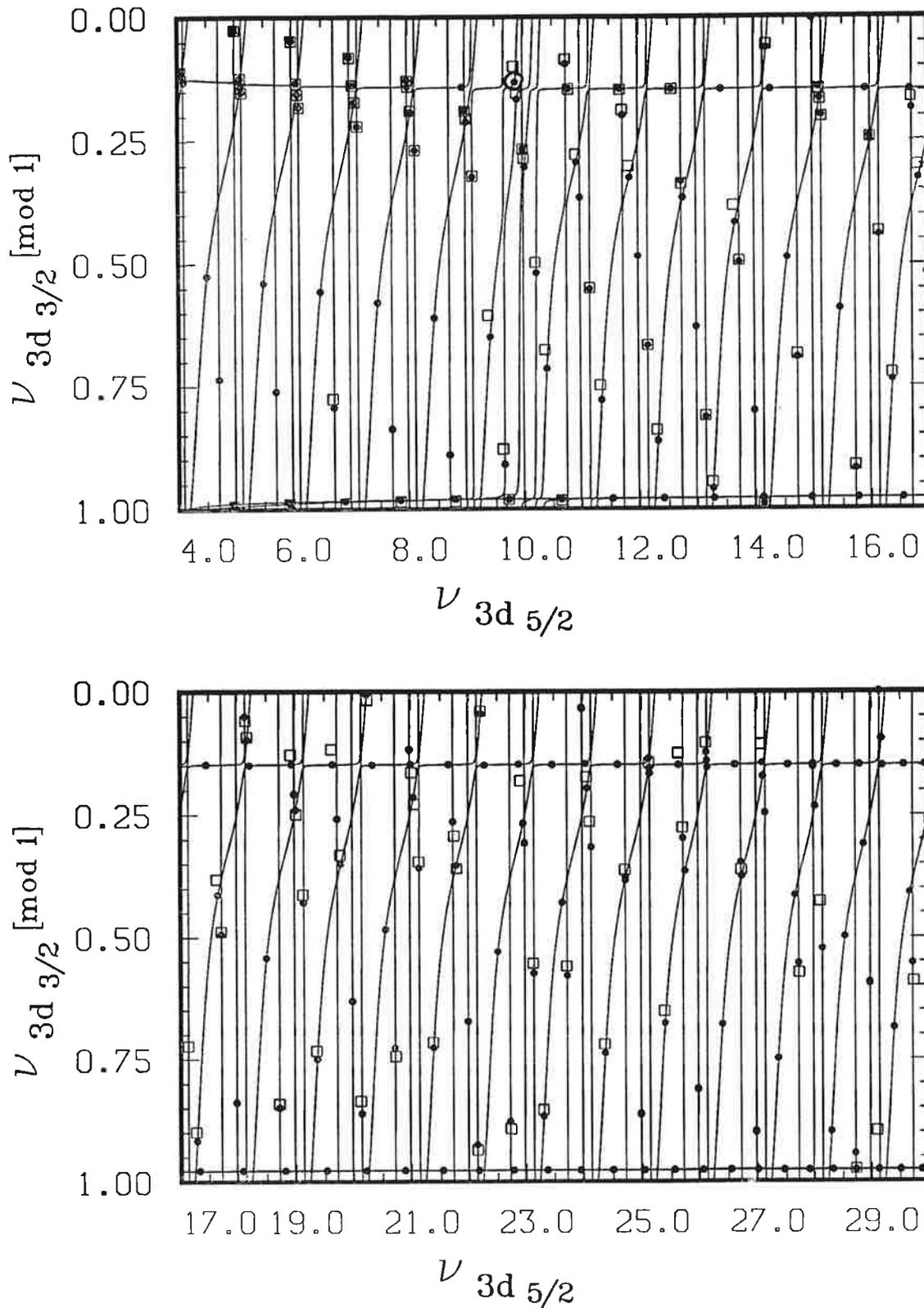
Les séries $3d_{3/2}ng_{5/2}$ et $3d_{3/2}ng_{7/2}$ sont pratiquement découplées des autres séries, comme c'était le cas pour le spectre $J = 1$. Sur la table 4.7 on compare les positions théoriques et expérimentales des niveaux 3dng.

Les cinq séries de Rydberg $3d_{5/2}nl_j$ sont associées aux branches verticales qui apparaissent périodiquement par groupe de quatre. En fait, les deux branches verticales correspondant aux séries $3d_{5/2}ng_{7/2}$ et $3d_{5/2}ng_{9/2}$ sont pratiquement confondues et apparaissent pour des valeurs de $\nu_{3d_{5/2}}$ presque entières. Vers $\nu_{3d_{5/2}} \simeq 9,8$ il y a une branche supplémentaire qui est due au niveau 4p5p 3D_3 repéré par \odot sur la figure 4.14a. L'énergie de ce dernier niveau est comparée à l'énergie théorique sur la table 4.7. L'accord théorie - expérience est très bon, ΔE étant pratiquement égale à la largeur. Cette dernière est déduite de la

largeur du trou qui apparaît dans le spectre de photoionisation à partir du niveau $3d4p\ ^3P_2$ (voir figure 4.15 et section 4.7.3)

$E_{exp}(cm^{-1})$	$\Gamma(cm^{-1})$	$E_{th}(cm^{-1})$	$\Delta E(cm^{-1})$	niveau
61960,5	3,8	61964,5	4,0	$4p5p\ ^3D_3$
58554,3		58555,5	1,2	$3d_{3/2}5g_{9/2}$
58612,4		58614,0	1,6	$3d_{5/2}5g_{9/2}$
59897,4	0,25	59896,4	-1,0	$3d_{3/2}6g_{9/2}$
59956,7	0,25	59956,0	-0,7	$3d_{5/2}6g_{9/2}$
60708,7	0,5	60707,3	-1,5	$3d_{3/2}7g_{9/2}$
60768,3	0,5	60767,6	-0,7	$3d_{5/2}7g_{9/2}$
61235,1	0,5	61234,2	-0,9	$3d_{3/2}8g_{9/2}$
61295,3	0,5	61294,5	-0,8	$3d_{5/2}8g_{9/2}$
61596,6	0,4	61595,6	-1,0	$3d_{3/2}9g_{9/2}$
61656,8	0,7	61656,4	-0,4	$3d_{5/2}9g_{9/2}$
61854,7	1,8	61854,3	-0,4	$3d_{3/2}10g_{9/2}$
61915,2	0,7	61915,2	0,0	$3d_{5/2}10g_{9/2}$

Tableau 4.7: Positions des niveaux $4p5p$ et $3dng\ J = 3$

Figure 4.14: Graphe de Lu-Fano du spectre autoionisant $J = 3$

4.7.3 Spectres de photoionisation

Les points expérimentaux reportés sur les graphes de Lu-Fano correspondent aux positions des résonances observées à partir des niveaux initiaux $3d4p\ ^3P_1$ ou 3P_2 . Nous avons calculé les sections efficaces de photoionisation correspondant aux processus partant de ces niveaux. La figure 4.15 montre le spectre expérimental et le spectre théorique correspondant au processus $3d4p\ ^3P_2 \rightarrow J = 1 + 2 + 3$, au voisinage des perturbateurs $4p5p\ ^3D_{1,2,3}$. On voit une large structure asymétrique qui présente un creux fin et prononcé correspondant à une énergie $E \simeq 61890\text{ cm}^{-1}$.

Cette structure résulte du recouvrement des résonances du niveau $4p5p\ ^3D_3$ et du niveau $3d_{3/2}1d_{3/2}$. La position de ce dernier niveau, observé également à partir du niveau $3d4p\ ^1F_3$, correspond exactement au minimum du creux.

En outre on voit apparaître une résonance large et asymétrique qui se greffe sur le flanc gauche de la grande structure. Cette résonance est associée aux niveaux $3d_{3/2}10g_{7/2}$ et $3d_{3/2}10g_{9/2}$ qui sont pratiquement dégénérés.

Les pics repérés sur le spectre expérimental par la lettre b, correspondent à des transitions parasites vers des niveaux liés. Ceux repérés par des étoiles correspondent à des transitions à partir d'autres niveaux initiaux. Les résonances correspondantes ont été appelées par les expérimentateurs des transitions fausses car elles ne correspondent pas au processus étudié. L'accord entre le spectre expérimental et le spectre théorique est satisfaisant.

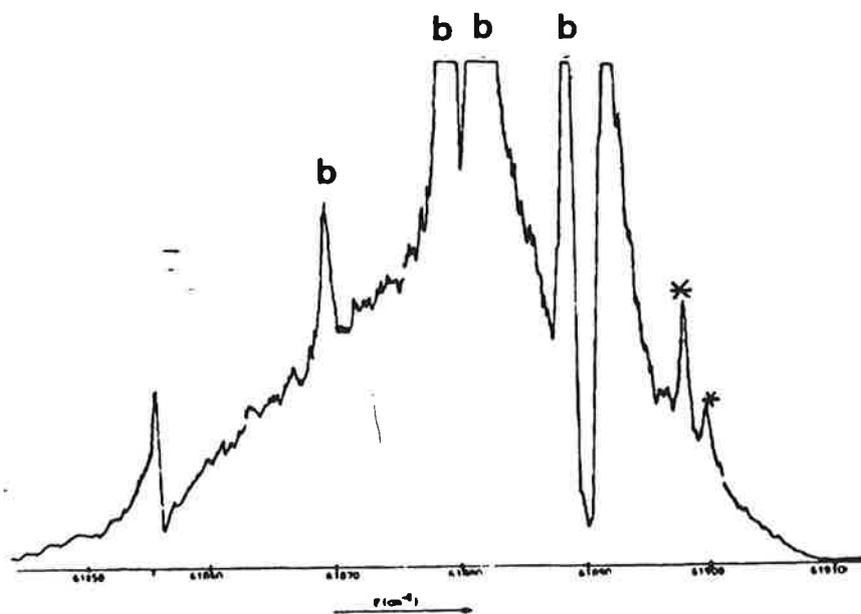
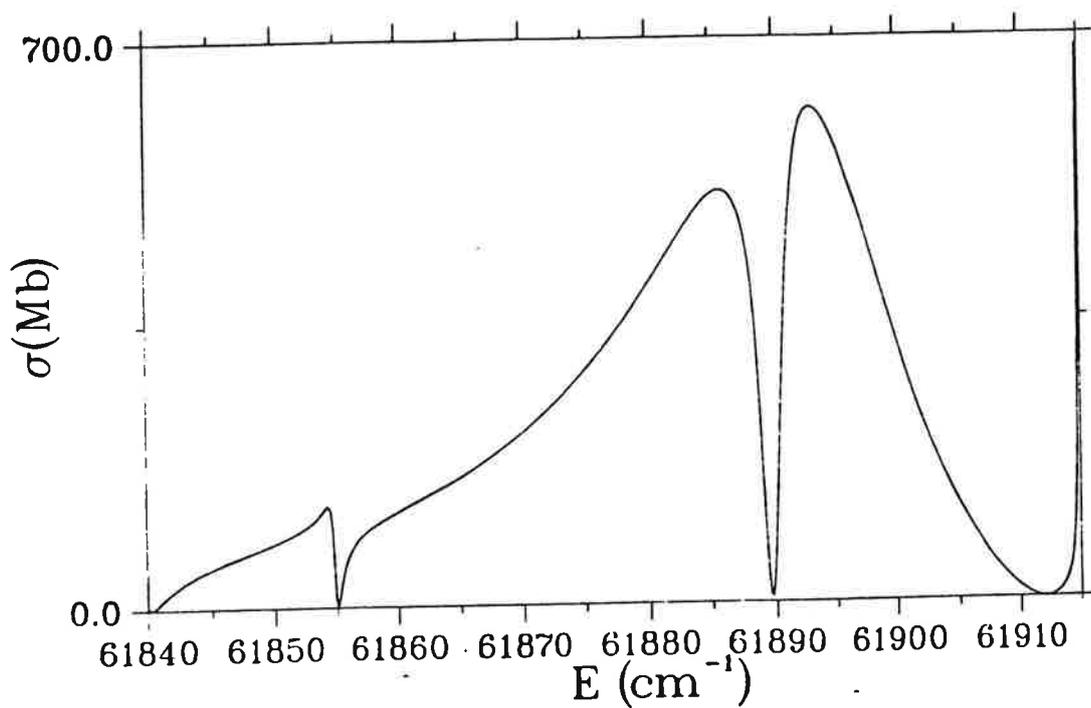


Figure 4.15: Spectre de photoionisation à partir du niveau $3d4p\ ^3P_2$

4.8 Corrélations radiales et angulaires

Le calcul des densités de probabilité développé pour l'étude des états $6d^2$ du baryum (voir chapitre 6 pour les détails), peut également être appliqué à l'analyse des corrélations radiales et angulaires des états P_0, P_0' .

Les figures 4.16 (a) et (b) montrent les densités de probabilité $\rho(r_1, r_2)$ de P_0 et P_2 ainsi que les courbes de niveaux correspondantes 4.17. Sur ces figures, on voit que le maximum de $\rho(r_1, r_2)$ se trouve sur la diagonale $r_1 = r_2$. Le quart de cercle sur les courbes de niveaux passent par ces maxima. Il a un rayon $R_{max} \simeq 5$ u.a. Pour P_0 , la plus grande partie du volume contenue par la nappe $\rho(r_1, r_2)$ se trouve près de $r_1 = r_2 = \sqrt{2}R_{max}$, alors que pour P_2 , $\rho(r_1, r_2)$ est plus diffus.

niveau	$4p^2$	$3d4d$	$3d^2$	$4p5p$	$4s5s$	$4s^2$	$4s6s$	$5d^2$
poids	0,625	-0,557	0,480	-0,149	0,120	-0,111	-0,097	0,069

Tableau 4.8: Composition de la fonction d'onde du niveau P_0

niveau	$4p^2$	$3d5s$	$3d^2$	$3d4d$	$4s5d$	$4s4d$	$4p4f$	$3d6s$	$4p5p$	$4s3d$
poids	0,510	0,425	0,410	0,396	-0,364	0,177	0,146	-0,139	-0,108	-0,074

Tableau 4.9: Composition de la fonction d'onde du niveau P_2

niveau	sym.	non sym.
P_0	63,8 %	35,1 %
P_2	42,7 %	56,3 %

Tableau 4.10: Contributions des niveaux nl^2 et $nlml'$ dans la composition de P_0 et P_2

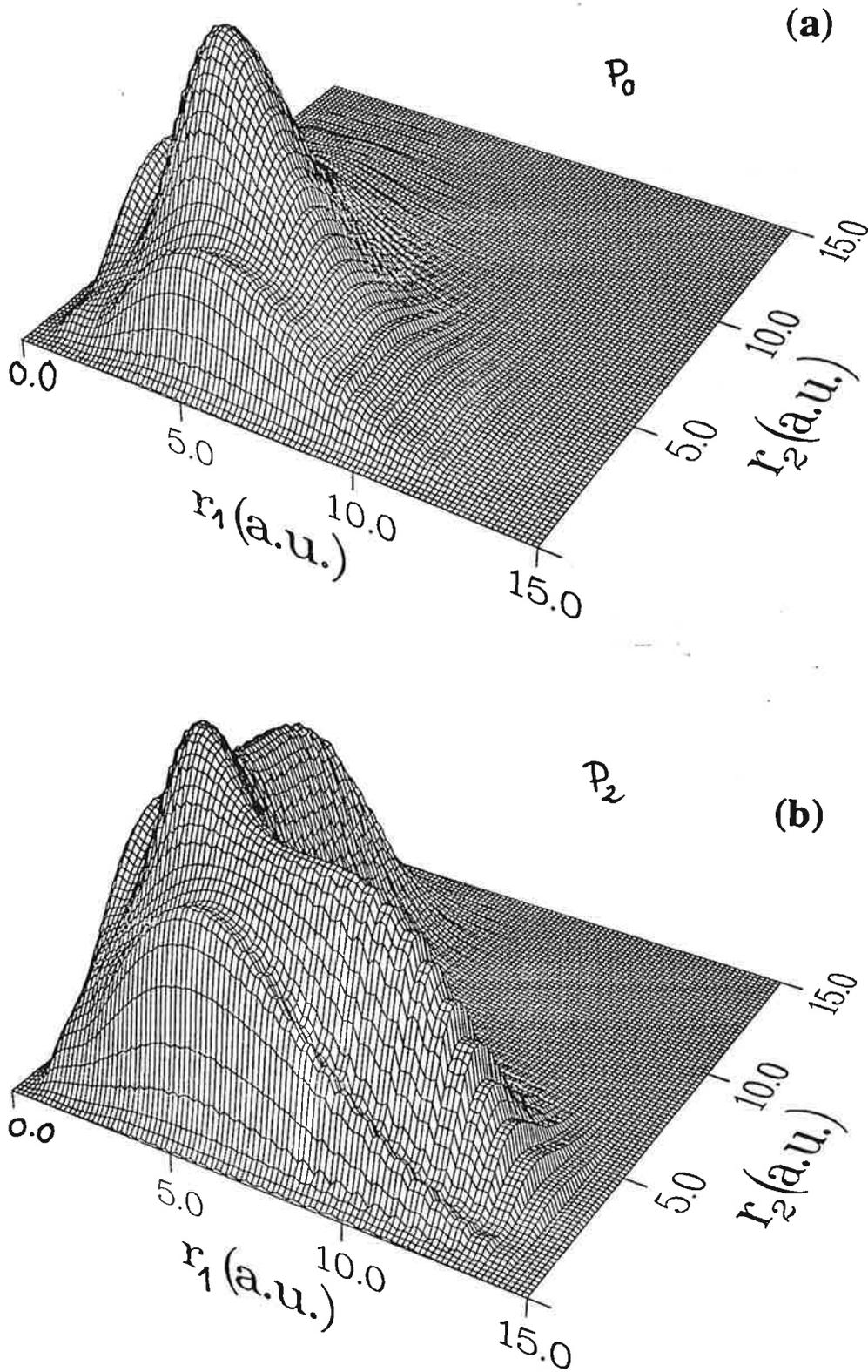
Les tables 4.8 et 4.9 indiquent les composantes des fonctions d'ondes respectives des niveaux P_0 et P_2 sur les fonctions de la base correspondante. La table 4.10 montre, pour ces deux niveaux, les pourcentages des contributions des niveaux symétriques (nl^2) et celles des niveaux asymétriques ($nlml'$). On remarque qu'à l'inverse du niveau P_0 , la plus grande contribution dans la fonction d'onde du niveau P_2 vient des niveaux non symétriques,

indiquant un très fort mélange du niveau P_2 avec ceux ci. Ceci explique les pics secondaires en dehors de la diagonale, de $\rho(r_1, r_2)$ pour ce niveau (figure 4.16(b)) par rapport à la figure (4.16(a)) qui présente une “cloche” bien centrée autour du point $r_1 = r_2 = \sqrt{2}R_{max}$.

Cette analyse est complétée par la réalisation des figures de $\rho(\alpha, \theta)$ pour les mêmes niveaux P_0 et P_2 (voir figures 4.18 (a) et (b)). $\rho(\alpha, \theta)$ est calculée pour $R = R_{max}$, soit 5,62 u.a. pour P_0 et 5,17 pour P_2 . La topologie des deux nappes est la même. Elles sont symétriques par rapport au plan $\alpha = \pi/4$ ($r_1 = r_2$) et elles ont quatre maxima locaux, en $\alpha = \pi/4$ et $\theta = \pi$, en $\alpha = \pi/4$ et $\theta \simeq \pi/2$ et en $\alpha \simeq \pi/4 \pm \pi/5$ et $\theta = 0$.

Pour P_0 (figure 4.18(a)), le maximum $\alpha = \pi/4, \theta = \pi$ qui correspond au point de Wannier $\vec{r}_1 = -\vec{r}_2$, est prépondérant. En revanche, pour P_2 (voir figure 4.18(b)), les différents maximums ont des valeurs comparables. En particulier, la “bosse du milieu” ($\alpha = \pi/4, \theta \simeq \pi/2$) est importante.

Des modèles basés sur une analogie géométrique entre les atomes à deux électrons de valence et les molécules triatomiques linéaires ont été développés par Kellman et Herrick [130,131,132] et Rost et Briggs [133], etc... Dans le cadre de ces modèles, les états doublement excités sont classés suivant des modes de vibration (déformation, élongation symétrique ou asymétrique). Ainsi le point de Wannier correspond à une élongation symétrique et la bosse à $\theta = \pi/2$ à une “molécule pliée” (bent). Cette dernière figure a déjà été discuté par Morita et Suzuki [134], dans le cas des niveaux $8s^2$ et $9s^2 \ ^1S_0$ du calcium. Ils ont montré qu’elle est due à des mélanges importants entre ces niveaux et des niveaux de Rydberg $nlm'l'$. A l’aide de la table 4.9 et de la deuxième ligne de la table 4.10, on voit que cette explication est en cohérence avec l’importance de la bosse ($\alpha = \pi/4$ et $\theta \simeq \pi/2$) pour le niveau P_2 .

Figure 4.16: $\rho(r_1, r_2)$ pour P_0 et P_2

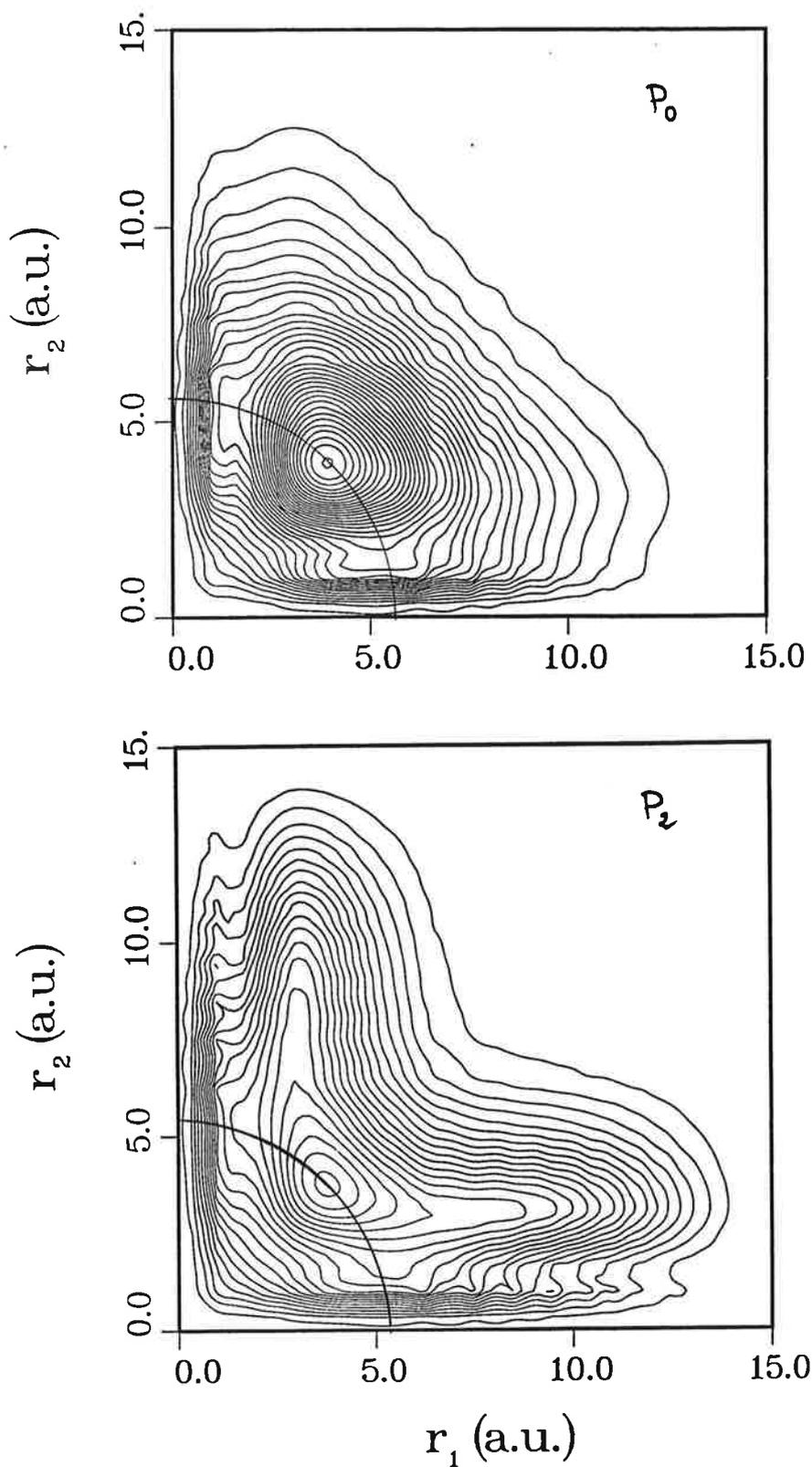
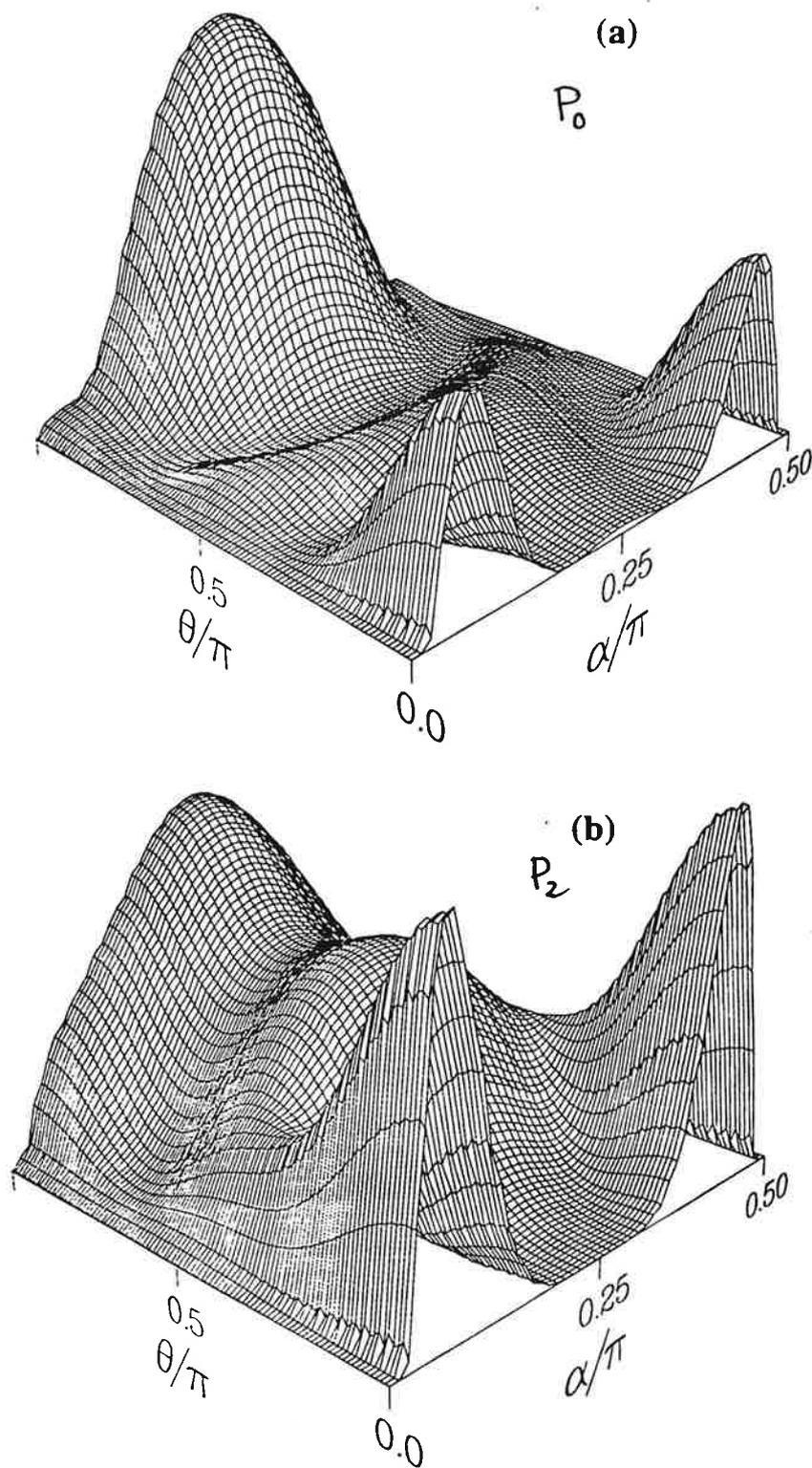


Figure 4.17: Courbes de niveaux de $\rho(r_1, r_2)$ pour P_0 et P_2

Figure 4.18: $\rho(\alpha, \theta)$ pour P_0 et P_2

4.9 Article: Aymar and Telmini (1991) *J. Phys. B.* vol. 24, p 4935

J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 24 (1991) 4935–4956. Printed in the UK

Eigenchannel R -matrix study of the $J = 0$ and $J = 2$ even parity spectra of calcium below the $\text{Ca}^+ 3d_{3/2}$ threshold

Mireille Aymar and Mourad Telmini

Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II, Bâtiment 505, 91405 Orsay Cedex, France

Received 28 May 1991

Abstract. The $J = 0$ and $J = 2$ even parity spectra of calcium are studied through a combination of the eigenchannel R -matrix and multichannel quantum defect (MQDT) methods. The bound and autoionizing spectra below the $3d_{3/2}$ threshold are investigated. The calculation reproduces well the perturbations of the $4sns\ ^1S_0$, $4snd\ ^1,^3D_2$ series by low-lying doubly excited states observed experimentally and provides new insight on the identification of the perturbers. Theoretical predictions of the positions of the $3dnl$ and low-lying $4pnp\ J = 0^\circ$ and $J = 2^\circ$ resonances are given. Several photoionization spectra from low-lying states are presented. Particular attention is paid to analyse the effects of the strong interaction between the $3dnd$ and $4pnp$ singlet channels which dominates the bound and autoionizing spectra above the first limit. Comparisons are made with the results of previous experimental and theoretical studies.

1. Introduction

Recently, several theoretical investigations devoted to Ca (Greene and Kim 1987, Kim and Greene 1987, 1988), Sr (Aymar *et al* 1987, Aymar 1987, Kompitsas *et al* 1991, 1992), Ba (Aymar 1990) and Sr to Ra (Greene and Aymar 1991) have shown that a very realistic description of these atoms can be obtained by combining the eigenchannel R -matrix method (Greene 1985, 1988) with the multichannel quantum defect theory (MQDT) (Seaton 1983, Fano and Rau 1986). Theoretical results were found to describe accurately various perturbed Rydberg series and photoionization spectra of ground or excited states. Thus the method is expected to provide valuable new information for spectra where unsolved theoretical problems remain and reliable predicted energies when experimental data are lacking.

This paper deals with the $J = 0$ and $J = 2$ even parity spectra of calcium below the $3d_{3/2}$ limit whereas previous experimental and theoretical investigations have mainly concerned the bound spectra below the $4s$ limit. Information on the autoionizing energy range is very scarce. Several previous theoretical investigations have been devoted to the analysis of the perturbations of the $4snl$ Rydberg series by low-lying doubly excited states. These calculations are applications of the empirical MQDT method (Armstrong *et al* 1977, Wynne and Armstrong 1979), of variational methods (Nesbet and Jones 1977, Bathia *et al* 1990, Froese Fischer and Hansen 1981, 1985, Vaecck *et al* 1991) or configuration interaction approaches (Friedrich and Trefftz 1969, Nomura and Tatewaki 1982). Disagreements exist between the various authors for the assignments of several perturbers. The main question is which of the two configurations $4p^2$ or $3d^2$ represents the lowest 1S_0 and 1D_2 perturbers better. For both

4936

M Aymar and M Telmini

1S_0 and 1D_2 series the lowest perturbers are traditionally labelled $4p^2$; these levels will be referred to in this work as P_0 ($E = 41876 \text{ cm}^{-1}$) and P_2 (40720 cm^{-1}). The two other singlet doubly excited states commonly labelled as $3d^2 \ ^1S_0$ and 1D_2 have not been observed, although the $3d^2 \ ^1D_2$ seems to affect high-lying $4snd \ ^1D_2$ levels. Where are these levels (referred to as P'_0 and P'_2 hereafter)?

It is worth noting that the location and assignment of the singlet levels of d^2 and p^2 configurations of strontium and barium have often been questioned. Since the recent observation of the $5p^2 \ ^1S_0$ of strontium by Kompitsas *et al* (1991), in contrast with calcium, all the singlet levels of d^2 and p^2 configurations are known. Several calculations done with the eigenchannel R -matrix method have aimed to analyse the influence of the dd - pp interaction on the positions and wavefunctions of these singlet levels (Aymar *et al* 1987, Kompitsas *et al* 1991, 1992, Greene and Aymar 1991). In particular these studies have confirmed that the $5p^2 \ ^1S_0$ level of Sr and $6p^2 \ ^1S_0$ level of Ba correspond to broad autoionizing resonances, while initially the $p^2 \ ^1S_0$ label was given to bound levels. A major purpose of the present study is to extend the analysis of the dd - pp interaction to calcium and to get predictions for the unobserved levels P'_0 and P'_2 .

With regard to the autoionizing energy range, recent measurements and theoretical analyses concern high-lying doubly excited states above the $4p$ threshold (Morita and Suzuki 1990 and reference therein). But the lower energy range has been less thoroughly studied, available data concerning only a few levels (Sugar and Corliss 1985). Thus predicted energy positions for doubly excited states pertaining to $3dnl$ series are of particular interest.

This paper presents new theoretical results on the perturbed Rydberg series $4sns \ ^1S_0$ and $4snd \ ^1,^3D_2$, on the position of $J = 0^e$ and $J = 2^e$ doubly excited states and on various photoionization spectra involving these states as final states. The eigenchannel R -matrix method is used to calculate variationally the short-range parameters used by MQDT to describe channel interactions. R -matrix calculations are performed in LS coupling and the geometric frame transformation (jj/LS) is employed to account for fine structure effects. All previous theoretical studies devoted to the $J = 0$ and $J = 2$ even parity spectra of calcium were conducted in pure LS coupling and it is worthwhile to analyse the role of the spin-orbit interaction. All the experimental energy values used in this work for the Ca and Ca^+ spectra are extracted from the recent compilation done by Sugar and Corliss (1985), hereafter to be referred to as *SC*.

2. Theory

The computational procedure which combines the eigenchannel R -matrix approach with MQDT has been presented in detail in various papers (Greene 1985, Greene and Kim 1987, Aymar *et al* 1987, Aymar 1987, 1990, Greene and Aymar 1991) and only some key points are outlined here.

Eigenchannel R -matrix calculations are performed in LS coupling. The wavefunctions of the pair of electrons outside a frozen core are calculated within a finite volume V , using a variational expression for the normal logarithmic derivative on the surface S of V . A reaction volume of radius $r_0 = 15 \text{ au}$ is used. The two-electron basis functions are antisymmetrized products of one-electron orbitals coupled to form a state of given S, L and parity. The one electron orbitals are numerical solutions of the Ca^{2+} - e Schrödinger equation where a model potential is used to describe the

J = 0 and J = 2 even parity spectra of Ca

4937

Table 1. Empirical parameters involved in the model potential.

	<i>l</i>	α_1	α_2	α_3	r_c
$\alpha_d = 3.5$	0	4.0099	13.023	2.1315	1.6352
	1	4.2056	12.658	2.0186	1.5177
	2	3.5058	12.399	2.2648	1.6187
	≥ 3	3.7741	13.232	3.1848	0.7150

Ca²⁺-e interaction. Because the 3d orbital of Ca is known to be extremely sensitive to screening, we use a more elaborate model potential than in previous calculations done in calcium (Greene and Kim 1987, Kim and Greene 1987). As in recent calculations done in Sr, Ba and Ra (Aymar 1990, Kompitsas *et al* 1991, 1992, Greene and Aymar 1991), the potential $U(r)$ includes a screening term and a polarization term, both terms being *l*-dependent:

$$U(r) = -\frac{1}{r} [2 + 18 \exp(-\alpha_1' r) + \alpha_2' r \exp(-\alpha_3' r)] - \frac{\alpha_d}{2r^4} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{r}{r_c} \right)^6 \right] \right\}$$

where α_d is the dipole polarizability of the Ca²⁺ ion. The empirical parameters α_i and r_c are adjusted until the energy levels of the one-electron Schrödinger equation reproduce accurately the average spin-orbit energies of Ca⁺ experimental levels. The values of the parameters are given in table 1.

Independent eigenchannel *R*-matrix calculations are done for ¹S^e, ³P^e, ¹D^e, ³D^e and ³F^e symmetries involved in even parity *J* = 0 and *J* = 2 spectrum of Ca below the 3d_{3/2} limit. The channels involved in these calculations are displayed in table 2. These channels correspond to open or 'weakly closed' channels in which the outermost electron can escape from the reaction volume. Additional 'strongly closed' channels are accounted for in the variational calculations. These latter channels which contribute at short range but are exponentially small on the surface *S* of the reaction volume account for various polarization and correlation effects.

Table 2. *LS*-coupled and *jj*-coupled dissociation channels introduced respectively in the *R*-matrix and MQDT calculations.*LS*-coupled channels

¹ S	4sns	3dnd	4pnp	
³ P	3dnd	4pnp		
¹ D	4snd	3dns	3dnd	4pnp
³ D	4snd	3dns	3dnd	4pnp
³ F	3dnd			

jj-coupled channels

Threshold	<i>J</i> = 0	<i>J</i> = 2
4s _{1/2}	4s _{1/2} n _s 1/2	4s _{1/2} n _d 3/2, 4s _{1/2} n _d 5/2
3d _{3/2}	3d _{3/2} n _d 3/2	3d _{3/2} n _s 1/2, 3d _{3/2} n _d 3/2, 3d _{3/2} n _d 5/2
3d _{5/2}	3d _{5/2} n _d 5/2	3d _{5/2} n _s 1/2, 3d _{5/2} n _d 3/2, 3d _{5/2} n _d 5/2
4p _{1/2}	4p _{1/2} n _p 1/2	4p _{1/2} n _p 3/2
4p _{3/2}	4p _{3/2} n _p 3/2	4p _{3/2} n _p 1/2, 4p _{3/2} n _p 3/2

4938

M Aymar and M Telmini

The R -matrix calculation gives the logarithmic derivatives of the escaping electron's wavefunctions on the surface S which are converted into smooth LS -coupled short-range reaction matrices K^{LS} . These matrices are determined as explicit functions of the energy E , by performing R -matrix calculations on a selected grid of E . Using the (jj/LS) geometric frame transformation the K^{LS} matrices are recoupled into larger jj -coupled reaction matrices K^J referring to jj -coupled dissociation channels. The channels connected by the $K^{J=0}$ and $K^{J=2}$ matrices are displayed in table 2. Let us note that for the $J = 2^e$ spectrum, the $3dng$ channels, assumed to be only very weakly coupled to the $3dnd$ and $3dns$ channels, are not introduced explicitly in the calculations, but accounted for implicitly by treating them as 'strongly closed' in the R -matrix calculations.

The energy-dependent reaction matrices $K^{J=0}$ and $K^{J=2}$ furnish all the information to characterize channel mixing in the $J = 0^e$ and $J = 2^e$ spectra. Calculation of photoionization cross sections requires, in addition, the calculation of dipole matrix elements connecting the initial state to the R -matrix eigenstates. Photoionization processes considered in this work involve low-lying states as initial states. These states are assumed to be contained within the reaction volume V and their wavefunctions are obtained by diagonalizing the two-electron Hamiltonian within V using a finite two-electron basis.

The calculation of observable quantities from the energy-dependent MQDT parameters proceeds by standard MQDT techniques (Lu 1971, Lee and Lu 1973). The MQDT parameters are the eigenvalues μ_α , the eigenvectors $U_{i\alpha}$ of the K matrix and the D_α dipole matrix elements. The index α refers to the short-range eigenchannels and i refers to the jj -coupled dissociation channels.

In the autoionizing range, MQDT techniques adapted to bound spectra can be used to obtain resonance positions providing that the complete K matrix connecting open and closed channels is replaced by an effective reaction matrix. As detailed by Fano and Rau (1986), Lecomte (1987), Kompitsas *et al* (1990) and Aymar (1990), this effective reaction matrix K_{eff} corresponds to the real part of the contracted matrix κ_{cc} restricted to the closed channels

$$\kappa_{\text{cc}} = K_{\text{cc}} - K_{\text{co}}(iI_{\text{oo}} + K_{\text{oo}})^{-1}K_{\text{oc}}$$

where c denotes the closed channels, o the open channels and I a unit matrix.

Calculation of admixture coefficients Z_i of dissociation channels i into each level enables us to quantitatively analyse channel mixing and to identify the levels. Graphic representation of channel mixing is obtained by using Lu-Fano plots which, in the discrete spectrum, consist of a plot of $-\nu_i \pmod{1}$ against ν_j for chosen pairs of effective quantum numbers ν_i and ν_j ; the extension of the Lu-Fano graph above the i th threshold consists of a graph of the phaseshifts τ against ν_j .

It must be finally noted that fine-structure effects are accounted for in the MQDT calculations where experimental energies (including fine-structure splitting) are used for the ionization thresholds. As explained by Aymar (1990) and Greene and Aymar (1991), this procedure sometimes leads to inaccuracies at the low energy end of closed channels because there the MQDT parameters acquire a strong energy dependence and thus results become very sensitive to the threshold energy. These difficulties which arise here at the low energy end of the $4pnp$ channel are removed by using theoretical energies instead of experimental ones for the $4p$ threshold energy in the MQDT calculations devoted to the bound spectra.

$J = 0$ and $J = 2$ even parity spectra of Ca

4939

3. Even parity $J = 0$ spectrum

3.1. Bound spectrum

Below the first limit, the $J = 0^e$ spectrum consists of the $4sns\ ^1S_0$ series and three doubly excited states. Although the $4sns\ ^1S_0$ series seems to be perturbed only by the singlet doubly excited state P_0 (see introduction) and not by the $4p^2\ ^3P_0$ and $3d^2\ ^3P_0$ states, a five channel MQDT analysis is performed. The relevant channels are given in table 2. The Lu-Fano plot displayed in figure 1 shows that the R -matrix calculation perfectly describes the perturbation of the $4sns\ ^1S_0$ series by the P_0 perturber. The agreement between theory and experiment is comparable to that obtained by Armstrong *et al* (1977) who used a two-channel MQDT model fitted to experiment (see their figure 5). More detailed comparison between calculated and fitted MQDT parameters will be given in section 5. In addition, the five-channel MQDT calculation permits good reproduction of the energy positions of the triplet levels $4p^2\ ^3P_0$ and $3d^2\ ^3P_0$ (as visible from table 3). It clearly appears that these levels do not perturb the $4sns\ ^1S_0$ series justifying the assumption of negligible spin-orbit effects by Armstrong *et al* (1977). The right part of figure 1 where each rise of the phase shift corresponds to an autoionizing resonance will be commented on in section 3.2.

Table 3. Comparison of the energy positions (in cm^{-1}) of low-lying doubly excited states calculated in this work with previous experimental data (sc).

Label (sc)	E_{exp}	E_{the}	ΔE
$J = 0$			
$4p^2\ ^3P$	38 417	38 400	17
P_0	41 786	41 854	-68
$3d^2\ ^3P$	49 524	49 846	-322
$3d4d\ ^3P$	54 282	54 461	-179
$3d5d\ ^3P$	57 611	57 675	-64
$J = 2$			
$4p^2\ ^3P$	38 552	38 428	124
P_2	40 720	40 767	-47
$3d^2\ ^3F$	43 475	43 770	-225
$3d5s\ ^1D$	47 449	47 451	-2
$3d5s\ ^3D$	47 466	47 485	-19
$3d^2\ ^3P$	48 564	48 856	-292
$3d4d\ ^3D$	51 369	51 381	-12
$3d4d\ ^3F$	53 215 ^a	53 966	-741
$3d4d\ ^3P$	54 305	54 501	-196
$3d5d\ ^3D$	56 469	56 476	-7
$3d5d\ ^3P$	57 638	57 706	-68
$3d6d\ ^3P^b$	59 391	59 381	10

^a The existence of the level at $53\,215\ \text{cm}^{-1}$ was questioned by Risberg (1968).

^b This level is labelled $3d_{5/2}6d_{3/2}$ in table 7.

Now we turn to the composition of the wavefunction of the P_0 level. Results obtained in this work for the energy and the pp and dd percentage characters of the P_0 , P'_0 , P_2 and P'_2 doubly excited states are compared in table 4 with previous theoretical values. Results (a) are obtained with the R -matrix method which gives

4940

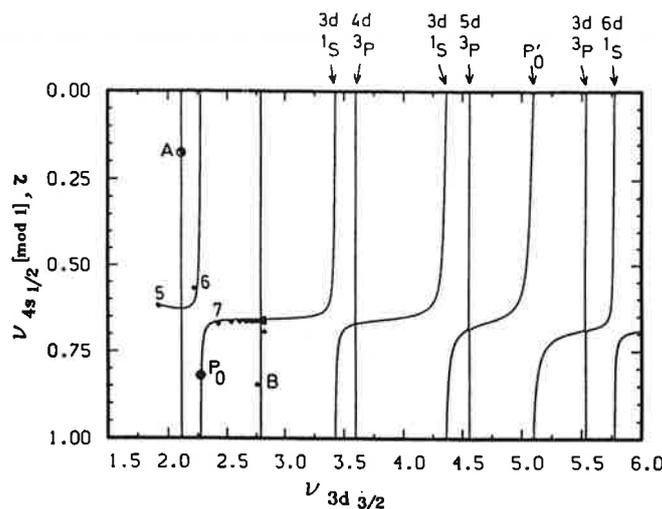
M Ayamar and M Telmini

Figure 1. Lu-Fano plot of the $J = 0^e$ spectrum. The solid line $-\nu_{4s1/2} \pmod{1} = f(\nu_{3d3/2})$ or $\tau = f(\nu_{3d3/2})$ is calculated with the jj -coupled reaction matrix $K^{J=0}$; the symbols for experimental level positions (sc) are: (●) $4sns$ labelled by their n value, (○) doubly excited states: P_0 , A: $4p^2 \ ^3P_0$, B: $3d^2 \ ^3P_0$. Above the $4s$ threshold ($\nu_{4s1/2} = 2.835$), vertical arrows at the top indicate the positions of the autoionizing resonances.

quantitative information on the wavefunctions of low-lying levels contained within the reaction volume. Results (b) and (c) correspond to the MQDT calculations. Previous values (d) to (h) were obtained with the MCHF method (Froese Fischer and Hansen 1981, 1985, Vaecck *et al* 1991), the Bethe and Goldstone approach (Nesbet and Jones 1977) or by configuration mixing methods (Friedrich and Trefftz 1969, Nomura and Tatewaki 1982). Only results obtained by accounting for the d^2 - p^2 interaction are quoted in table 3. For the P_0 level, the present calculations confirm previous results, i.e. the pp and dd components have the same order of magnitude. At this point it is not possible to give a label to the P_0 perturber and this problem will be discussed further in the following sections.

3.2. Energy positions of the autoionizing resonances

A preliminary analysis of the positions of autoionizing resonances has been performed in LS coupling. The positions of 3P resonances are obtained from the $K^{^3P}$ reaction matrix while the positions of 1S resonances are obtained with the effective reaction matrix $K_{\text{eff}}^{^1S}$ restriction of $K^{^1S}$ to the closed channels $3dnd$ and $4pnp \ ^1S$. The two independent Lu-Fano plots of the 1S and 3P states on the $\nu_{3d} \pmod{1}$ against ν_{4p} are displayed in figure 2(a) (figure 2(b) will be commented on in section 4). The effective quantum numbers ν_{3d} and ν_{4p} correspond to the $3d$ and $4p$ theoretical ionization limits very close to the experimental average spin-orbit split ionization limits. The points indicate theoretical energy positions of autoionizing levels located between the $4s$ and $3d$ ionization limits. For the 1S curve the sharp increase of ν_{3d} near $\nu_{4p} = 2.64$ clearly indicates the $3dnd \ ^1S$ series is perturbed there by a $4pnp \ ^1S$ state. All the states located between the $4s$ and $3d$ thresholds have no more than 6% pp character except those at 58700 and 59650 cm^{-1} with respectively 25% and 18% pp character. This suggests the level at 58700 cm^{-1} is the P'_0 level

$J = 0$ and $J = 2$ even parity spectra of Ca

4941

Table 4. Energy positions and pp and dd percentage character of singlet levels of $4p^2$ and $3d^2$ configurations. The MQDT characters (b, c) correspond to W_i coefficients defined by the relation $W_i = Z_i^2 / \sum_k (Z_k)^2$. The characters (a) and (d) to (g) are obtained by adding all squared contributions of the same type in a given eigenvector.

Experiment (sc)		Present label	Theory		% character		
E (cm ⁻¹)	Label		E (cm ⁻¹)	ΔE (cm ⁻¹)	pp	dd	
41 786	$4p^2 \ ^1S_0$	P_0 ' $3d^2$ ' 1S_0	a	42 030	-244	39	54
			b	41 844	-58	39	54
			d	40 939	847	47	39
			e	40 980	806	46	41
			f	41 077	709		
	$3d^2 \ ^1S_0$	P'_0 ' $4p^2$ ' 1S_0	g	43 168	-1382	29	57
			h	41 740	46	51	32
			b	58 715			
			c	58 705		30	70
			f	59 069			
40 720	$4p^2 \ ^1D_2$	P_2 ' $3d^2$ ' 1D_2	a	41 583	-863	30	41
			b	40 767	-47	18	66
			e	40 246	474	40	21
			f	42 675	-1955		
			g	41 509	-789	20	27
	$3d^2 \ ^1D_2$	P'_2 ' $4p^2$ ' 1D_2	h	49 526			
			c	49 698		47	44
			f	59 069			

Results a to c are obtained in the present work:

^a From the wavefunctions composition within a finite reaction volume of radius $r_0 = 18$ au.

^b MQDT calculation with K^J ; above the 4s threshold, the energy position correspond to the cross-section maximum.

^c MQDT calculation with K_{eff}^J ; results obtained with $K_{\text{eff}}^{L^S}$ are almost the same.

^d MCHF calculation (Froese Fischer and Hansen 1981, 1985).

^e MCHF calculation (Vaeck *et al* 1991).

^f Bethe and Goldstone approach (Nesbet and Jones 1977). The lowest 1S_0 level is said to have equal weight from $4p^2$ and $3d^2$ configurations and the lowest 1D_2 to have nearly equal weight from the three configurations $4s3d$, $4p^2$ and $3d^2$.

^g CI calculation. Friedrich and Trefftz (1969).

^h CI calculation. Nomura and Tatewaki (1982).

strongly interacting with the P_0 bound level (see table 4). Since lower levels are identified as members of the $3dnd \ ^1S$ series, this level has to be identified as the ' $4p^2$ ' 1S_0 level. This leads us to reverse the label previously given in the literature, identifying P_0 as the ' $3d^2$ ' 1S_0 level even if several calculations predict its $4pnp$ character to be larger than the dd character. A better conclusion is that single particle labels are not adequate for such strongly correlated levels. Now consider the 3P branch of figure 2(a). The rapid increase of ν_{3d} just below the 3d threshold gives evidence that the $3dnd \ ^3P$ series is perturbed by a $4pnp \ ^3P$ state. The state involved is the $4p5p \ ^3P$ state which is diluted into the high-lying members of the $3dnd \ ^3P$ series and probably also affects the autoionizing spectrum above the 3d threshold.

This treatment in LS coupling has been completed by a four-channel analysis based on the jj -coupled reaction matrix $K_{\text{eff}}^{J=0}$ referring to the four $3dnd$ and $4pnp$

4942

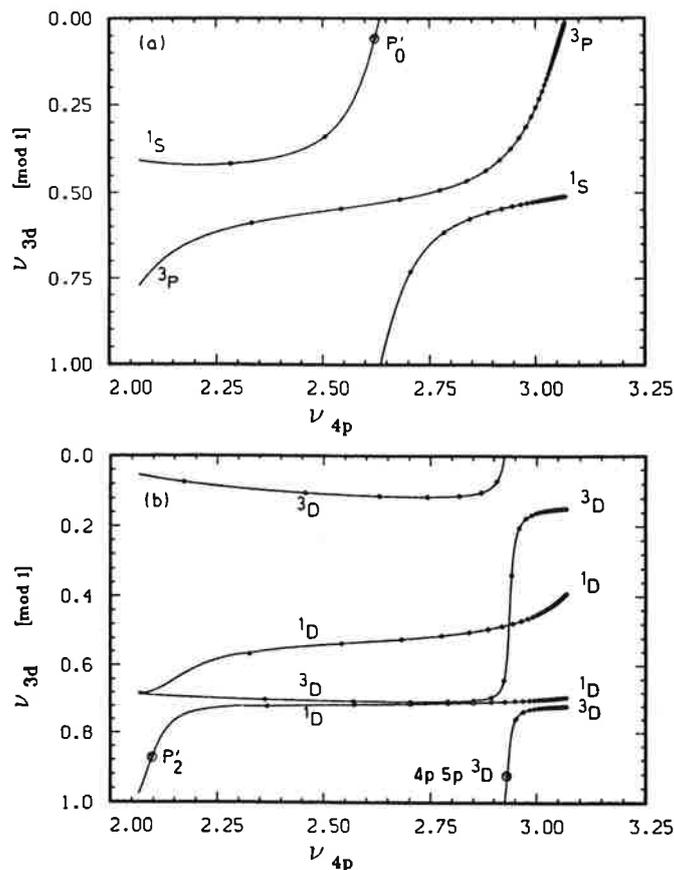
M Aymar and M Telmini

Figure 2. Lu-Fano plot of autoionizing levels in the $-\nu_{3d} \pmod{1}$ against ν_{4p} plane. The curves and theoretical energies are calculated with *LS*-coupled reaction matrices: (a) 1S and 3P series; (b) 1D and 3D series.

closed channels. The theoretical Lu-Fano plot of the $J = 0^e$ levels on the $-\nu_{3d_{3/2}} \pmod{1}$ against $\nu_{3d_{3/2}}$ is displayed in figure 3. The squares correspond to experimental levels (sc) and the dots to predicted $J = 0^e$ levels expected to lie between the $4s$ and $3d_{3/2}$ thresholds. The shape of the curve considerably differs from a two-channel Lu-Fano plot describing two weakly coupled Rydberg series converging to two different fine structure levels. The absence of a horizontal branch indicates that the $3d_{3/2}nd_{3/2}$ $J = 0$ series is strongly coupled to the $3d_{5/2}nd_{5/2}$ series. The behaviour of $3dnd$ $J = 0$ series of Ca differs from that of $4dnd$ $J = 0$ series of Sr and $5dnd$ $J = 0$ series of Ba. This can be seen by comparing figure 3 with figure 8 of Kompitsas *et al* (1991) obtained in Sr and the figure 6 of Aymar *et al* (1983) dealing with Ba. The differences in channel structure patterns are related to the differences in the perturbations of the $(m_0 - 1)dnd$ series by low members of the m_0pnp series ($m_0 = 4, 5$ and 6 for Ca, Sr and Ba respectively). The $5dnd$ $J = 0$ series of Ba are perturbed by the $6p^2$ 1S_0 level while the $4dnd$ $J = 0$ series of Sr interacts with the $5p^2$ 1S_0 and $5p6p$ 3P_0 levels. However these levels affect the low members of the $(m_0 - 1)dnd$ series only and in a large spectral range below the $(m_0 - 1)d_{3/2}$ threshold the Lu-Fano plots display a two-channel regular pattern corresponding to a

$J = 0$ and $J = 2$ even parity spectra of Ca

4943

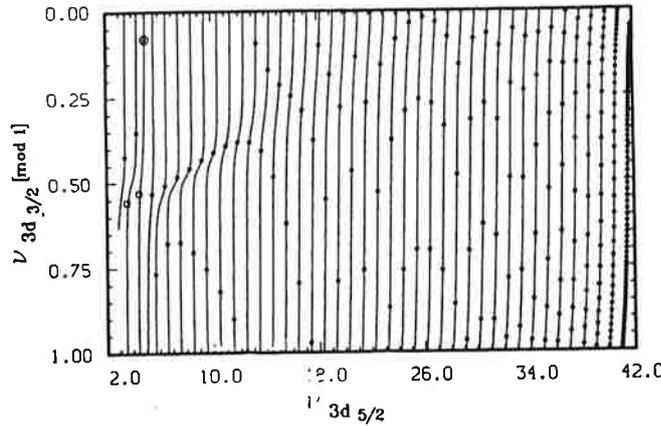


Figure 3. Lu-Fano plot of the autoionizing $J = 0^e$ levels in the $-\nu_{3d_{3/2}} \pmod{1}$ against $\nu_{3d_{5/2}}$ plane, below the $3d_{3/2}$ threshold ($\nu_{3d_{3/2}} = 42.522$). The curves and theoretical energy levels (\bullet) are calculated with jj -coupled effective reaction matrix $K_{\text{eff}}^{J=0}$. (\odot): corresponds to the P'_0 level and the squares to experimental levels (sc).

$(m_0 - 1)d_{3/2}nd_{3/2}$ series weakly perturbed periodically by the $(m_0 - 1)d_{5/2}nd_{5/2}$ levels. The complicated pattern displayed in figure 3 is due to the perturbation of the $3dnd$ $J = 0$ series by the $'4p^2'$ 1S_0 (P'_0 perturber) and $4p5p$ 3P_0 levels, the dd - pp coupling inducing a mixing between the $(m_0 - 1)nd$ $J = 0$ series of Ca larger than in Sr and Ba.

Table 5. MQDT parameters calculated with the R -matrix method for the $J = 0^e$ spectrum of Ca, Sr and Ba at the $(m_0 - 1)d_{3/2}$ threshold. The μ_α and $U_{i\alpha}$ parameters correspond to the $(m_0 - 1)dnd$ 3P_0 and 1S_0 eigenchannels.

α	Ca ($m_0 = 4$)		Sr ($m_0 = 5$)		Ba ($m_0 = 6$)	
	1	2	1	2	1	2
μ_α	0.41	0.62	0.478	0.488	0.51	0.39
$i=1$	0.69	0.48	0.71	0.59	0.77	0.63
$i=2$	-0.57	0.59	-0.58	0.73	-0.63	0.77
$U_{i\alpha}$	0.36	-0.37	0.32	-0.20	0.08	0.01
$i=3$	0.36	-0.37	0.32	-0.20	0.08	0.01
$i=4$	-0.25	-0.53	-0.23	-0.28	-0.05	0.01
$\mu_1 - \mu_2$	-0.21		-0.01		0.12	
$\alpha = 1$	$(m_0 - 1)dnd$ 3P_0		$i = 1$ $(m_0 - 1)d_{3/2}nd_{3/2}$			
$\alpha = 2$	$(m_0 - 1)dnd$ 1S_0		$i = 2$ $(m_0 - 1)d_{5/2}nd_{5/2}$			
			$i = 3$ $m_0p_{1/2}n_{1/2}$			
			$i = 4$ $m_0p_{3/2}n_{3/2}$			

More quantitative comparison of the channel mixing in Ca, Sr and Ba can be obtained from the MQDT parameters deduced from the four-channel $K_{\text{eff}}^{J=0}$ reaction matrices calculated with the R -matrix method. Values obtained near the $(m_0 - 1)d_{3/2}$ threshold for the μ_α and $U_{i\alpha}$ parameters associated with $(m_0 - 1)dnd$ 3P_0 and 1S_0 eigenchannels are displayed in table 5. Values for Sr and Ba correspond to unpublished intermediate results obtained by Kompitsas *et al* (1991) and Greene and Aymar (1991) respectively. The $5dnd$ eigenchannels of Ba are almost uncoupled with

4944

M Aymar and M Telmini

the $6pnp$ channels while strong mixing occurs between the $3dnd$ and $4pnp$ channels of Ca (and between $4dnd$ and $4pnp$ channels of Sr)—compare the $U_{3\alpha}$ and the $U_{4\alpha}$ matrix elements. Although the U_{21} and U_{12} matrix elements have comparable magnitude in Ca and Sr, strong differences occur for the $(m_0 - 1)dnd$ series of Ca and Sr. In fact the strength of the coupling between the two $J = 0$ series depends not only on the $U_{i\alpha}$ matrix elements but also on the $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2$ value. This point has been shown analytically by Giusti-Suzor and Fano (1984) for the case of two interacting channels. The differences between Ca and Sr result from the fact that $|\Delta\mu|$ is very large in Ca and particularly small in Sr. For two $(m_0 - 1)nd$ series not coupled to other series, $\Delta\mu$ is expected to be positive since for a given n the 1S_0 level lies above the 3P_0 one. As visible in table 5, such property holds in Ba near the $5d_{3/2}$ threshold but not in Ca and Sr because of the strong dd–pp mixing.

Table 6. Energy positions, effective quantum numbers and LS designations of $J = 0^e$ autoionizing resonances below 62500 cm^{-1} . The first column corresponds to the positions of maxima in the calculated photoionization spectra $4s5p \ ^1P_1 \rightarrow J = 0^e$. The energies in the second column, effective quantum numbers and labels are obtained from $K_{\text{eff}}^{J=0}$.

$E_{\sigma} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$E_{K_{\text{eff}}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu_{d_{5/2}}$	$\nu_{d_{3/2}}$	Label	(LS)
53 596	53 597.9	3.41	3.42	3d4d	1S_0
54 461	54 462.1	3.58	3.59	3d4d	3P_0
57 155	57 165.6	4.33	4.35	3d5d	1S_0
57 675	57 675.5	4.53	4.55	3d5d	3P_0
58 715	58 705.0	5.04	5.08	$^4p^2$	1S_0
59 371	59 377.8	5.49	5.43	3d6d	3P_0
59 657	59 659.7	5.72	5.76	3d6d	1S_0
60 366	60 373.1	6.44	6.51	3d7d	3P_0
60 496	60 497.1	6.60	6.67	3d7d	1S_0
60 996	61 004.5	7.38	7.48	3d8d	3P_0
61 093	61 094.8	7.56	7.67	3d8d	1S_0
61 422	61 430.3	8.32	8.46	3d9d	3P_0
61 508	61 508.9	8.53	8.68	3d9d	1S_0
61 723	61 731.3	9.24	9.43	3d10d	3P_0
61 803	61 803.6	9.51	9.72	3d10d	1S_0
61 944	61 951.9	10.15	10.46	3d11d	3P_0
62 019	62 019.8	10.49	10.77	3d11d	1S_0
62 111	62 118.7	10.53	11.39	3d12d	3P_0
62 182	62 182.6	11.47	11.84	3d12d	1S_0
62 240	62 248.1	11.95	12.37	3d13d	3P_0
62 306	62 308.0	12.44	12.92	3d13d	1S_0
62 343	62 350.8	12.84	13.36	3d14d	3P_0
62 403	62 406.1	13.40	14.01	3d14d	1S_0
62 427	62 434.1	13.72	14.37	3d15d	3P_0
62 498	62 483.4	14.43	15.09	3d15d	1S_0

The energy positions of predicted $J = 0^e$ levels located below 62500 cm^{-1} are compiled in table 6. These values differ from those computed by neglecting spin-orbit effects, mainly in high-energy range below the $3d_{3/2}$ threshold. The assumption of negligible spin-orbit effects justified below the $4s$ threshold is no longer valid near the $3d_{3/2}$ threshold. The wavefunction composition of $3dnd$ levels strongly evolves with n and no pure coupling, either jj or LS , holds for most levels. Below 62500 cm^{-1} ,

$J = 0$ and $J = 2$ even parity spectra of Ca

4945

LS labels are given in table 6, such a designation being more suitable than jj -label for most levels. Predicted energy and wavefunction composition of the P'_0 level are almost identical to those obtained in LS calculation, confirming that the $4p^2 \ ^1S_0$ label is most suitable for this level. This level strongly affects the low-lying $3dnd \ ^1S_0$ levels which are repelled below the corresponding 3P_0 . Above $62\,500 \text{ cm}^{-1}$, it is quite impossible to give a label to the levels, mainly in the high-energy range where the $4p5p \ ^3P_0$ level is spread out over various levels.

3.3. Photoionization spectra

We have calculated the photoionization spectra corresponding to the $4s4p \ ^1P_1 \rightarrow J = 0^e$ and $4s5p \ ^1P_1 \rightarrow J = 0^e$ spectra. The position of the resonant peaks do not depend on the initial state while their intensity depends on the starting level. Only results corresponding to the $4s5p \ ^1P_1$ initial state are presented here, in figure 4 and in table 4. All of the peaks but the lowest ones are very narrow. The widths of the resonant peaks are related to the gaps between the branches of the curve $\tau = f(\nu_{d,1/2})$ displayed in figure 1, whose size measures the strength of the interaction of the $3dnd$ and $4pnp$ series with the $4s\epsilon s$ continuum. The narrower resonances correspond to $3dnd \ ^3P_0$ autoionizing levels and the largest one to the P'_0 doubly excited state. It is interesting to note the resonance ascribed to the $4p^2 \ ^1S_0$ level (P'_0) with a width $\Gamma \sim 80 \text{ cm}^{-1}$ is narrower than the homologous $5p^2 \ ^1S_0$ of Sr ($\Gamma \sim 230 \text{ cm}^{-1}$) (Kompitsas *et al* 1991) and $6p^2 \ ^1S_0$ of Ba ($\Gamma \sim 300 \text{ cm}^{-1}$) (Aymar *et al* 1982). The two levels $3d4d \ ^3P_0$ and $3d5d \ ^3P_0$ previously observed (SC) are depicted by vertical arrows. These levels are very difficult to excite from a 1P_1 state and correspond to very weak peaks (depicted by vertical bars) close to the experimental observations. The members of the $3dnd \ ^1S_0$ and $3dnd \ ^3P_0$ series are marked by vertical bars drawn at different ordinates. The height of the peaks varies irregularly along each series, the $3d4d \ ^3P_0$, $3d5d \ ^1S_0$ and $3d7d \ ^1S_0$ and 3P_0 levels being particularly difficult to excite from the $4s5p \ ^1P_1$ level.

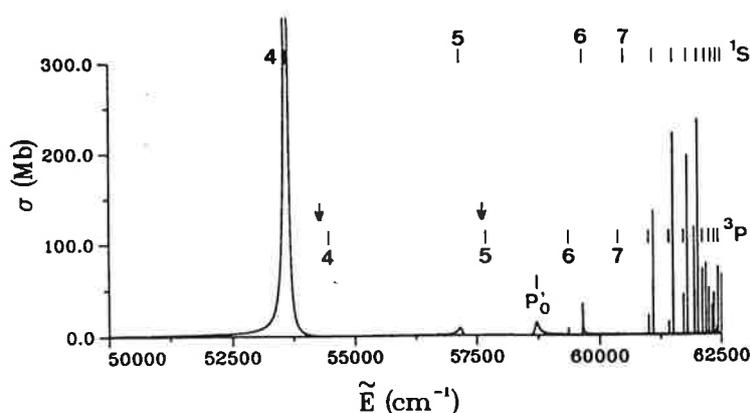


Figure 4. Calculated photoionization cross sections for the $4s5p \ ^1P_1 \rightarrow J = 0^e$ process below $62\,500 \text{ cm}^{-1}$. The vertical bars depict the various members of the two $3dnd \ ^3P_0$ and 1S_0 series as well as the P'_0 level. The vertical arrows indicate the positions of the observed resonances (SC).

4946 *M Aymar and M Telmini***4. The $J = 2$ even parity spectrum****4.1. Bound spectrum**

Below the 4s ionization limit, the $J = 2^e$ spectrum consists of the Rydberg series $4snd\ ^1D_2$ and 3D_2 and of doubly excited states pertaining to the $3d^2$, $3d5s$ and $4p^2$ configurations. Neglecting spin-orbit effects, Armstrong *et al* (1977) have fitted empirical MQDT models to their experimental data treating separately the triplets and singlets. The perturbation of the $4snd\ ^3D_2$ series by the $3d5s\ ^3D_2$ level was reproduced by a two-channel model ($4snd+3dns$) while a four-channel treatment ($4snd+3dns+3dnd+4pnp$) was used to analyse the perturbation of the $4snd\ ^1D_2$ series by the doubly excited states $3d5s\ ^1D_2$, P_2 (labelled there as $4p^2\ ^1D_2$) and P'_2 ($3d^2\ ^1D_2$). The validity of these empirical models will be discussed further in section 5.

We performed an 11-channel treatment using the $K^{J=2}$ short-range reaction matrix. Figure 5 compares the theoretical Lu-Fano plot with experimental data (sc). The perturbation of the 1D_2 series by the low-lying P_2 level is as well described as by Armstrong *et al* (1977) (see their figure 10) while some larger discrepancies are visible in the high-energy range, our calculated energies for the $4snd\ ^1D_2$ and 3D_2 being larger than the experimental ones. However for $n > 30$ the deviations are always smaller than 1 cm^{-1} . Accounting for the large energy dependence of the MQDT parameters, good representation of the low-lying $4s3d\ ^1D_2$ and 3D_2 levels is obtained while, as discussed by Armstrong *et al* (1977), it is difficult to fit these low-lying levels using empirical MQDT models. The avoided crossings between the various branches of the Lu-Fano plot are hardly visible, justifying the treatment done by Armstrong *et al* (1977) which neglects the 1D_2 - 3D_2 mixing as well as the interaction of the $4snd$ series with the 3P_2 and 3F_2 doubly excited states. Table 3 shows that the energies of doubly excited states located below the first limit are correctly reproduced by our calculation.

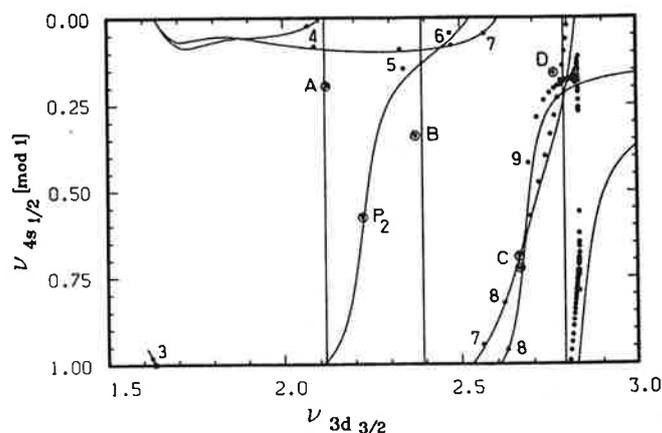


Figure 5. Lu-Fano plot of the $J = 2^e$ bound levels in the $-\nu_{4s 1/2} \pmod{1}$ against $\nu_{3d 3/2}$ plane. The solid line is calculated with the jj -coupled reaction matrix $K^{J=2}$; the symbols for experimental level positions (sc) are: (●) $4snd$ labelled by their n value, (○) doubly excited states: P_2 , A: $4p^2\ ^3P_2$, B: $3d^2\ ^3F_2$, C: $3d5s\ ^1,^3D_2$, D: $3d^2\ ^3P_2$.

The R -matrix calculation permits the previous assignment of the levels to be checked. Our work confirms the previous labels given to the $4p^2\ ^3P_2$, $3d^2\ ^3F_2$, $3d^2$

$J = 0$ and $J = 2$ even parity spectra of Ca

4947

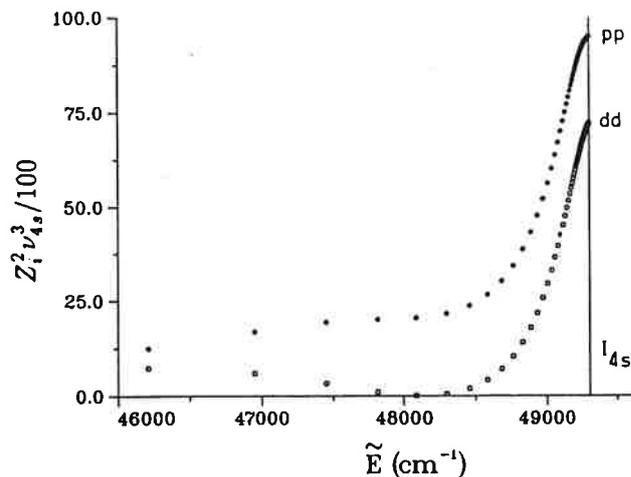


Figure 6. Admixture per unit energy range of 3dnd (\square) and 4pnp (\bullet) 1D_2 channels in the bound 1D_2 levels. These coefficients are calculated with K^{1D} .

3P_2 and the $3d5s \ ^1,^3D_2$ levels. The labelling of the P_2 and P'_2 doubly excited states is less evident. Figure 6 displays the admixture per unit energy range ($Z_i^2 \nu_{4s}^3$) of 3dnd and 4pnp 1D_2 channels into the high-lying 1D_2 levels. The $3d5s \ ^1D_2$ level and high-lying members of the $4snd \ ^1D_2$ series have significant admixture of both channels, the admixture of the 4pnp channel being the largest. This figure can be compared with figure 9 of Armstrong *et al* (1977) which, however, assumes that the P'_2 level is the $3d^2 \ ^1D_2$ level and that this level does not interact with the P_2 level identified with the $4p^2 \ ^1D_2$ level. Figure 6 confirms that no level corresponds to the P'_2 level. Although the P'_2 and P_2 levels cannot be ascribed adequately by single particle labels, our calculation (see table 4) indicates that it is better to reverse the labels used in the literature, identifying the P_2 level with the ' $3d^2$ ' 1D_2 level and the P'_2 level with the ' $4p^2$ ' 1D_2 level.

4.2. Energy positions of autoionizing resonances

As in the $J = 0^e$ case, the positions of the 4pnp perturbers of the $3dns, nd \ J = 2$ Rydberg series were deduced from LS -coupled reaction matrices. The independent Lu-Fano plots of 1D and 3D states in the $\nu_{3d} \pmod{1}$ against ν_{4p} plane are drawn in figure 2(b). Two states having a large pp character are found, corresponding to the sharp rise of the 1D branch just above the 4s threshold and to the discontinuity of the 3D branch around $\nu_{4p} = 2.9$. The lower state at $E = 49696 \text{ cm}^{-1}$ with large admixture of both pp and dd channels (see table 4) corresponds to the P'_2 level. The higher state at 61871 cm^{-1} is identified with the $4p5p \ ^3D_2$ state. The $4p5p \ ^1D_2$ level is found to lie above the 3d threshold. Finally the $3dnl \ J = 2$ levels are expected to be perturbed by three 4pnp $J = 2$ levels: P'_2 , $4p5p \ ^3D_2$ and $4p5p \ ^3P_2$. (See section 3.2 and figure 2.)

This treatment in LS coupling has been completed by a nine-channel analysis based on the jj -coupled effective reaction matrix referring to $3dnl$ and 4pnp closed channels. The theoretical Lu-Fano plot of the $J = 2^e$ levels in the $-\nu_{d,1/2} \pmod{1}$ against $\nu_{d,1/2}$ plane is displayed in figure 7(a) and (b). The squares correspond to

4948

M Aymar and M Telmini

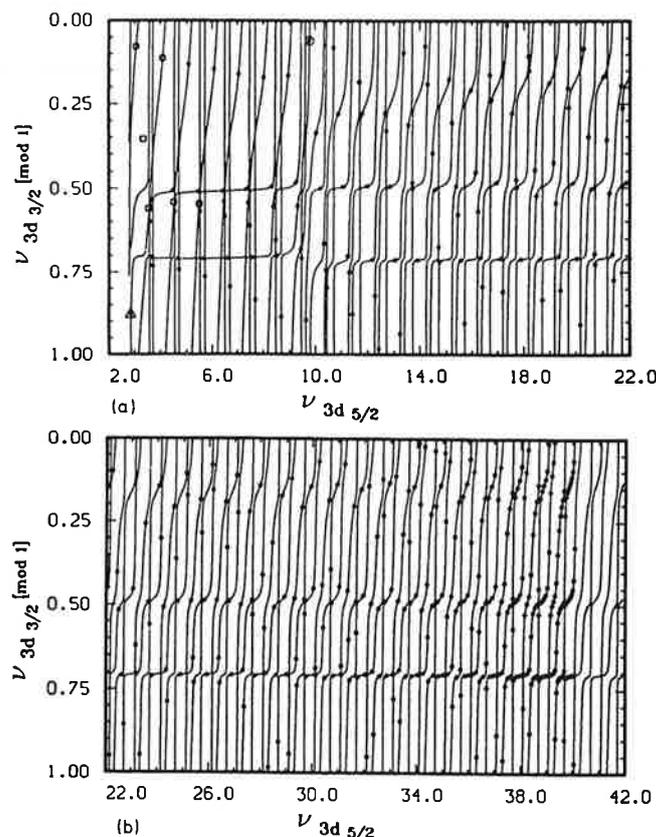


Figure 7. Lu-Fano plot of the autoionizing $J = 2^e$ levels in the $-\nu_{3d_{3/2}} \pmod{1}$ against $\nu_{3d_{5/2}}$ plane. The curves and theoretical energy levels (\bullet , \circ , Δ) are calculated with the jj -coupled effective reaction matrix $K_{\text{eff}}^{J=2}$. (Δ): corresponds to the P'_2 level, (\circ): to the $4p5p \ ^3D_2$ level and the squares to experimental levels (sc).

the observed $J = 2$ levels (sc) and the dots to the calculated energy positions of unobserved levels. The energy positions of the levels located below 62500 cm^{-1} are given in the third column of table 7.

Compared to figure 3, this plot shows a more regular pattern of Rydberg series converging to the $3d_{3/2}$ threshold, periodically perturbed by levels converging to the higher $3d_{5/2}$ threshold. The $3d_{3/2}ns_{1/2}$, $3d_{3/2}nd_{3/2}$ and $3d_{3/2}nd_{5/2}$ series are characterized by quantum defects around 2.3, 0.5 and 0.8 respectively. Most of the $3d_{3/2}ns_{1/2}$ levels lie close to a horizontal line while larger deviations occur for $3d_{3/2}nd_{3/2}$ and, more significantly, $3d_{3/2}nd_{5/2}$ levels, showing that these latter series interact more strongly with series converging to higher thresholds $3d_{5/2}$ or $4p_{1/2,3/2}$. The vertical branches correspond to $3d_{5/2}nl$ perturbers except a branch near $\nu_{d_{5/2}} \simeq 9.8$ due to the $4p5p \ ^3D_2$ level. We have analysed in detail the wavefunctions of energy levels below 62500 cm^{-1} . Our conclusion for the P'_2 and $4p5p \ ^3D_2$ levels confirm the results obtained in LS -coupling. Low-lying $3dnl$ levels are better described in LS -coupling than in jj -coupling while the opposite holds for high-lying levels. Corresponding labels are given in table 7. Detailed analysis shows that the pattern of interacting series evolves as $\nu_{d_{5/2}}$ increases, this evolution being related to the

J = 0 and J = 2 even parity spectra of Ca

4949

Table 7. Energy positions, effective quantum numbers and *jj* or *LS* designations of $J = 2^e$ autoionizing resonances below 62500 cm^{-1} . The two first columns correspond to the positions of maxima in the calculated photoionization spectra from the $4s4p \ ^1P_1$ and 3P_1 levels respectively. The energies in the third column, effective quantum numbers and labels are obtained from $K_{\text{eff}}^{J=2}$.

<i>E</i> (cm ⁻¹)					
$4s4p \ ^1P_1$	$4s4p \ ^3P_1$	$K_{\text{eff}}^{J=2}$	$\nu_{d_{5/2}}$	$\nu_{d_{3/2}}$	Label
49526		49698.4	2.87	2.88	$4p^2 \ ^1D_2$
51381	51375	51373.8	3.07	3.08	$3d4d \ ^3D_2$
53966	53965	53963.8	3.48	3.49	$3d4d \ ^3F_2$
54376	54375	54360.9	3.56	3.57	$3d4d \ ^1D_2$
54501	54495	54498.0	3.59	3.60	$3d4d \ ^3P_2$
		54961.2	3.69	3.70	$3d_{3/2}6s$
56226	55525	55075.9	3.72	3.73	$3d_{5/2}6s$
56476	56475	56474.0	4.10	4.11	$3d5d \ ^3D_2$
57556	57555	57555.0	4.48	4.50	$3d5d \ ^3F_2$
57656	57655	57653.5	4.52	4.55	$3d5d \ ^1D_2$
57706	57705	57705.6	4.55	4.57	$3d5d \ ^3P_2$
	58220	58007.7	4.68	4.71	$3d_{3/2}7s$
		58076.1	4.71	4.74	$3d_{5/2}7s$
58791	58795	58789.7	5.10	5.13	$3d_{3/2}6d_{5/2}$
59341		59343.7	5.47	5.51	$3d_{3/2}6d_{3/2}$
59381	59385	59383.7	5.50	5.54	$3d_{5/2}6d_{3/2}$
59416	59420	59419.1	5.52	5.57	$3d_{5/2}6d_{5/2}$
	59705	59589.9	5.66	5.71	$3d_{3/2}8s$
59616		59652.3	5.71	5.76	$3d_{5/2}8s$
60051	60051	60051.4	6.08	6.15	$3d_{3/2}7d_{5/2}$
60366	60367	60366.3	6.43	6.51	$3d_{3/2}7d_{3/2}$
60391	60391	60390.8	6.46	6.54	$3d_{5/2}7d_{3/2}$
60426		60425.5	6.51	6.59	$3d_{5/2}7d_{5/2}$
60470.5		60517.8	6.63	6.71	$3d_{3/2}9s$
60546.5	60601	60578.7	6.71	6.79	$3d_{5/2}9s$
60815.5	60810	60815.6	7.06	7.16	$3d_{3/2}8d_{5/2}$
61005.5	61007	61007.0	7.39	7.50	$3d_{3/2}8d_{3/2}$
61028.5	61029	61028.6	7.43	7.55	$3d_{5/2}8d_{3/2}$
61061.5	61064	61062.9	7.49	7.61	$3d_{5/2}8d_{5/2}$
61085.5	61133	61108.2	7.58	7.71	$3d_{3/2}10s$
61137	61179	61168.7	7.71	7.84	$3d_{5/2}10s$
61312	61309	61312.4	8.02	8.17	$3d_{3/2}9d_{5/2}$
61433.5	61436	61435.9	8.33	8.50	$3d_{3/2}9d_{3/2}$
61454.5	61457	61456.9	8.39	8.56	$3d_{5/2}9d_{3/2}$
61487	61481.5	61490.9	8.48	8.65	$3d_{5/2}9d_{5/2}$
61499.5	61515	61506.5	8.52	8.70	$d_{3/2}11s$
61535.5	61568	61566.4	8.70	8.89	$3d_{5/2}11s$
61647	61644	61649.7	8.96	9.17	$3d_{3/2}10d_{5/2}$
61729	61735	61735.9	9.26	9.48	$3d_{3/2}10d_{3/2}$
61754	61753.5	61753.9	9.32	9.55	$3d_{5/2}10d_{3/2}$
61760.5	61787	61785.4	9.44	9.68	$3d_{3/2}12s$
61788.5		61791.7	9.46	9.71	$3d_{5/2}10d_{5/2}$
61814.5	61863.5	61835.6	9.64	9.90	$3d_{5/2}12s$
	61827.5	61871.6	9.79	10.06	$4p5p \ ^3D_2$
61910.5	61926.5	61929.3	10.05	10.34	$3d_{3/2}11d_{5/2}$
61958	61961	61961.0	10.19	10.50	$3d_{3/2}11d_{3/2}$
61994.5	61992	61991.3	10.34	10.66	$3d_{5/2}11d_{3/2}$

4950 *M Aymar and M Telmini*

Table 7. (continued)

<i>E</i> (cm ⁻¹)					
4s4p ¹ P ₁	4s4p ³ P ₁	<i>K</i> _{eff} ^{<i>J=2</i>}	$\nu_{d_{5/2}}$	$\nu_{d_{3/2}}$	Label
61 975		62 005.3	10.42	10.74	3d _{3/2} 13s
62 012.5	61 014.5	62 014.8	10.46	10.80	3d _{5/2} 11d _{5/2}
62 037	62 060	62 062.4	10.72	11.08	3d _{5/2} 13s
62 090.5	62 093	62 093.7	10.90	11.28	3d _{3/2} 12d _{5/2}
62 123	62 126	62 125.6	11.10	11.49	3d _{3/2} 12d _{3/2}
62 136.5		62 154.7	11.28	11.70	3d _{3/2} 14s
62 157.5	62 158	62 161.2	11.32	11.75	3d _{5/2} 12d _{3/2}
62 176	62 179	62 178.3	11.44	11.88	3d _{5/2} 12d _{5/2}
62 194.5		62 216.9	11.71	12.18	3d _{5/2} 14s
62 228.5	62 228	62 228.5	11.80	12.28	3d _{3/2} 13d _{5/2}
62 251.5	62 253	62 253.1	11.99	12.49	3d _{3/2} 13d _{3/2}
62 261	62 274.5	62 277.1	12.18	12.71	3d _{3/2} 15s
62 289	62 289	62 288.7	12.28	12.82	3d _{5/2} 13d _{3/2}
62 302.5	62 305	62 305.1	12.42	12.98	3d _{5/2} 13d _{5/2}
62 336	62 335	62 333.7	12.67	13.28	3d _{3/2} 14d _{5/2}
		62 338.7	12.72	13.33	3d _{5/2} 15s
62 353.5	62 354	62 353.5	12.86	13.49	3d _{3/2} 14d _{3/2}
62 361	62 369.5	62 372.7	13.05	13.71	3d _{3/2} 16s
	62 391	62 392.2	13.24	13.94	3d _{5/2} 14d _{3/2}
62 402	62 404	62 403.8	13.38	14.10	3d _{5/2} 14d _{5/2}
62 409.5	62 421	62 420.5	13.57	14.31	3d _{3/2} 15d _{5/2}
62 425.5		62 433.0	13.71	14.48	3d _{5/2} 16s
62 434	62 434	62 434.2	13.72	14.50	3d _{3/2} 15d _{3/2}
62 442.5	62 446	62 449.3	13.90	14.71	3d _{3/2} 17s
62 473	62 473	62 473.3	14.20	15.07	3d _{5/2} 15d _{3/2}
62 480.5	62 481	62 480.6	14.30	15.19	3d _{3/2} 16d _{5/2}
62 482.5		62 493.3	14.48	15.38	3d _{5/2} 15d _{5/2}
62 499		62 499.7	14.57	15.50	3d _{3/2} 16d _{3/2}

presence of the 4p5p perturbers. So for example the quantum defect of 3d_{5/2}*n*d_{3/2} (respectively 3d_{5/2}*n*d_{5/2}) series increases from 0.50 to 0.80 (respectively 0.48 to 0.70) as *n* increases from 6 to 15. In the same energy range the quantum defect of the 3d_{5/2}*ns* series is almost constant, being equal to 2.29 ± 0.01 for 6 < *n* < 16 except for the 3d_{5/2}12s level ($\mu = 2.36$) located near the 4p5p ³D₂ perturber.

4.3. Photoionization spectra

We have investigated the photoionization from the 4s4p ¹P₁ and 4s4p ³P₁ levels and calculated the partial cross sections corresponding to *J* = 2^e final states. Starting from the initial state 4s4p ¹P₁ the cross section curve has been extended below the 4s threshold by calculating the discrete oscillator strength density $\nu_{4s,1/2}^3 f(4s4p \ ^1P_1 \rightarrow J = 2^e)$ and expressing it in term of cross section. Results obtained in the 45 000–60 000 cm⁻¹ energy range are shown in figure 8. The broad peak just above the ionization limit corresponds to the P₂' level. This figure, in addition to figure 6, confirms that the P₂' level strongly affects high-lying 4s*nd* ¹D₂ levels and the adjacent continuum. It is interesting to note that a similar effect has been observed in barium where the 5d8p ¹P₁ located just at the 6s threshold dominates the oscillator strength distribution on both sides of the 6s threshold. The vertical bars correspond

$J = 0$ and $J = 2$ even parity spectra of Ca

4951

to theoretical resonances which are only very weakly excited starting from the $4s4p\ ^1P_1$ level. The vertical arrows display the positions of some known resonances (SC). From figure 8 and table 3, our calculation correctly reproduces the positions of these resonances, except $3d4d\ ^3F_2$, but the existence of this level has been questioned by Risberg (1968). Finally let us note the P'_2 level is not excited from the $4s4p\ ^3P_1$ level.

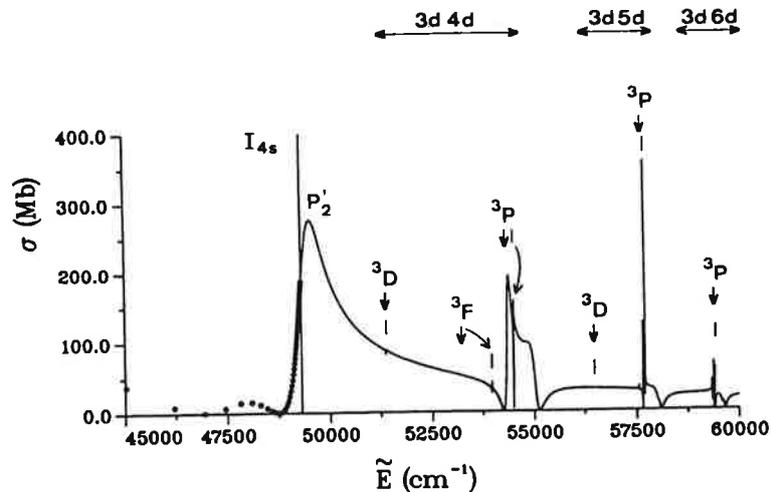


Figure 8. Calculated photoionization cross sections for the $4s4p\ ^1P_1 \rightarrow J = 2^e$ process below 60000 cm^{-1} . The curve below the ionization limit is deduced from the discrete oscillator strength density $\nu_{4s,1/2}^3 f(4s4p\ ^1P_1 \rightarrow J = 2^e)$. The vertical bars depict some theoretical resonances. The vertical arrows indicate the positions of observed resonances (SC).

Partial photoionization cross sections for the $4s4p\ ^1P_1 \rightarrow J = 2^e$ and $4s4p^3P_1 \rightarrow J = 2^e$ processes in the $60000\text{--}62500\text{ cm}^{-1}$ energy range are displayed in figures 9(a) and (b). The positions of maximum of the resonances are compared in table 7 to the energy positions obtained from $K_{\text{eff}}^{J=2}$. The three lists of energies are in good agreement accounting for the fact that the theoretical procedure using K_{eff} is adequate to locate the position of isolated resonances with an error comparable to their autoionization width but not suited to handle overlapping resonances. The $3dns$ levels correspond to the broad complex features visible in figure 9 between the narrow peaks associated with the $3dnd$ levels. Since both $3dns$ series overlap the large deviations visible in table 7 for corresponding levels are not significant. In fact, in figure 9(a), the structures resulting from the overlap of the $3d_{3/2}ns$ and $3d_{5/2}ns$ series exhibit some dips whose positions are very close to the energy positions obtained from $K_{\text{eff}}^{J=2}$. The differences between the widths of $3dnd$ and $3dns$ resonances indicate that the $3dnd\text{--}4s\epsilon d$ interaction is much smaller than the $3dns\text{--}4s\epsilon d$ interaction. The multiplet structure of $3dnd$ configurations can be seen in figure 9(a) for $n = 7$ and 8. In order of increasing energy the $3d_{3/2}nd_{5/2}$, $3d_{3/2}nd_{3/2}$, $3d_{5/2}nd_{3/2}$ and $3d_{5/2}nd_{5/2}$ levels appear successively. The former levels relatively far from the others are associated with very small peaks superposed on the $3d_{5/2}ns$ broad structures. The series $3d_{5/2}nd_{5/2}$ ($3d_{5/2}nd_{3/2}$) are depicted in figure 9(a) (figure 9(b)) by vertical bars. The heights of the $3dnd$ resonances strongly depend on the initial level. The highest peaks occurring in the photoionization spectrum from the $4s4p\ ^1P_1$ level correspond

4952 *M Aymar and M Telmini*

for the most part to $3d_{5/2}nd_{5/2}$ levels which have the largest 1D_2 character. The photoionization spectrum from the $4s4p\ ^3P_1$ level is dominated by the $3d_{5/2}nd_{3/2}$ resonances (with maximum 3P_2 character) below 61780 cm^{-1} while in the higher energy range the $4p5p\ ^3D_2$ perturber induces marked irregularities in the evolution of the height of the peaks. The broad complex structure depicted by B and C in figure 9(b) corresponds to the $4p5p\ ^3D_2$ level overlapping with the neighbouring $3d_{5/2}12s$ level. Finally let us note the $4p5p\ ^3D_2$ is not excited from the $4s4p\ ^1P_1$ level.

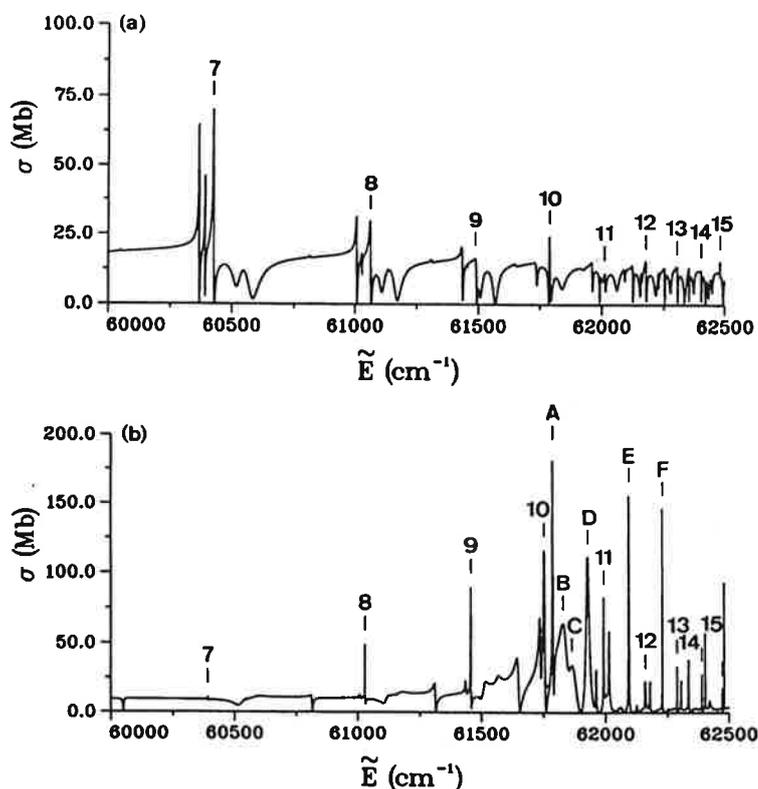


Figure 9. (a) Calculated photoionization cross sections for the $4s4p\ ^1P_1 \rightarrow J = 2^e$ process. The $3d_{5/2}nd_{5/2}$ resonances labelled by their n values are depicted by vertical bars. (b) Calculated photoionization cross sections for the $4s4p\ ^3P_1 \rightarrow J = 2^e$ process. The $3d_{5/2}nd_{3/2}$ resonances labelled by their n values as well as some other intense resonances (A: $3d_{3/2}12s + 3d_{5/2}10d_{5/2}$, C: $4p5p\ ^3D_2 + 3d_{5/2}12s$, D, E, F: $3d_{3/2}nd_{5/2}$ with $n = 11, 12$ and 13) are depicted by vertical bars.

5. Discussion

Several previous calculations on the bound $J = 0^e$ and $J = 2^e$ spectra of Ca have been mentioned throughout this paper and some further comparison of our results with these calculations are discussed now.

Let us first compare the MQDT parameters calculated with the R -matrix method with those obtained empirically by Armstrong *et al* (1977) and Wynne and Armstrong

$J = 0$ and $J = 2$ even parity spectra of Ca

4953

(1979). The values of μ_α and of some $U_{i\alpha}$ matrix elements obtained at the 4s threshold in LS -coupling for the 1S_0 , 1D_2 and 3D_2 series are compared in table 8. The empirical MQDT models fitted to energies involve simplifying assumptions concerning the number of interacting channels and the identifications of perturbers. A two-channel model was used to describe the $4sns$ 1S_0 series and Wynne and Armstrong (1979) pointed out the same accuracy is achieved by assuming the perturber to be either $4p^2$ 1S_0 or $3d^2$ 1S_0 . In the fitting of the 1D_2 series Armstrong *et al* (1977) assumed the lowest perturber to be $4p^2$ 1D_2 and the highest the $3d^2$ 1D_2 and moreover that the perturbers do not interact among themselves. In the R -matrix calculations no hypothesis is done on the identification of the perturbers and the d^2 - p^2 interaction is accounted for.

Table 8. MQDT parameters at the 4s threshold.

i, α	1 4sns	2 3dnd	3 4pnp	
1S_0				
	a	b	c	
μ_1	0.372	0.350	0.335	
μ_2	0.638		0.745	
μ_3	0.026	0.172		
U_{21}	0.327		0.18	
U_{31}	-0.175	0.23		
U_{32}	-0.250			
$i\alpha$	1 4snd	2 3dns	3 3dnd	4 4pnp
1D_2				
	d	e		
μ_1	0.714	0.801	0.860	0.869
μ_2	0.341	0.337	0.353	0.334
μ_3	0.526	0.184	0.106	
μ_4	0.158	0.213	0.930	
U_{21}	-0.352	0.418	0.264	0.266
U_{31}	0.408	0.335	0.209	
U_{41}	-0.317	0.240	-0.160	
U_{32}	0.465	0	-0.262	
U_{42}	0.533	0	0.273	
U_{43}	-0.568	0	0.587	
3D_2				
	d	e	d	f

^a This work; three-channel treatment.

^b Armstrong *et al* (1977), Wynne and Armstrong (1979); two-channel fitting with $P_0 = 4p^2$ 1S_0 .

^c Wynne and Armstrong (1979); two-channel fitting with $P_0 = 3d^2$ 1S_0 .

^d This work; four-channel calculation.

^e Armstrong *et al* (1977); four-channel fitting.

^f Armstrong *et al* (1977); two-channel fitting.

Table 8 shows that good agreement between calculated and fitted parameters occurs for the 3D_2 series only because this series is not affected by the dd - pp interaction, in contrast with the singlet series. For the 1S_0 and 1D_2 series, the μ_α values associated

4954

M Aymar and M Telmini

with the $3dnd$ and $4pnp$ eigenchannels are completely different because of the neglect of the $3d^2-4p^2$ interaction in the empirical treatments. The $U_{i\alpha}$ matrix elements are also rather different, the $U_{i\alpha}$ elements set equal to zero in the empirical fits having large values in our work. This comparison between MQDT parameters either calculated with R -matrix method or fitted to energies under some simplifying assumptions shows the latter parameters lose part of their original physical meaning and no longer describe short-range interaction. Thus the wavefunctions calculated with fitted MQDT parameters strongly differ from those obtained with more elaborated theoretical methods. This supports the conclusion of Froese Fischer and Hansen (1981, 1985) about the inadequacy of the empirical MQDT for describing Rydberg series perturbed by an isolated perturber, such as nl^2 level.

Now we come back to table 4 which displays the pp and dd character in the four singlet levels of $3d^2$ and $4p^2$ configurations obtained using different approaches. Table 4 shows that all calculations confirm the $3d^2$ and $4p^2$ configurations interact strongly in the four levels. Thus calculations done by neglecting the strong dd - pp interaction, as for example those recently performed by Bhatia *et al* (1990), are expected to give poor results. The agreement between pp and dd characters in the P_0 and P_2 bound levels obtained using different methods is rather poor and the numbers of table 4 must deserve several comments. The W_i values (b results) obtained in the present work must be considered with care. In fact, as explained by Seaton (1983), the W_i values give a good value for the amount of channel i in a particular high-lying level. The use of the W values for low-lying levels is more doubtful. The fact that the sum of the W_{dd} coefficients obtained for the P_0 and P'_0 (respectively P_2 and P'_2) levels is larger than 100 indicates that W_i values for the P_0 and P_2 levels are not reliable. This probably explains the large difference between results (a) and (b) for the P_2 level. We are however more confident of the W_i values relevant to the P'_0 and P'_2 higher-lying levels.

The differences between results (a) and previous results (d) to (h) can be explained as follows. Firstly the MCHF results (d) and (e) as well as results (g) and (h) provided by configuration mixing calculations are obtained using finite bases which do not include the continuum in contrast with results (a). The exact wavefunctions of such strongly correlated levels are expected to critically depend on the size and composition of the basis set. This point has been verified by performing different R -matrix calculations with different basis sets and different sizes of the reaction volume. Percentage characters obtained in these trials differ but the dd character is always dominant in the P_0 and P_2 levels, in contradiction with results (d), (e) and (h). Calculations (d) to (h) also completely neglects core-polarization effects which are included in the R -matrix calculations and found to be very important. Finally it must be emphasized that Ca has proven particularly difficult to describe theoretically by *ab initio* method because of very sensitive centrifugal barrier effects which critically affect the $3d$ orbital. This point is discussed in the papers of Froese Fischer and Hansen (1981, 1985) and Vaeck *et al* (1991) dealing with bound levels of Ca but also in the paper of Greene and Kim (1987) devoted to the absorption spectra. Thus it is not very surprising that different theoretical methods give quite different percentage characters.

In close analogy with Sr (Aymar *et al* 1987, Vaeck *et al* 1988), this work emphasizes that the independent particle model fails to correctly label the $4p^2$ and $3d^2$ singlet levels of Ca. Obtaining level designations is of course of limited interest. A more important point is to test the wavefunctions by calculating observables other

J = 0 and J = 2 even parity spectra of Ca

4955

than energy levels and comparing the theoretical values to experiment. The MCHF wavefunctions of Ca and Sr were recently checked by calculating lifetimes and isotope shifts (see Vaeck *et al* 1988, 1991 and references therein). Because of the known complexity of Ca, we use in this work a sophisticated model potential to describe the $e\text{-Ca}^{2+}$ interaction and an extended two-electron basis in the R -matrix calculation (200 to 400 basis functions for a given SL symmetry). When the comparison with experimental data is possible, the agreement between calculated and observed energy levels is good, giving us some confidence in the reliability of our predictions. But of course additional experimental data are highly desirable to check our calculations.

There is an obvious lack of experimental data concerning the even parity autoionizing spectrum of Ca and we hope this theoretical study will stimulate the experimentalists to investigate photoionization from low-lying $J = 1^{\circ}$ states. Starting from a $J = 1^{\circ}$ level, not only the $J = 0^{\circ}$ and $J = 2^{\circ}$ levels are excited but also the $J = 1^{\circ}$ not investigated in the present work. As done by Kompitsas *et al* (1991, 1992), the use of polarized light might help to identify the resonances. As evident from figures 4, 7 and 9 although spin-orbit effects are not negligible in the autoionizing energy range, it will be difficult to excite all the $3dnl$ levels starting from a given initial state and spectra corresponding to different $^1P_1^{\circ}$ and $^3P_1^{\circ}$ starting levels will be certainly required to get complete information on the $3dnl$ series. The $3dnl$, P'_0 , P'_2 and $4p5p\ ^3D_2$ levels are expected to be easier to excite from an initial state having an important dp character. For the 3P series, the dp character is expected to be the largest for the levels labelled $3d4p\ ^3P$ in the literature. For the 1P_1 series, Froese Fischer and Hansen found the $3d4p\ ^1P_1$ perturber is spread over a large number of low-lying levels with a maximum of 10% for the lowest $4s4p\ ^1P_1$ level.

Note added in proof. A similar theoretical description of the $4sns\ ^1S_0$ and $4snd\ ^1D_2$ Rydberg series of calcium has been obtained by Osanai *et al* (1991) during the completion of this work.

References

- Armstrong J A, Esherick P and Wynne J J 1977 *Phys. Rev. A* **15** 180
 Aymar M 1987 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **20** 6507
 — 1990 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23** 2697
 Aymar M, Camus P and El Himdy A 1982 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **15** L759
 — 1983 *Phys. Scr.* **27** 183
 Aymar M, Luc-Koenig E and Watanabe S 1987 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **20** 4325
 Bhatia K S, Connerade J P and Makdisi Y 1990 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23** 3475
 Fano U and Rau A R P 1986 *Atomic Collisions and Spectra* (New York: Academic)
 Friedrich and Trefftz 1969 *J. Quant. Radiat. Transfer* **9** 333
 Froese Fischer C and Hansen J E 1981 *Phys. Rev. A* **24** 631
 — 1985 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **18** 4031
 Giusti-Suzor A and Fano U 1984 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **17** 215

4956 *M Aymar and M Telmini*

- Greene C H 1985 *Phys. Rev. A* **32** 1880
— 1988 *Fundamental Processes of Atomic Dynamics* ed J Briggs, H Kleinpoppen and H Lutz (New York: Plenum)
- Greene C H and Aymar M 1991 *Phys. Rev. A* **44** 1773
- Greene C H and Kim L 1987 *Phys. Rev. A* **36** 2706
- Kim L and Greene C H 1987 *Phys. Rev. A* **36** 4272
— 1988 *Phys. Rev. A* **38** 2361
- Kompitsas M, Cohen S, Nicolaidis C A, Robaux O, Aymar M and Camus P 1990 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23** 2247
- Kompitsas M, Goutis S, Aymar M and Camus P 1991 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24** 1557
— 1992 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* to be submitted
- Lecomte J M 1987 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **20** 3645
- Lee C M and Lu K T 1973 *Phys. Rev. A* **8** 1241
- Lu K T 1971 *Phys. Rev. A* **4** 579
- Morita N and Suzuki 1990 *Phys. Rev. A* **41** 2375
- Nesbet R K and Jones H W 1977 *Phys. Rev. A* **16** 1161
- Nomura T and Tatewaki H 1982 *Phys. Rev. A* **26** 1516
- Osanai Y, Noro T and Sasaki F 1991 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24** 2641
- Risberg G 1968 *Ark. Fys.* **37** 231
- Seaton M J 1983 *Rep. Prog. Phys.* **46** 167
- Sugar J and Corliss C 1985 *J. Phys. Chem. Data* **14** 51
- Vaeck N, Godefroid M and Hansen J E 1988 *Phys. Rev. A* **38** 2830
— 1991 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24** 361
- Wynne J J and Armstrong J A 1979 *IBM J. Res. Dev.* **23** 490

the 1990s, the number of people in the UK who are aged 65 and over has increased from 10.5 million to 13.5 million (1990-2000) (ONS 2001).

There is a growing awareness of the need to address the health care needs of the elderly population. The Department of Health (2000) has set out a strategy for the NHS to meet the needs of the elderly population. This strategy is based on the following principles:

- To ensure that the NHS is able to meet the needs of the elderly population.
- To ensure that the NHS is able to provide a high quality of care for the elderly population.
- To ensure that the NHS is able to provide a range of services to meet the needs of the elderly population.

The NHS is currently facing a number of challenges in meeting these principles. These challenges are:

- The increasing number of people aged 65 and over.
- The increasing number of people aged 65 and over who are in poor health.
- The increasing number of people aged 65 and over who are in long-term care.

The NHS is currently facing a number of challenges in meeting these principles. These challenges are:

- The increasing number of people aged 65 and over.
- The increasing number of people aged 65 and over who are in poor health.
- The increasing number of people aged 65 and over who are in long-term care.

The NHS is currently facing a number of challenges in meeting these principles. These challenges are:

- The increasing number of people aged 65 and over.
- The increasing number of people aged 65 and over who are in poor health.
- The increasing number of people aged 65 and over who are in long-term care.

The NHS is currently facing a number of challenges in meeting these principles. These challenges are:

- The increasing number of people aged 65 and over.
- The increasing number of people aged 65 and over who are in poor health.
- The increasing number of people aged 65 and over who are in long-term care.

Chapitre 5

LES NIVEAUX AUTOIONISANTS 6p nl DU BARYUM

5.1 Introduction

Le baryum a été dans les dernières années un des atomes le plus souvent choisi par les expérimentateurs intéressés par l'étude des corrélations électroniques. Une des raisons est que parmi tous les alcalino-terreux, le baryum a les seuils d'ionisation les plus bas, et donc l'excitation des niveaux simplement ou doublement excités est facilement réalisable par les lasers opérant dans le visible et l'ultraviolet proche. En particulier, un grand nombre d'études expérimentales a été réalisé sur les séries de Rydberg autoionisantes 6p nl . Ainsi, on trouve dans la littérature une abondance de résultats sur les séries 6p ns [135,136], 6p np [137,138,139], 6p nd [140,141,136,142], 6p ng [143,136], 6p nh [144] et les séries 6p nl mettant en jeu un grand moment cinétique orbital l de l'électron externe [145,103].

Dans les trois dernières années, une attention particulière a été consacrée aux séries 6p nf ($l = 3$). Les différentes études expérimentales ont montré que parmi toutes les séries 6p nl , ce sont les séries 6p nf dont les niveaux ont les plus grandes largeurs d'autoionisation. Ces largeurs sont comparables à la moitié de l'intervalle entre deux résonances successives.

Pour un niveau 6p nl donné, on peut penser que plus l est grand, moins l'interaction à courte portée entre l'électron externe et le coeur ionique est importante et que par con-

séquent la largeur d'autoionisation de ces niveaux doit diminuer avec l . Ce raisonnement, vérifié sur les séries 6pnl ($l \geq 3$) [146], est en contradiction avec les résultats expérimentaux pour les niveaux 6pnl ($l \leq 3$). En particulier, la largeur d'autoionisation des niveaux 6pnf est nettement plus grande que celle des niveaux 6pnp.

Les principales expériences réalisées sur les séries 6pnf ont utilisé deux techniques différentes. Celles de Jones et coll. [146], Bente et Hogervorst [144] et Wang et coll. [147] se basaient sur la technique expérimentale de "l'excitation du coeur isolé" (ICE).

Un deuxième type d'expérience a été réalisé à Amsterdam dans le groupe de W Hogervorst [148]. La technique utilisée consiste à exciter les séries 6pnf à partir des niveaux profonds 5d6p. Cette technique présente l'avantage par rapport à la technique ICE de permettre l'obtention d'un grand nombre de niveaux de séries de Rydberg sur un seul enregistrement par simple balayage de la longueur d'onde du laser excitateur. La technique ICE nécessite un enregistrement séparé pour chaque niveau 6pnf.

Une autre différence importante entre les deux techniques est l'excitation directe des continuums, négligeable par la technique ICE [101] mais importante à partir des niveaux profonds.

Les résultats expérimentaux [148] concernant toutes les séries 6pnf correspondant aux moments cinétiques totaux de $J = 1$ à 5, ont été interprétés par Abutaleb et coll. [148] par un modèle MQDT empirique basé sur le formalisme de Cooke et Cromer (voir section 2.6.2). Pour représenter les niveaux initiaux 5d6p, ces auteurs ont utilisé les fonctions d'onde calculées par Grundevik et coll. [149] dans une étude de la configuration 5d6p en couplage intermédiaire.

La qualité des spectres publiés ainsi que l'absence de calculs *ab initio* sur les séries 6pnf, nous ont amenés à les étudier dans le cadre de la méthode directe de la matrice R . Par ailleurs, ces spectres présentaient une bonne opportunité de comparer les deux variantes de la méthode de la matrice R : la méthode en couplage jj et celle en couplage LS , ce qui complète l'étude systématique réalisée par Greene et Aymar [6] sur les effets de spin-orbite dans les alcalino-terreux lourds. Un autre aspect intéressant était de comparer les paramètres MQDT "déphasés" déduits des calculs de matrice R en utilisant le formalisme développé par J-M Lecomte [101] (voir sections 2.6.3 à 2.6.6), aux paramètres empiriques

utilisés pour analyser les mélanges de voies.

Parmi tous les spectres publiés, nous avons choisi d'étudier les plus compliqués, c'est à dire ceux qui comportaient le plus grand nombre de voies. Il s'agit des spectres $J = 2, 3$ et 4.

5.2 Calculs de matrice R

Nous avons choisi pour rayon du volume de réaction, $r_0 = 25$ u.a., ce qui permet d'englober les niveaux 5d6p dans celui ci.

5.2.1 Calcul en couplage LS

Les symétries LS intervenant dans les spectres $J = 2, 3$ et 4 sont résumées dans la table 5.1. Pour chaque symétrie la taille de la base utilisée est indiquée.

	3P (188)	3D (379)	1D (400)	3F (305)	1F (275)	3G (402)	1G (413)	3H (287)
$J = 2$	×	×	×	×				
$J = 3$		×		×	×	×		
$J = 4$				×		×	×	×

Tableau 5.1: Symétries LS pour $J = 2, 3, 4$.

Sous le seuil 6p, chacune des symétries LS met en jeu un certain nombre de séries de Rydberg 6pnl et de continuums correspondant aux seuils d'ionisation 6s et 5d. Ces voies ouvertes et faiblement fermées sont indiquées sur la table 1 de l'article. Les séries 6pnh n'ont pas été observées sur les spectres expérimentaux de Abutaleb et coll.. Les voies correspondantes ont été considérées comme "fortement fermées" dans notre étude. Un calcul indépendant a été effectué pour chaque symétrie LS , sur une grille d'énergie recouvrant le domaine des spectres expérimentaux. Pour chaque valeur de J , deux matrices de réaction totales sont construites indépendamment à partir des matrices de réaction K^{LS} . Une première matrice, notée K_{jj}^J , est obtenue par l'utilisation de la matrice de transformation angulaire (jj/LS), et une deuxième, notée K_{jK}^J , obtenue par l'utilisation

de la matrice de transformation angulaire (jK/LS). Les deux matrices K obtenues ont les mêmes défauts quantiques propres μ_α , mais des compositions différentes sur les voies de fragmentation.

5.2.2 Calcul en couplage jj

Parallèlement aux calculs en couplage LS , un calcul en couplage jj a été réalisé pour chacune des symétries $J = 2, 3, 4$. Les calculs donnent directement les matrices de réaction totales K_{jj}^J . Pour faire une comparaison avec les calculs en couplage LS suivis de la transformation de repère (jK/LS), on construit à partir de chaque matrice K_{jj}^J , une matrice notée K_{jK}^J , obtenue par l'application de la transformation angulaire (jK/jj) à la matrice K_{jj}^J . Pour chaque symétrie J , la taille de la base utilisée est comparable à la somme des tailles des bases des symétries LS intervenant dans la symétrie J . Par ailleurs, les mêmes voies y sont représentées dans des proportions comparables.

5.2.3 Niveaux initiaux

Les spectres expérimentaux correspondaient aux niveaux initiaux, $5d6p \ ^1D_2$, $5d6p \ ^3F_2$ et $5d6p \ ^3F_3$. Pour le calcul des sections efficaces de photoionisation, une détermination précise des fonctions d'onde décrivant chacun de ces niveaux est nécessaire.

Dans la méthode en couplage LS , le niveau initial est supposé être décrit par un couplage Russel-Saunders pur. Sa fonction d'onde est obtenue par la diagonalisation de l'hamiltonien dans le volume de réaction sur une base décrivant seulement des niveaux de même parité et de même L et S . Par exemple, pour le niveau $5d6p \ ^1D_2$, les composantes 3P_2 , 3D_2 et 3F_2 sont négligées.

La diagonalisation de l'hamiltonien construit en couplage jj permet d'obtenir les coefficients du développement des niveaux $5d6p$ sur la configuration $5d6p$ et sur les autres niveaux $nl_j n' l'_j$. En normalisant à l'unité les contributions sur la configuration $5d6p$, on obtient les compositions des fonctions d'onde des niveaux initiaux de la configuration $5d6p$.

Les niveaux $5d6p \ ^1D_2$ et $5d6p \ ^3F_2$ appartiennent à la même symétrie $J = 2$ impaire. Ils sont obtenus dans le même calcul de diagonalisation sur une base de 655 fonctions. Ils ont

les compositions suivantes sur les niveaux de la configuration 5d6p décrits par un couplage jj pur.

$$\begin{aligned}\Psi(^1D_2) &= -0,0647\left|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle - 0,6507\left|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle + 0,4493\left|\frac{5}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle - 0,6587\left|\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle \\ \Psi(^3F_2) &= -0,9865\left|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle + 0,1426\left|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle - 0,0186\left|\frac{5}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle - 0,0876\left|\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle.\end{aligned}$$

En appliquant à ces fonctions d'onde la transformation angulaire (jj/LS), on obtient les compositions suivantes sur les niveaux de la même configuration mais décrits en couplage LS pur.

$$\begin{aligned}\Psi(^1D_2) &= -0,8999|^1D_2\rangle + 0,1100|^3P_2\rangle - 0,0493|^3D_2\rangle + 0,4192|^3F_2\rangle. \\ \Psi(^3F_2) &= -0,4243|^1D_2\rangle + 0,0354|^3P_2\rangle - 0,0651|^3D_2\rangle - 0,9025|^3F_2\rangle,\end{aligned}$$

Les deux niveaux ont de grandes composantes sur les états LS purs ($\sim 81\%$), indiquant que les deux niveaux peuvent être assez bien décrit en couplage LS . Le niveau 5d6p 3F_2 est cependant mieux décrit en couplage jj , avec un poids $\sim 97\%$ sur le niveau 5d_{3/2}6p_{1/2}. Ces différences se retrouveront dans les spectres de photoionisation qui seront discutés dans la section 5.4.

Le niveau 5d6p 3F_3 appartient à une symétrie différente ($J = 3$ impaire). Il est obtenu par une diagonalisation indépendante sur une base de 500 fonctions décrivant cette symétrie. On obtient les compositions suivantes sur les niveaux purs.

$$\begin{aligned}\Psi(^3F_3) &= -0,7110\left|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle - 0,6950\left|\frac{5}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle + 0,0970\left|\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle \\ \Psi(^3F_3) &= 0,0016|^1F_3\rangle + 0,0636|^3D_3\rangle - 0,9980|^3F_3\rangle\end{aligned}$$

Avec un poids de 99,6 % sur le niveau pur 5d6p 3F_3 , ce niveau est très bien décrit par un couplage LS .

5.3 Paramètres MQDT déphasés

5.3.1 Voies fermées et matrices de réaction réduites

Sous le seuil $6p_{1/2}$, les seules voies “faiblement fermées” du spectre $J = 4$ sont les trois voies $6pnf$. Toutes les autres voies interviennent comme continus. A partir des quatre matrices de réaction $K^{J=4}$ à quinze voies; deux matrices K_{jj}^J et K_{jK}^J obtenues à partir des calculs de matrice R en couplage LS et deux matrices K_{jj}^J et K_{jK}^J obtenues directement en couplage jj , on construit des matrices $\kappa_{cc}^{J=4}$ ¹, réduites aux trois voies fermées, deux matrices κ^{jj} et deux matrices κ^{jK} (voir section 2.6). Ces voies sont notées $6p_{1/2}nf[7/2]$, $6p_{3/2}nf[7/2]$ et $6p_{3/2}nf[9/2]$ en couplage jK . A chacune des voies fermées est associé un continuum effectif construit à partir des douze voies de fragmentation ouvertes selon la procédure décrite dans la section 2.6.3.

On réalise la même opération pour la symétrie $J = 3$. Une matrice de réaction réduite $\kappa_{cc}^{J=3}$ est calculée à partir de chaque matrice totale $K^{J=3}$. Ces matrices de dimension 5×5 sont définies entre les cinq voies “faiblement fermées”, notées en couplage jK , $6p_{1/2}nf[5/2]$, $6p_{1/2}nf[7/2]$, $6p_{3/2}nf[5/2]$, $6p_{3/2}nf[7/2]$ et $6p_{3/2}np[5/2]$. A chacune de ces voies fermées est associé un continuum effectif construit à partir des treize continus du problème. La série $6pnp$ n’a pas été introduite dans le calcul empirique. Nous l’introduisons dans notre calcul pour vérifier l’importance de son interaction avec les séries $6pnf$.

Au-dessus du seuil $6p_{1/2}$, les voies $6p_{1/2}ef$ sont ouvertes. Des matrices de réaction effectives à deux voies pour le spectre $J = 4$ et trois voies pour le spectre $J = 3$ sont construites.

Les paramètres MQDT calculés sont comparés aux paramètres empiriques dans les tables 3 (pour $J = 4$) et 5 (pour $J = 3$) de l’article et discutés en détail dans ses sections 3.1 et 4.1. Ils en ressort un accord globalement bon, les paramètres calculés en couplage jj étant un peu plus proches des paramètres empiriques. Dans ce qui suit, nous allons plutôt discuter les hypothèses introduites dans le modèle empirique.

¹Les matrices κ_{cc}^J sont notées K_{eff}^J dans l’article.

5.3.2 Discussion des hypothèses des modèles empiriques

Hypothèse 1. Le couplage jK a été admis comme décrivant exactement le couplage angulaire des fonctions d'onde des niveaux $6pnf$ et les couplages entre les voies dégénérées (convergeant vers le même seuil d'ionisation) a été négligé. Ceci revient à imposer la condition $r_{ij} = 0$ pour chaque paire de voies dégénérées.

En partant des matrices effectives κ^{jj} ou κ^{jK} , nous avons trouvé que les couplages entre les voies dégénérées ne sont pas nuls. Pour les annuler, nous avons introduit des rotations W_{cc} entre les voies dégénérées. Les angles caractérisant ces rotations sont petits dans les deux cas. Cependant, ils sont plus faibles pour les matrices κ^{jK} ($\simeq \pi/10$) que pour les matrices κ^{jj} ($\simeq \pi/6$). Donc, bien que les voies non interagissantes ne sont pas rigoureusement décrites par un couplage jK pur, l'hypothèse empirique est acceptable.

Par ailleurs, nous n'avons émis aucune hypothèse quant à l'interaction entre les voies non dégénérées. Les éléments non diagonaux r_{ij} calculés sont en bon accord avec les paramètres empiriques sauf ceux qui concernent l'interaction entre les voies $6pnf$ et $6pnp$. Ces dernières, ignorées dans le modèle empirique, ont une interaction non négligeable avec les voies $6pnf$.

Hypothèse 2. Dans le modèle empirique, chaque voie fermée est couplée à un seul continuum effectif, c'est à dire que les angles entre les vecteurs \vec{R}_i sont tous égaux à $\pi/2$.

Les vecteurs \vec{R}_i calculés, vérifient la condition:

$$0,34\pi < (\vec{R}_i, \vec{R}_j) < 0,64\pi$$

prouvant que les écarts par rapport à l'hypothèse empirique restent suffisamment faibles pour la justifier. Les interférences destructives entre les différents chemins d'autoionisation sont suffisamment faibles pour ne pas apparaître sur les spectres.

Hypothèse 3. Tous les paramètres empiriques sont indépendants de l'énergie. Le calcul des paramètres étant effectué sur une large grille, il nous est possible d'en étudier la variation en fonction de l'énergie. Pour la grande majorité de ces paramètres, les variations en énergie sont faibles. En revanche, la série $6p_{3/2}nf[9/2]$ présente une variation importante du défaut quantique au-dessus du seuil $6p_{1/2}$, comme illustré sur la figure 2 de l'article. Cette variation peut être expliquée par l'effet de "l'ouverture" de la série $6p_{1/2}nf[7/2]$

fortement couplée à la série $6p_{3/2}nf[9/2]$, au-dessus du seuil $6p_{1/2}$, ainsi qu'au couplage indirect entre ces deux séries induit par l'interaction entre le continuum $6p_{1/2}ef[7/2]$ et les continums effectifs définis dans le modèle à trois voies.

Hypothèse 4. L'excitation directe des continums a été ignorée dans le modèle empirique. Les spectres de photoionisation ont été reconstruits à partir d'une évaluation des forces d'oscillateur entre le niveau initial et les niveaux finals $6p,nf[k]$, basée sur des calculs angulaires. Dans notre étude, nous avons calculé les moments dipolaires vers toutes les voies ouvertes et "faiblement fermées" et nous en avons déduits les moments dipolaires "déphasés" vers les voies fermées et les continums effectifs (voir section 2.6.6). Pour le spectre $J = 3$, les moments dipolaires vers les continums sont très faibles. En revanche, le moment dipolaire vers le continuum effectif de la série $6p_{3/2}nf[9/2]$, excitée à partir du niveau $5d6p\ ^3F_3$, est comparable au moment dipolaire vers la série elle-même. Sur le spectre de photoionisation, ceci se manifeste par une asymétrie et un déplacement du maximum de la résonance. Ce point a causé des difficultés à Abutaleb et coll. pour l'interprétation du spectre de photoionisation à partir du niveau $5d6p\ ^3F_3$, au-dessus du seuil $6p_{1/2}$ (voir section 5.4.3).

5.4 Spectres de photoionisation

Une partie importante de notre étude concernait le calcul des sections efficaces de photoionisation correspondant aux spectres expérimentaux enregistrés par Abutaleb et coll.. Nous avons effectué les calculs correspondant aux processus suivants:

$$5d6p\ ^3F_3 \longrightarrow J = 4, 3, 2$$

$$5d6p\ ^1D_2 \longrightarrow J = 3, 2, 1$$

$$5d6p\ ^3F_2 \longrightarrow J = 3, 2$$

Les spectres présentés correspondent à la somme des contributions des différentes symétries finales pour chaque processus. Dans les spectres expérimentaux, l'identification des niveaux finals se basait sur la domination du processus $J \longrightarrow J + 1$ vis à vis des deux autres processus possibles $J \longrightarrow J$ et $J \longrightarrow J - 1$. Nos calculs confirment l'hypothèse empirique et dans tous les cas, les structures observées à partir d'un niveau J_0 peuvent-

t être identifiées au spectre autoionisant correspondant à $J = J_0 + 1$ (voir figure 1 de l'article). Parmi tous ces spectres publiés, nous allons en discuter trois qui nous paraissent particulièrement intéressants.

5.4.1 A partir du niveau $5d6p \ ^1D_2$

Tout d'abord, considérons le spectre correspondant au processus $5d6p \ ^1D_2 \longrightarrow J = 3$. La figure 5.1 illustre le spectre expérimental (a) et les deux spectres théoriques calculés en couplage LS (b) et en couplage jj (c).

A part le déplacement du maximum de la section efficace dans le spectre calculé en couplage LS , les deux spectres théoriques reproduisent le spectre expérimental. Le spectre expérimental couvre un intervalle d'énergie où on s'attend à la présence des deux séries de Rydberg $6p_{1/2}nf$ ainsi que des perturbateurs $6p_{3/2}8f$. Il présente les caractéristiques habituelles des spectres de photoionisation des séries $6p_{1/2}nl$ sous le seuil $6p_{1/2}$, dominés par l'excitation des niveaux bas des séries $6p_{3/2}nl$. Ce comportement peut être aisément compris dans le cadre de l'approximation à électrons indépendants. Les transitions dipolaires électriques mises en jeu font intervenir l'intégrale radiale $\langle 5d|r|nf \rangle$, dont la valeur absolue décroît avec n . L'énergie des perturbateurs $6p_{3/2}8f$ correspond à celle des niveaux $6p_{1/2}nf$, où $n \sim 27$. Il est donc normal qu'ils soient beaucoup plus excités que les niveaux $6p_{1/2}nf$.

L'analyse des moments dipolaires "déphasés" montre que, parmi les deux niveaux $6p_{3/2}8f$, c'est bien le perturbateur $6p_{3/2}8f[7/2]$ qui est le plus excité. Le spectre correspond pratiquement à la superposition de deux spectres indépendants associés à l'excitation de la série $6p_{1/2}nf[5/2]$ d'une part, et du perturbateur $6p_{3/2}8f[7/2]$ d'autre part.

5.4.2 A partir du niveau $5d6p \ ^3F_2$

Le deuxième spectre concerne les mêmes niveaux finals, excités à partir du niveau $5d6p \ ^3F_2$. Le spectre expérimental et les spectres théoriques sont illustrés sur la figure 5.2

Le spectre expérimental montre une série de résonances pratiquement lorentziennes indiquant que seules une des deux séries $6p_{1/2}nf$ est excitée. L'excitation des perturba-

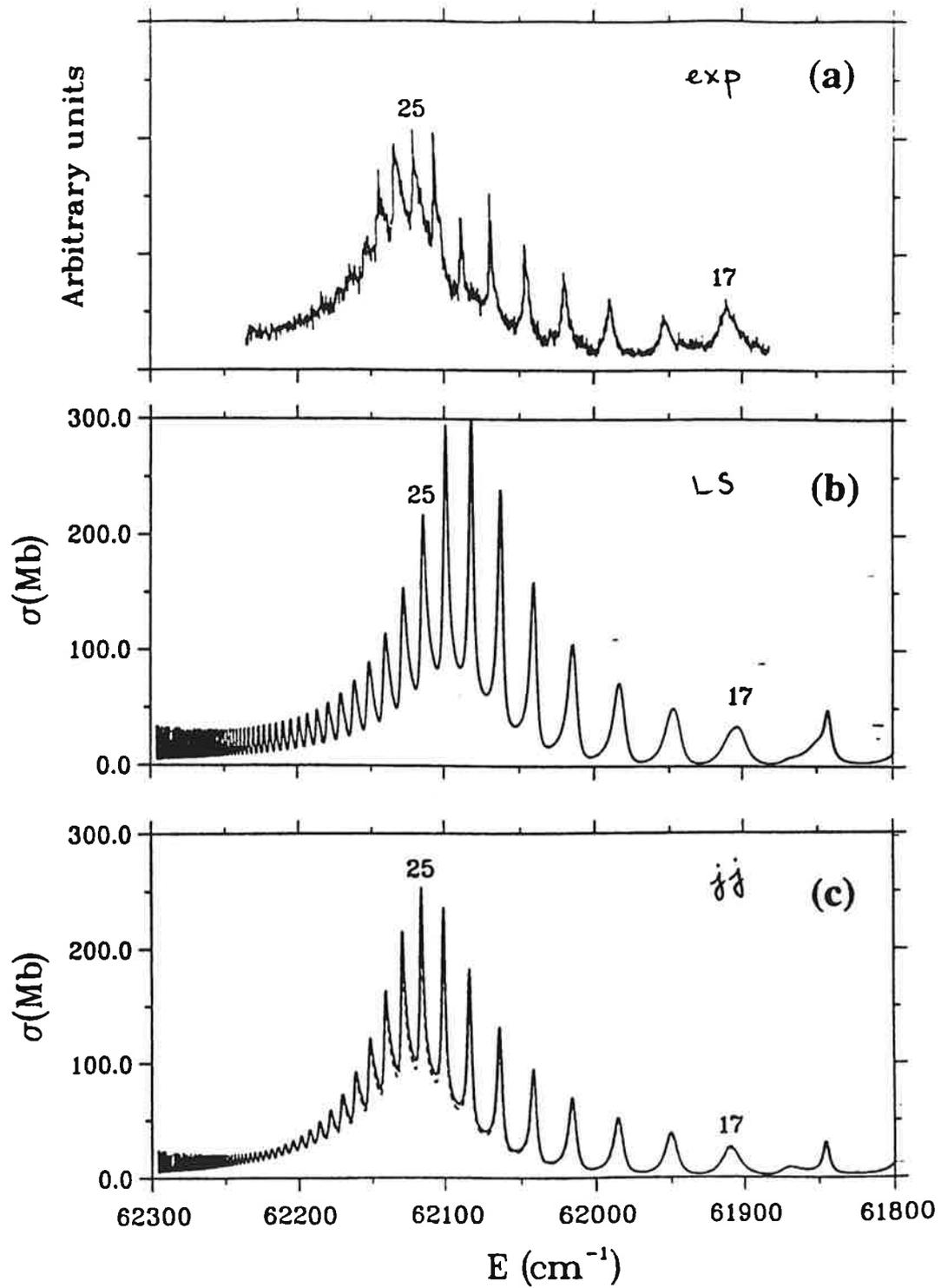


Figure 5.1: Spectre de photoionisation du processus $5d6p \ ^1D_2 \rightarrow J = 3$

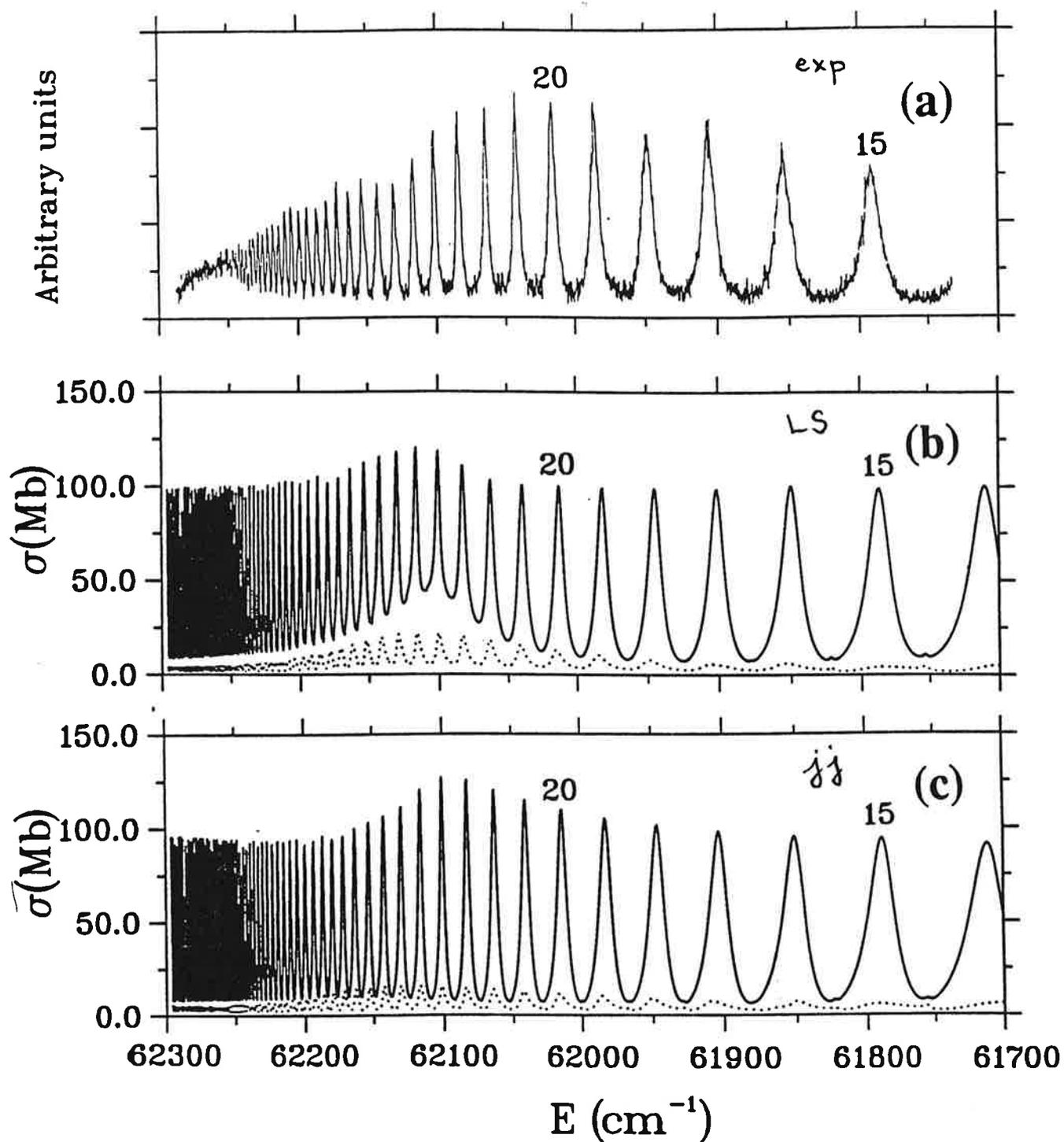


Figure 5.2: Spectre de photoionisation du processus $5d6p \ ^3F_2 \rightarrow J = 3$

teurs $6p_{3/2}8f$ est absente. C'est à notre connaissance le premier exemple d'un tel effet d'annulation de l'excitation des perturbateurs dans les séries $6p_{1/2}nl$. Le spectre en couplage jj est en très bon accord avec le spectre expérimental. En revanche, le même spectre calculé en couplage LS présente une excitation non observée autour des positions des perturbateurs $6p_{3/2}8f$. Dans la section 5.2.3, nous avons vu que les niveaux $5d6p$ 1D_2 et 3F_2 ont à peu près le même poids (80%) sur les niveaux LS purs. L'anomalie concernant l'excitation des niveaux $6p_{3/2}8f$ n'apparaît que dans les spectres excités à partir du niveau $5d6p$ 3F_2 . Il est donc clair qu'elle résulte d'un phénomène d'interférence destructive entre les différents moments dipolaires de transition. Comme le montre la table 5.2, les moments dipolaires vers la voie $6p_{3/2}nf[7/2]$, obtenus à partir des sommes des moments dipolaires calculés en couplage LS pondérées par les coefficients du développement de la fonction d'onde de chacun des deux niveaux de départ ($5d6p$ 1D_2 et 3F_2) sur la base des niveaux LS pur, sont comparables aux moments dipolaires calculés directement en couplage jj . A cause des mélanges entre les symétries 1D_2 et 3F_2 dans les niveaux de départ $5d6p$, l'excitation de la série $6p_{1/2}nf[7/2]$ est amplifiée alors que celle du perturbateur $6p_{3/2}8f$ est réduite. En présence de tels phénomènes d'annulation, il est particulièrement important d'avoir une bonne description théorique du niveau initial. Il n'est pas étonnant que les calculs en couplage jj reproduisent mieux le spectre expérimental.

niveau de départ	calcul LS pur	calcul LS pondéré	calcul jj
$5d6p$ 1D_2	-15,2	-17,3	-17,0
$5d6p$ 3F_2	8,8	1,5	2,0

Tableau 5.2: Moment dipolaire vers la voie $6p_{3/2}nf[7/2]$

5.4.3 Au-dessus du seuil $6p_{1/2}$

Au-dessus du seuil $6p_{1/2}$, les spectres expérimentaux, obtenus par détection des photoélectrons, n'incluaient pas les électrons lents. En particulier les électrons éjectés lors de l'autoionisation des séries $6p_{3/2}nf$ vers les continuums $6p_{1/2}ef$ n'ont pas suffisamment d'énergie cinétique pour être détectés. Pour reproduire les spectres expérimentaux, nous

avons calculé les sections efficaces partielles incluant les différents continuums possibles sauf les continuums $6p_{1/2}cf$.

Considérons le spectre de photoionisation à partir du niveau $5d6p\ ^3F_3$. Sur le spectre expérimental, ainsi que sur les spectres théoriques (voir figure 4 de l'article), on voit une série de résonances larges à profils assez asymétriques. L'interprétation empirique s'était confrontée à un paradoxe. Le défaut quantique associé aux positions des maxima des résonances correspondait à celui de la série $6p_{3/2}nf[7/2]$, alors que les moments dipolaires donnaient plutôt une excitation importante de la série $6p_{3/2}nf[9/2]$ (série 2).

L'analyse des moments dipolaires vers les deux séries et leurs continuums effectifs a montré que l'excitation de la série $6p_{3/2}nf[9/2]$ est pratiquement aussi importante que celle de son continuum effectif. Le profil de Fano correspondant a une forme asymétrique et le maximum de la résonance est déplacé par rapport à la position donnée par le défaut quantique δ_2 . En revanche, la série $6p_{3/2}nf[7/2]$ est beaucoup plus fortement excitée que son continuum effectif. Par conséquent, la contribution de la série $6p_{3/2}nf[9/2]$ se greffe sur celle plus importante de la série $6p_{3/2}nf[7/2]$ déplacée par l'excitation directe du continuum.

Cet exemple montre la difficulté d'interpréter empiriquement des spectres de photoionisation à partir d'états profonds, surtout quand on néglige l'excitation directe des continuums.

5.5 Largeurs d'autoionisation

Les largeurs d'autoionisation réduites Γ_i , déduites des normes des vecteurs \vec{R}_i , par la relation $\Gamma_i = (2|\vec{R}_2|^2)/(\pi\nu_i^3)$, sont comparables aux largeurs empiriques. On trouve qu'elles sont très grandes ($|\vec{R}_2|^2 \geq 0,8$ alors que la valeur maximale² est 0,88) pour les niveaux $6pnf$. En revanche, la largeur réduite de la série $6pnp$ est nettement plus petite que celles des séries $6pnf$ (rapport de 10 à 20).

Dans une étude précédente des niveaux $6pnf$, Wang et coll. [147] ont effectué un calcul perturbatif en utilisant la règle d'or de Fermi. La fonction d'onde d'un niveau $6pnf$ est obtenue en résolvant l'équation d'onde pour l'électron externe, avec un électron interne $6p$

²La valeur maximale est celle égale à la moitié de l'intervalle d'énergie entre deux résonances successives.

“gelé”, en tenant compte de l'échange. Les fonctions d'onde des continuums sont calculées de la même façon. L'utilisation de la règle d'or de Fermi entre le niveau 6pnf et chaque continuum, donne des largeurs partielles dont la somme donne la largeur totale du niveau 6pnf. Les largeurs obtenues sont en bon accord avec l'expérience.

Pour faire une comparaison des largeurs déduites du calculs de matrice R avec celles de Wang et coll., on part des calculs de matrice R complets en couplage LS . Nous avons vérifié que la valeur moyenne des défauts quantiques et celle des largeurs réduites des séries 6pnf et 6pnp du calcul en couplage LS sont très proches de celles calculée en couplage jj . Le choix du calcul en couplage LS , motivé par des raisons de commodité, est donc justifié.

Partant de la matrice de réaction à courte portée incluant toutes les voies ouvertes et “faiblement fermées”, on calcule une matrice de réaction effective incluant les seules voies “faiblement fermées” 6pnl. L'analyse de la composition des continuums effectifs (voir section 2.6.4) associés à chacune de ces voies montre que le continuum effectif associé à la voie 6pnp se décompose essentiellement sur le continuum de fragmentation 6sed (à 85 % pour la symétrie 3D) et le continuum effectif associé à la voie 6pnf se décompose essentiellement sur le continuum de fragmentation 5deg (à 90% pour la symétrie 3D).

Pour chacune des quatre voies (6pnf, 6pnp, 6snd et 5dng), on effectue un nouveau calcul de matrice R en considérant à chaque fois que l'une seulement des ces voies est ouverte et en incluant les voies “très fermées”. Ce calcul est analogue à celui de Wang et coll., sauf qu'au lieu de résoudre l'équation de Schrödinger on fait un calcul de matrice R à une voie. Ceci donne un défaut quantique pour la voie considérée ainsi que sa fonction d'onde dans le volume de réaction. La largeur réduite est déduite par l'utilisation de la règle d'or de Fermi.

Les défauts quantiques et les largeurs réduites correspondants à la symétrie paire $J = 4$, obtenus par ce calcul sont portés dans les colonnes δ_1 et Γ_1 de la table 5.3. Ils y sont comparés aux paramètres (δ_2 , Γ_2) obtenus par le calcul de matrice R complet incluant toutes les voies. Sur la même table nous avons porté les largeurs réduites (Γ_3) calculés de par Wang et coll [147]. Les défauts quantiques δ_3 ont une valeur moyenne $\simeq 0,25$ pour les séries 6pnf. Les trois calculs ont des valeurs moyennes comparables pour les défauts quantiques et les largeurs des séries 6pnf. En même temps, le calcul complet et le calcul

Voie	Symétrie	δ_1	δ_2	Γ_1	Γ_2	Γ_3
6p nf	3G	0,22	0,35	0,32	0,25	0,26
	1G	-0,052	-0,003	0,30	0,41	0,57
	3F	0,24	0,36	0,15	0,15	0,09
	3D	0,21	0,17	0,22	0,30	0,17
6p np	3D	3,86	3,83	0,008	0,01	

Tableau 5.3: Paramètres MQDT pour les voies 6p nf et 6p np en couplage LS

perturbatif donnent des valeurs très proches pour le défaut quantique et la largeur de la série 6p np . Il faut noter ici que Wang et coll. n'ont pas calculé les défauts quantiques ni les largeurs des séries 6p np .

Pour illustrer la différence de largeur entre les séries 6p np et 6p nf , on représente sur les figures 5.3 et 5.4 les fonctions radiales de l'électron externe des fonctions d'onde $\Psi(6p nf)$ et $\Psi(5deg)$ d'une part et celles de $\Psi(6p np)$ et $\Psi(6sed)$ d'autre part. Les valeurs des intégrales radiales des largeurs Γ dépendent naturellement du comportement de ces fonctions. Ceci présente une certaine originalité par rapport au traitement complet de matrice R , dans le sens qu'on s'intéresse ici aux fonctions d'onde à l'intérieur du volume de réaction.

Sur la figure 5.3 on voit que les deux fonctions ont peu d'oscillations dans le volume de réaction. Ceci est dû à l'importance des barrières centrifuges pour des moments angulaires de l'électron externe $l \geq 3$. En plus, les deux fonctions sont pratiquement en phase et ont un large recouvrement jusqu'à 20 u.a.. Il en résulte des intégrales de Slater [114] directes grandes et donc une largeur d'autoionisation importante.

En revanche, sur la figure 5.4 les deux fonctions présentent beaucoup d'oscillations. Ceci est la trace d'une grande pénétration dans le cœur ionique due à la faiblesse des barrières de potentiel ($l \leq 2$ pour les deux fonctions). Le recouvrement des deux fonctions est très faible et les effets d'annulation sont donc importants dans les intégrales de Slater directe et d'échange, conduisant à de très faibles valeurs des largeurs d'autoionisation.

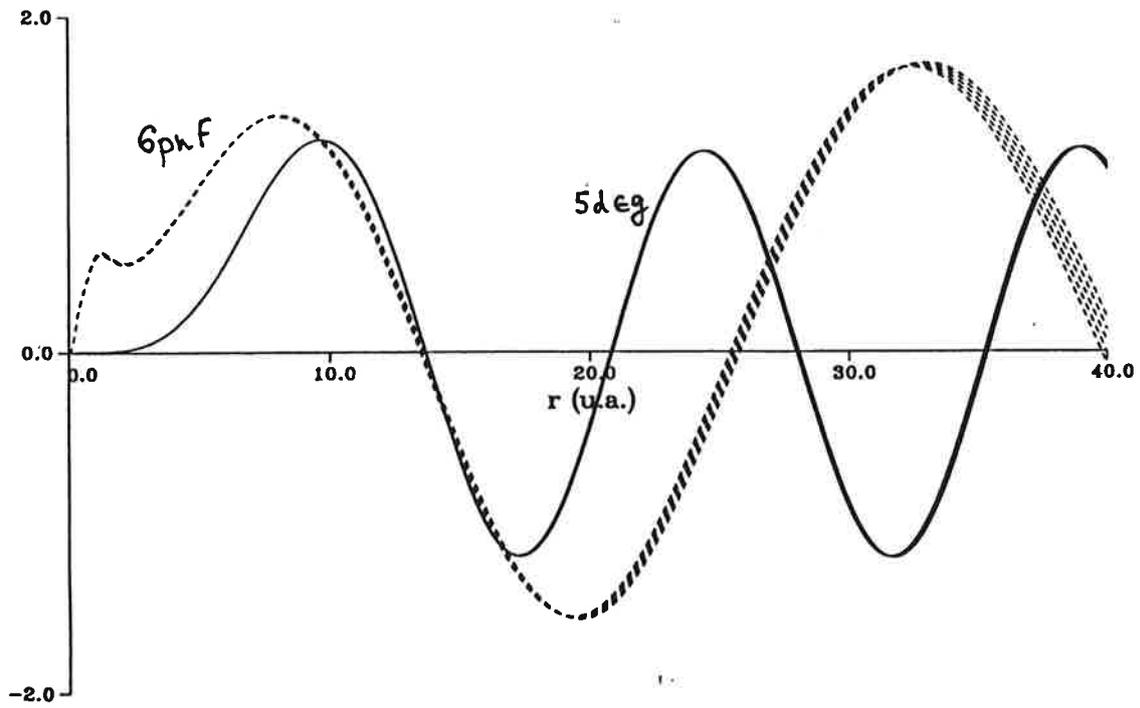


Figure 5.3: Fonctions d'onde de l'électron externe pour les voies 6pnf et 5deg

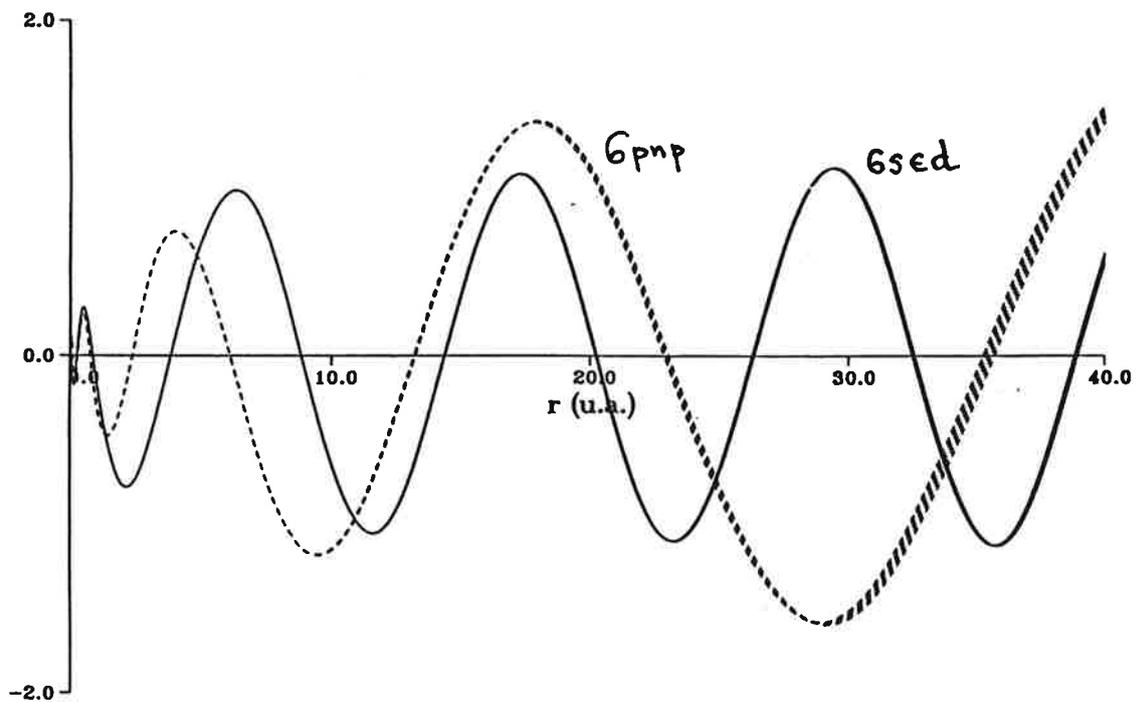


Figure 5.4: Fonctions d'onde de l'électron externe pour les voies 6pnp et 6sed

5.6 Article: Telmini *et al* (1993) *J. Phys. B.* vol 26, p 233

J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 26 (1993) 233–254. Printed in the UK

Eigenchannel *R*-matrix calculation of the even-parity 6*pnf* $J = 2, 3, 4$ autoionizing levels of barium

Mourad Telmini, Mireille Aymar and Jean-Marie Lecomte
Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II, Bâtiment 505, 91405 Orsay Cedex, France

Received 16 July 1992, in final form 24 September 1992

Abstract. The 6*pnf* $J = 2, 3, 4$ autoionizing levels of barium are studied through a combination of the eigenchannel *R*-matrix and the multichannel quantum defect theory (MQDT) methods. The calculation reproduces well the spectra of 6*pnf* series observed in excitation from 5*d*6*p* levels and confirms that the 6*pnf* levels have very large autoionization rates. Calculated MQDT parameters are compared with those obtained empirically from experiment and used to analyse channel interactions.

1. Introduction

Barium continues to be an attractive atom with which to study the autoionization properties of doubly excited states. Recently, the doubly excited 6*pnf* autoionizing Rydberg series have received much attention. Experimentally, the 6*pnf* levels were investigated using different multistep laser excitation schemes. Isolated core excitation (ICE) experiments were performed by Jones *et al* (1990), by Bente and Hogervorst (1990) and by Wang *et al* (1991). To produce 6*pnf* states, first a bound Rydberg state 6*snf* 1F_3 or 3F_3 is excited and in the last step of the excitation scheme, the inner 6*s* electron is excited to a 6*p* state. Jones *et al* (1990) and Wang *et al* (1991) excite selectively 6*pnf* levels of particular total angular momentum J by using polarized lasers.

In a different type of experiment, the 6*pnf* states were observed by Abutaleb *et al* (1991) using a two-step laser excitation via selected 5*d*6*p* levels using unpolarized lasers. This scheme has the advantage of allowing the excitation of a complete Rydberg series in a continuous wavelength scan, whereas in the ICE scheme, spectra have to be recorded for each value of the principal quantum number n . Although the general selection rule for the 5*d*6*p* $J_0 \rightarrow 6*pnf* J$ transitions is $\Delta J = J - J_0 = 0, \pm 1$, Abutaleb *et al* (1991) identified the spectra they recorded as the 5*d*6*p* $J_0 \rightarrow 6*pnf* J_0 + 1$ spectra. The prevalence of $\Delta J = +1$ transitions over the $\Delta J = 0$ and $\Delta J = -1$ transitions is supported by calculations of oscillator strengths of 5*d*6*p* \rightarrow 6*pnf* transitions they carried out using the wavefunctions determined by Grundevik *et al* (1982) for the 5*d*6*p* levels and assuming jK coupling for the 6*pnf* levels. Jones *et al* (1990) as well as Abutaleb *et al* (1991) have analysed their data within the framework of the multichannel quantum defect theory (MQDT) using MQDT models fitted to the observed spectra.

Calculations on 6*pnf* states are much scarcer than experiments. Jones *et al* (1990) and Wang *et al* (1991) have calculated energy positions and autoionization rates of

6pnf levels using simple models based on the single configuration approximation. A more detailed theoretical investigation of the 6pnf $J = 1, 2$ levels was carried out using the eigenchannel R -matrix method in combination with MQDT (Luc-Koenig and Aymar 1991). There, the 6pnf levels appear as perturbers of the 6pnp Rydberg series which were analysed in greater detail. This latter study demonstrates along with several previous works referenced by Greene and Aymar (1991) that the approach combining the R -matrix and MQDT methods accurately describes doubly excited states of alkaline-earth atoms.

In this paper, the same theoretical approach is used to investigate the 6pnf $J = 2, 3, 4$ autoionizing levels of barium. The main part of the paper deals with 6pnf $J = 3, 4$ levels. However, some calculations are done for the 6pnf $J = 2$ levels in order to analyse the contribution of $\Delta J = 0, -1$ transitions neglected by Abutaleb *et al* (1991). The theoretical results will be compared with those obtained by Abutaleb *et al* (1991), the comparison dealing not only with several photoionization spectra from particular 5d6p levels but also with the MQDT parameters. We have not attempted to reproduce the ICE spectra recorded by Jones *et al* (1990), Bente and Hogervorst (1990) or Wang *et al* (1991). Indeed these spectra are dominated by the characteristics of the 6snf intermediate bound levels pertaining to perturbed Rydberg series (Post *et al* 1986) which are difficult to describe theoretically.

Section 2 describes the main features of the computational procedure. Results obtained for 6pnf $J = 4$ and 3 spectra are presented in sections 3 and 4 respectively. Finally in section 5, some concluding remarks are made.

2. Theory

2.1. Eigenchannel R -matrix calculations

The procedure which combines the eigenchannel R -matrix and the MQDT methods has already been successfully used to describe the doubly excited states of Ca (Kim and Greene 1987, Aymar and Telmini 1991), Sr (Aymar 1987, Kompitsas *et al* 1990, 1991), Ba (Aymar 1990, Luc-Koenig and Aymar 1991) and Sr to Ra (Greene and Aymar 1991). Detailed accounts can be found in these papers and only some key points are presented here.

In the eigenchannel R -matrix method, the wavefunctions of the pair of electrons outside a frozen core are calculated variationally within a finite reaction volume V , using a variational expression for the normal logarithmic derivative on the surface S of V . The reaction volume is a sphere of radius r_0 . Calculations are carried out on a selected grid of energy E . We performed two different kinds of eigenchannel R -matrix calculation in either LS or jj coupling schemes.

In the variational R -matrix calculations conducted in LS coupling, all fine structure effects are neglected within V and the two-electron basis functions $nl n'l'$ are antisymmetrized products of one-electron orbitals coupled to form a state of definite spin, orbital angular momentum and parity. The one-electron orbitals are numerical solutions of the Schrödinger equation of the $Ba^{2+}-e$ system, where the model potential described by Aymar (1990) is used. Two types of orbital are computed which either vanish at $r = r_0$ (closed-type) or have a non-zero amplitude at $r = r_0$ (open-type). The two-electron basis functions can be divided into different groups according to the quantum numbers n, l, l' which define a specific channel converging to the $Ba^+ nl$ threshold. Two types of channel are introduced in the calculation.

6pnf autoionizing levels of barium

235

Open or 'weakly closed' channels, in which the outermost electron can escape from the reaction volume, require a closed-type orbital to describe the core electron and open-and closed-type orbitals for the excited or continuum electron. The strongly closed channels are solely described by closed-type orbitals. These latter channels contribute at short range and account for polarization and correlation effects.

Independent R -matrix calculations in LS coupling are performed for the different $^3P^e$, $^1D^e$, $^3D^e$, $^1F^e$, $^3F^e$, $^1G^e$, $^3G^e$ and $^3H^e$ symmetries occurring in the even-parity spectra of Ba with $J = 2, 3, 4$. The open and 'weakly closed' channels introduced in the present calculations for each LS symmetry are compiled in table 1. These $nln'l'$ channels converge to the 6s, 5d and 6p thresholds. For open channels involving a 6s or 5d core electron, all possible l' values are introduced while for the 'weakly closed' channels $6pn'l'$ the l' value is restricted to $l' \leq 3$. The $6pnh$ channels (one for $J = 3$ and three for $J = 4$) are assumed to interact very weakly with the other channels and are treated as strongly closed channels in the R -matrix calculations. As the Ba^+ 7s threshold lies at almost $20\,000\text{ cm}^{-1}$ above the 6p threshold, channels with a core state excited above 6p, e.g. 7s, 6d etc, are treated as strongly closed in the R -matrix calculations. Depending on the LS symmetry, 250 to 400 two-electron functions are introduced in the variational calculation, most of them describing the strongly closed channels.

Table 1. LS -coupled open and 'weakly closed' channels involved in the R -matrix calculations carried out in LS coupling for various LS symmetries. Calculation for a given J value requires R -matrix calculations for different LS symmetries and the numbers in each row correspond to J values.

	6sed	6seg	5des	5ded	5deg	5dei	6pnp	6pnf
3P				2			2	
1D	2		2	2	2		2	2
3D	2, 3		2, 3	2, 3	2, 3		2, 3	2, 3
1F			3	3				3
3F				2, 3, 4	2, 3, 4			2, 3, 4
3G		3, 4		3, 4	3, 4	3, 4		3, 4
1G		4		4	4	4		4
3H					4	4		

Outside V , the R -matrix eigenstates are matched to Coulomb expansions, yielding LS -coupled short-range reaction matrices $K_{LS}(E)$ as explicit functions of the energy E . The dimension of each LS -coupled short-range reaction matrix equals the number of open or 'weakly closed' channels included in the R -matrix treatment. Fine-structure effects are accounted for using the (jj/LS) or the (jK/LS) geometric frame transformation which allows, for each J value, the LS -coupled reaction matrices to be recoupled into a larger jj - or jK -coupled reaction matrix $K_{jj}^J(E)$ or $K_{jK}^J(E)$ of dimension N (the jK intermediate coupling corresponds to the following scheme $\{[(s, l)j, l']K, s'\}J$). This matrix refers to the open (a total of N_o) and the closed (N_c) dissociation channels ($N = N_o + N_c$) defined in either jj or jK coupling. Below the $6p_{1/2}$ threshold, the number of channels are for $J = 2$ ($N = 17, N_o = 11, N_c = 6$), for $J = 3$ ($N = 17, N_o = 12, N_c = 5$) and for $J = 4$ ($N = 15, N_o = 12, N_c = 3$). Complete lists of jj - and jK -coupled dissociation channels, relevant to the $J = 4$ and 3 spectra, will be given later in sections 3 and 4 respectively. The spin-orbit terms are introduced indirectly in that

the experimental spin-orbit split ionization thresholds are used when applying the MQDT techniques.

In the R -matrix calculations in jj coupling, spin-orbit terms are included explicitly within the reaction volume. Eigenchannel R -matrix calculations in jj coupling (Greene and Aymar 1991) proceed along the same lines as described earlier, with some obvious modifications. In particular, the two-electron basis functions are antisymmetrized products of j -dependent one-electron orbitals jj -coupled to form a state of definite total angular momentum J and parity. The open and 'weakly closed' channels involved in the R -matrix calculation conducted in jj coupling coincide with the jj -coupled dissociation channels. Thus, the matching procedure on the surface of the reaction volume directly gives the jj -coupled short-range reaction matrix $K_{jj}^J(E)$. One can use the (jK/jj) angular transformation to deduce jK -coupled short-range reaction matrix $K_{jK}^J(E)$.

In this study, we are interested in photoionization processes starting from 5d6p levels and exciting the 6pnf $J = 2, 3, 4$ series. The calculation of total or partial photoionization cross sections requires, in addition to knowledge of the $K^J(E)$ ($J=2, 3$ or 4) reaction matrix describing final-state channel mixing, the determination of the initial-state wavefunction and the dipole matrix elements connecting this starting level to the final R -matrix eigenstates. These matrix elements are computed within the reaction volume. We use a reaction volume of radius $r_0 = 25$ au, large enough to enclose the 5d6p levels. Tests with $r_0 = 30$ au show no significant differences. The wavefunction of the initial state is determined by standard diagonalization within the reaction volume using a finite basis of two-electron functions with zero amplitude on S .

2.2. Eigenchannel and phase-shifted MQDT calculations

When the short-range reaction matrices K^J are obtained, the LS - or jj -coupled eigenchannel R -matrix method links with MQDT techniques. Different formulations of the MQDT method, using different sets of parameters can be employed to calculate the observables.

In the eigenchannel MQDT formulation (Lee and Lu 1973, Seaton 1983, Fano and Rau 1986), the parameters are the eigenvalues μ_α , the eigenvectors $U_{i\alpha}$ of the K^J matrix and the dipole matrix elements

$$D_\alpha = \langle \Psi_\alpha | D | \Psi_0 \rangle$$

where Ψ_α denotes a final R -matrix eigenstate and Ψ_0 the wavefunction of the starting level. LS -coupled R -matrix calculations determine dipole matrix elements $D_\alpha(SL, S_0 L_0)$ which depend on the S , L and S_0 , L_0 values for final and initial states respectively. When LS -coupled R -matrix calculations are combined with the (jj/LS) frame transformation, for the calculation of the photoionization cross section of a particular 5d6p $S_0 L_0 J_0 \rightarrow J$ transition, one must account for the J recoupling of S and L values and use dipole matrix elements defined by

$$D_\alpha(SLJ, S_0 L_0 J_0) = (-1)^{J+1+S_0+L_0} \begin{Bmatrix} J & 1 & J_0 \\ L_0 & S & L \end{Bmatrix} \\ \times \{(2J+1)(2J_0+1)\}^{1/2} D_\alpha(SL, S_0 L_0).$$

We use this formalism to calculate the photoionization cross sections. Although all photoionization cross sections have been calculated using both the length and velocity

forms, only velocity results are presented here, except in one case. In general, the agreement between length and velocity calculations is comparable with that shown later on figure 6(c).

In the phase-shifted MQDT formulation (Giusti-Suzor and Fano 1984, Giusti-Suzor and Lefebvre-Brion 1984, Cooke and Cromer 1985, Lecomte 1987), the parameters are more easily related to the observed spectra from which they can be directly extracted. Empirical phase-shifted MQDT parameters are traditionally used to reproduce the experimental data. In particular, Abutaleb *et al* (1991) employed this MQDT formalism to analyse the 6p n f series they observed.

We briefly outline the basic ideas of the phase-shifted MQDT formulation worked out by one of us (Lecomte 1987). The structure of the autoionizing spectra results from the coupling of N_c closed channels with N_o open channels. The phase-shifted MQDT reduces the general problem of N interacting channels ($N = N_c + N_o$) to a simpler problem involving closed channels only, the presence of the open channels being taken into account globally. One introduces a complex reaction matrix κ_{cc} instead of the short-range reaction matrix K^J

$$\kappa_{cc} = K_{cc} - K_{co}(iI_{oo} + K_{oo})^{-1}K_{oc}.$$

By defining the dissociation channels on phase-shifted Coulomb functions, one obtains a set of phase shifts δ_c and a transformed κ'_{cc} matrix whose elements can be written in the form

$$\kappa'_{ij} = r_{ij} + iR_i \cdot R_j$$

with diagonal elements $r_{ii} = 0$. The r_{ij} non-diagonal elements describe the direct coupling between closed channels and can be diagonalized within a set of 'degenerate' channels converging to the same threshold. This diagonalization can be done by introducing particular rotations between the relevant closed channels. The N_c vectors R_i describe the coupling between closed and open channels. When the resonances pertaining to the i th channel are well separated from the others, δ_i and $|R_i|^2$ characterize the positions and scaled autoionization width of these resonances. The scaled autoionization width Γ (in au) at full width half maximum is given by $\Gamma(n^*)^3 = 2|R_i|^2/\pi$, where n^* is the effective quantum number ($n^* = n - \delta_i$). The $R_i \cdot R_j$ terms describe the indirect coupling between the closed channels through the continua; the angles between the R_i vectors are closely related to the occurrence of interferences between alternative autoionization paths. This approach implicitly introduces N_c effective continua, denoted by o' , interacting with the closed channels and $N_o - N_c$ non-interacting continua. Dipole matrix elements D_i and $D_{o'}$ connecting the starting level to the closed channels and to the effective continua respectively, can be derived from the D_α dipole moments. The direct excitation of the $N_o - N_c$ non-interacting continua is globally taken into account using an additional dipole element and appears as an excitation background in the photoionization spectra.

3. $J = 4$ spectrum

The 6p n f $J = 4$ autoionizing Rydberg series were observed by Abutaleb *et al* (1991) in excitation from the 5d6p 3F_3 and 3D_3 levels. Because experimental spectra from the

5d6p 3D_3 level are not available, in this section we consider photoionization processes from the 5d6p 3F_3 level only. *R*-matrix calculations are performed in *LS* and *jj* couplings. The wavefunction of the initial level is determined, either in *LS* or *jj* coupling, by diagonalizing the two-electron Hamiltonian within the reaction volume. In *jj* coupling we obtain, in this way, the expansion coefficients of the wavefunction of the 5d6p 3F_3 level on 5d6p and other $nl n' l'$ *jj*-coupled basis functions with $J = 3^o$. By normalizing to unity the largest contributions related to 5d6p components and using the (*jj/LS*) angular transformation, we get the following wavefunction in terms of pure 5d6p *LS* states:

$$\Psi(^3F_3) = -0.9980|^3F_3\rangle - 0.0016|^1F_3\rangle + 0.0636|^3D_3\rangle.$$

In agreement with Grundevik *et al* (1982) who performed a Slater–Condon analysis of the 5d6p configuration, the 5d6p 3F_3 level is almost a pure *LS*-coupled level.

First we analyse the relative strengths of 5d6p $^3F_3 \rightarrow 6pnf$ J transitions corresponding to $J = 4, 3$ and 2. Figure 1 shows the photoionization spectra obtained below the $6p_{1/2}$ threshold with an *R*-matrix calculation for each value of J . As predicted previously by Abutaleb *et al* (1991), the 5d6p $^3F_3 \rightarrow 6pnf$ $J = 4$ transitions prevail over the 5d6p $^3F_3 \rightarrow 6pnf$ $J = 3, 2$ transitions and the structures recorded from the 5d6p 3F_3 level may be, with a good approximation, identified with $6pnf$ $J = 4$ autoionizing levels. To analyse their data, Abutaleb *et al* (1991) performed an empirical MQDT analysis of the $J = 4^e$ spectrum and in section 3.1, we will compare the phase-shifted MQDT parameters they obtained with those calculated with the *R*-matrix method. In the following section 3.2, we will compare observed and calculated photoionization spectra and use MQDT phase-shifted parameters to analyse the autoionizing structures appearing in the spectra.

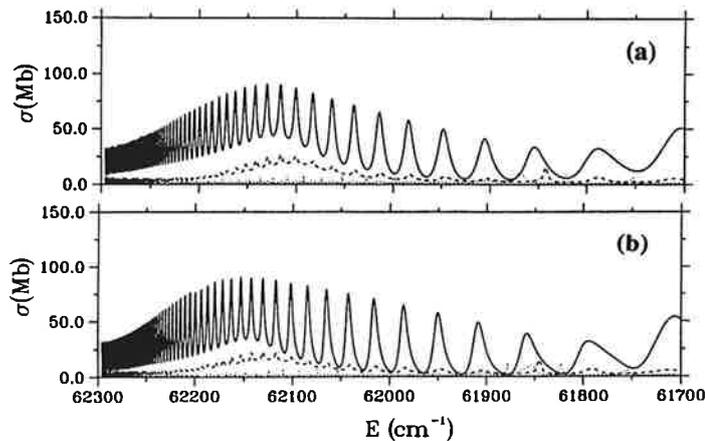


Figure 1. Calculated photoionization spectra for the 5d6p $^3F_3 \rightarrow J = 2^e$ (dotted), $J = 3^e$ (broken) and $J = 4^e$ (full) processes, below the $6p_{1/2}$ threshold: (a) *LS* calculation; (b) *jj* calculation.

6p nf autoionizing levels of barium

239

3.1. Phase-shifted MQDT parameters

Three 6p nf series are involved in the $J = 4^e$ spectrum: one 6p $_{1/2}nf$ and two 6p $_{3/2}nf$ series. Since the 6p nh series are treated as 'strongly closed' channels in the R -matrix calculation, the 6p nf series define the only closed channels and interact with twelve continua. The fifteen dissociation channels, in either jj - or jK -coupling scheme, involved in the $J = 4^e$ spectrum are listed in table 2.

Table 2. jj - and jK -coupled dissociation channels involved in the calculation for $J = 4$. The first line refers to the inner electron and the following ones to the outer electron, lines 2-7 referring to jj coupling and lines 8-13 to jK coupling.

6s $_{1/2}$	5d $_{3/2}$	5d $_{5/2}$	6p $_{1/2}$	6p $_{3/2}$
$\epsilon g_{7/2}$	$\epsilon d_{5/2}$	$\epsilon d_{3/2}$	$n f_{7/2}$	$n f_{5/2}$
$\epsilon g_{9/2}$	$\epsilon g_{7/2}$	$\epsilon d_{5/2}$		$n f_{7/2}$
	$\epsilon g_{9/2}$	$\epsilon g_{7/2}$		
	$\epsilon i_{11/2}$	$\epsilon g_{9/2}$		
		$\epsilon i_{11/2}$		
		$\epsilon i_{13/2}$		
$\epsilon g[7/2]$	$\epsilon d[7/2]$	$\epsilon d[7/2]$	$n f[7/2]$	$n f[7/2]$
$\epsilon g[9/2]$	$\epsilon g[7/2]$	$\epsilon d[9/2]$		$n f[9/2]$
	$\epsilon g[9/2]$	$\epsilon g[7/2]$		
	$\epsilon i[9/2]$	$\epsilon g[9/2]$		
		$\epsilon i[7/2]$		
		$\epsilon i[9/2]$		

Starting from the reaction matrices $K_{jK}^{J=4}(E)$ and $K_{jj}^{J=4}(E)$ obtained with LS - and jj -coupled R -matrix calculations, we obtained sets of energy-dependent MQDT parameters relevant to the energy range either below or above the 6p $_{1/2}$ threshold. The sets of parameters calculated below the 6p $_{1/2}$ threshold correspond to a six-channel treatment including the three 6p nf closed channels 1-3 and three effective continua I, II and III. In the jK -coupling scheme, the closed channels are 6p $_{3/2}nf[7/2]$ (channel 1), 6p $_{3/2}nf[9/2]$ (channel 2) and 6p $_{1/2}nf[7/2]$ (channel 3). Above the 6p $_{1/2}$ threshold, the sets of parameters correspond to a four-channel model including closed channels 1 and 2 and two effective effective continua. The calculated MQDT parameters, obtained from the $K_{jK}^{J=4}$ reaction matrices, are compared with those obtained empirically by Abutaleb *et al* (1991) in table 3. The parameters for the six-channel calculation (a), are taken for $E \simeq 62\,150\text{ cm}^{-1}$, while the parameters for the four-channel calculation (b) correspond to $E \simeq 63\,300\text{ cm}^{-1}$, energies being relative to the ground state.

Let us first briefly comment on the hypotheses on which the six-channel empirical treatment of Abutaleb *et al* (1991) is based. They assumed the collision channels are jK -coupled and ignored the interactions between channels corresponding to a common ionization limit. Each closed channel was assumed to be coupled to only one effective continuum. The MQDT parameters were taken to be independent of energy. Finally, the parameters were fitted to the spectra recorded from the 5d6p 3F_3 level either below or above the 6p $_{1/2}$ limit.

No such simplifying assumptions are introduced in the calculated MQDT models. Below and above the 6p $_{1/2}$ limit, the parameters are determined by imposing no

Table 3. Comparison between empirical and calculated MQDT parameters obtained in LS and jj coupling for $J = 4^{\circ}$: (a) three-channel model at $E \simeq 62\,150\text{ cm}^{-1}$; (b) two-channel model at $E \simeq 63\,300\text{ cm}^{-1}$. Dipole moments correspond to the excitation from the $5d6p\ 3F_3$ level.

i	1	2	3											
jk label	$6p_{3/2}nf[7/2]$	$6p_{3/2}nf[9/2]$	$6p_{1/2}nf[7/2]$	δ_1	δ_2	δ_3	r_{13}	r_{23}	$ R_1 $	$ R_2 $	$ R_3 $	(R_1, R_2)	(R_1, R_3)	(R_2, R_3)
Fit														
LS (a)	0.31(1)	0.16(4)	0.19(2)						0.61(3)	0.82(8)	0.60(3)	0.50 π	0.50 π	0.50 π
(b)	0.34	0.07	0.27						0.58	0.81	0.73	0.53 π	0.41 π	0.46 π
jj (a)	0.28	0.007	0.25						0.55	0.91		0.52 π		
(b)	0.31	0.05							0.60	0.78	0.78	0.52 π	0.37 π	0.46 π
									0.57	0.88		0.52 π		
jj (a)	-0.03	-0.36												
(b)														
	D_1	D_2	D_3	D_1	D_2	D_3	D_1	D_2	D_3	D_1	D_2	D_3	D_1	D_2
LS (a)	12.2	-10.3	20.6	-1.4	-10.3	20.6	-6.6	-6.6	-6.6	-6.6	-6.6	1.0	1.0	1.0
(b)	10.0	-14.0		-2.7	-14.0		-9.3	-9.3	-9.3	-9.3	-9.3			
jj (a)	10.5	-8.5	20.3	-12.6	-8.5	20.3	-7.6	-7.6	-7.6	-7.6	-7.6	-0.4	-0.4	-0.4
(b)	7.6	-11.4		-2.4	-11.4		-11.5	-11.5	-11.5	-11.5	-11.5			

interaction between the $6p_{3/2}nf$ series, i.e. with $r_{12} = 0$. This can be done by introducing a rotation characterized by angle θ_{12} between channels 1 and 2. In both LS and jj calculations, the θ_{12} angle obtained from the $K_{jK}^{J\bar{K}=4}$ matrix ($\theta_{12} \simeq \pi/10$) is smaller than that obtained from the $K_{jj}^{J\bar{K}=4}$ matrix ($\theta_{12} \simeq \pi/6$). As a consequence, in contrast with the assumption introduced in the empirical model, the $6p_{3/2}nf$ series are not purely JK - or jj -coupled but correspond to intermediate coupling closer to JK than to jj coupling. However, in the following, channels will be labelled in the JK -coupling scheme.

With respect to quantum defects, good agreement between the fitted and calculated values exists for channels 1 and 3. The dispersion between the various values of the quantum defect δ_2 will be commented on later. In agreement with the empirical results, the calculations show that the $6p_{1/2}nf$ series (channel 3) is strongly coupled with the $6p_{3/2}nf[9/2]$ series (channel 2) but almost uncoupled with the $6p_{3/2}nf[7/2]$ series (channel 1).

The interaction parameters between closed channels and the effective continua can be related to the scaled autoionizing width of the series. The fitted parameters are compared with the norms of the vectors R_i . These parameters are large for all the $6pnf$ series, e.g. $|R_2| \geq 0.8$, indicating the $6pnf$ resonances are extremely broad as observed experimentally (Jones *et al* 1990, Abutaleb *et al* 1991). Note that $|R_i| = 0.88$ corresponds to a full width at half maximum of the excitation profile equal in magnitude to half the energy spacing between subsequent n states. The calculated $|R_i|$ values are in correct agreement with the empirical values.

The values of some angles (R_i, R_j) between the R_i vectors are also displayed. This allows the assumption made in the fitting procedure about the orthogonality of the effective continua to be checked. Although they are not rigorously orthogonal, the angles between the R_i vectors remain close to $\pi/2$. So no interference effects between the alternative autoionization paths are expected in the photoionization spectra.

Calculated dipole moments D_i and D_o , associated with the closed channels and effective continua are also displayed in table 3. No comparison with the empirical values is possible because these latter values are not published. Dipole moments will be commented on later in section 3.2.

Let us now discuss the energy dependence of the MQDT parameters in the six- and four-channel calculations. Channels 1 and 2 are common to the two models, while channel 3 appears only in the first model. The variation with energy of the quantum defects calculated in LS coupling for either six-channel (full curve) or four-channel (broken curve) is displayed in figure 2. The quantum defect of channel 1 varies slowly with energy in both calculations, while in the four-channel model, the quantum defect of channel 2 is found to have a quadratic dependence with energy and increases rapidly reaching a value of 0.27 at the $6p_{3/2}$ threshold, while the six-channel model predicts a value of 0.13 at this limit. MQDT parameters obtained with jj -coupled R -matrix calculation present a similar energy dependence above the $6p_{1/2}$ threshold. As mentioned earlier, channel 2 is strongly coupled to channel 3 which is included in the effective continua in the four-channel model. Owing to the coupling between the channels 2 and 3, the width of resonances associated with channel 2 increases above the $6p_{1/2}$ threshold. We have demonstrated that the jump and the quadratic energy dependence of the phase-shifted quantum defect δ_2 above the $6p_{1/2}$ limit can be related not only to the direct coupling between channels 2 and 3 but also to the indirect coupling through the effective continua.

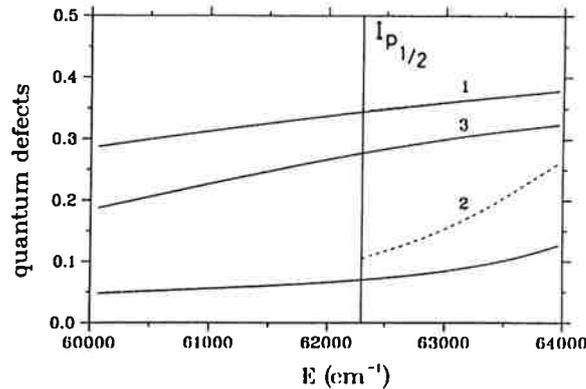


Figure 2. LS values of the phase-shifted quantum defects for the $J = 4^e$ spectrum as functions of the energy: full curve, six-channel calculation; broken curve, four-channel calculation above the $6p_{1/2}$ threshold. Note that above the threshold, the full and broken curves are almost superposed for channel 1 (for the channel indices, see table 3).

Because the definition of the effective continua as well as the choice of the coupling scheme used for describing the closed channels differ from ours, we will not compare the phase-shifted parameters calculated with the R -matrix method to those obtained empirically by Jones *et al* (1990) for the $6pnf$ $J = 4$ spectrum. These latter parameters are in correct agreement with those determined by Abutaleb *et al* (1991). However, Jones *et al* (1990) have shown that for very broad resonances, it is difficult to derive accurate empirical parameters from ICE spectra.

3.2. Photoionization spectra

Figure 3 deals with the photoionization spectra from the $5d6p$ 3F_3 level below the $6p_{1/2}$ threshold. The experimental spectrum (a) identified by Abutaleb *et al* (1991) as the $5d6p$ $^3F_3 \rightarrow J = 4^e$ spectrum is compared with the spectra $5d6p$ $^3F_3 \rightarrow J = 2^e + 3^e + 4^e$ obtained with R -matrix calculations in either LS (b) or jj coupling (c).

Inspection of figure 3 and table 3 allows us to identify the autoionizing structures. The autoionization pattern for the $J = 4^e$ spectrum corresponds to the $6p_{1/2}nf[7/2]$ Rydberg series perturbed by the $6p_{3/2}8f[7/2]$ and $6p_{3/2}8f[9/2]$ levels. Both $6p_{3/2}8f$ resonances are very broad and thus overlap to yield the enhancement of the cross section around $E = 62\,150$ cm^{-1} . The $6p_{1/2}nf$ resonances with $J = 2$ and 3 (see figure 1) are characterized by positions and widths whose values are close to those for the $J = 4^e$ case. The photoionization cross sections of the $5d6p$ $^3F_3 \rightarrow J = 2^e$ and 3^e transitions are thus simply added to the $5d6p$ $^3F_3 \rightarrow J = 4^e$ cross sections to give the spectra of figure 3. On the theoretical spectra (b) and (c), the weak peaks in between the $6p_{1/2}nf$ resonances correspond to the $6p_{1/2}np[3/2]$ $J = 2$ series observed by Carré *et al* (1991). The tortuous structure around $E = 61\,850$ cm^{-1} can be ascribed to the $6p_{3/2}11p[k=3/2,5/2]$ $J = 2$ levels interacting with the neighbouring $6p_{1/2}20p[3/2]$ $J = 2$ level (see Carré *et al* 1991).

The spectrum calculated in jj coupling reproduces the experimental data well. Only the modulation of the amplitude of the resonances occurring in the experimental spectrum (figure 3(a)) at different n values is not reproduced by the calculation. This

6p_nf autoionizing levels of barium

243

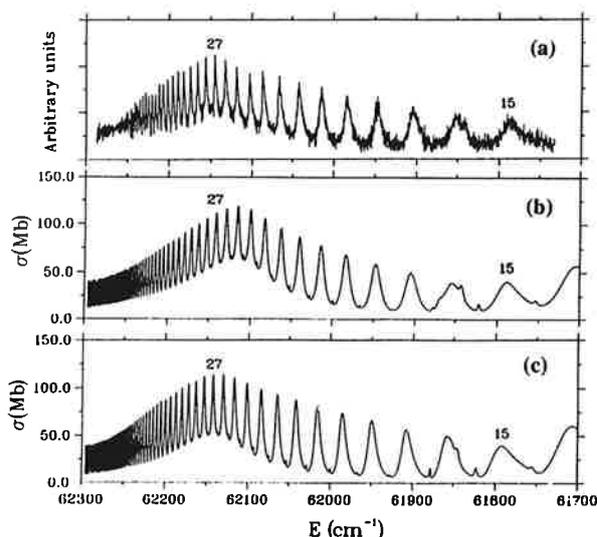


Figure 3. Photoionization spectra for processes starting from the $5d6p\ ^3F_3$ level below the $6p_{1/2}$ threshold. The experimental spectrum (a) is compared with the LS - (b) and jj -calculated (c) spectra. The theoretical spectra correspond to the $5d6p\ ^3F_3 \rightarrow J = 2^e + 3^e + 4^e$ process. Some $6p_{1/2}nf$ levels are labelled by their n value.

modulation, which cannot be explained theoretically, is probably due to instrument effects. Let us note that all theoretical spectra presented in this paper are not convolved with the experimental resolution. The very weak structures associated with the $6pnp$ levels are not visible in the experimental spectrum as they are drowned in the background noise. The agreement between the experiment and the spectrum calculated in LS coupling is slightly poorer. The maxima of oscillator strength distribution is slightly shifted toward low energy and the background around $E = 62\ 150\ \text{cm}^{-1}$ is much too important.

Figures 4 and 5 deal with the energy range above the $6p_{1/2}$ threshold. Figures 4(a) and 5(a) show the experimental spectrum recorded by Abutaleb *et al* (1991) from the $5d6p\ ^3F_3$ level. Figure 4(b) displays the theoretical spectrum obtained in LS coupling and figures 4(c) and 5(b) those obtained in jj coupling. As the experimental spectrum does not include electrons which autoionize to the $6p_{1/2}\epsilon l$ continua, we calculated partial photoionization cross sections for the $5d6p\ ^3F_3 \rightarrow J = 2^e, 3^e$ and 4^e processes by eliminating the contribution of the $6p_{1/2}\epsilon f$ continua. Moreover, as below the $6p_{1/2}$ threshold, we added the contributions of the processes corresponding to the different J values. The differences on figures 4(b) and 4(c) between the broken curves (autoionization to the $6p_{1/2}\epsilon f$ continua accounted for) and the full curves (autoionization to the $6p_{1/2}\epsilon f$ continua neglected) for the $5d6p\ ^3F_3 \rightarrow J = 2^e + 3^e + 4^e$ spectra show that, when neglecting the autoionization to the $6p_{1/2}\epsilon f$ continua, the signal is reduced by a factor $\leq 20\%$, while the shape of the resonances remain unchanged.

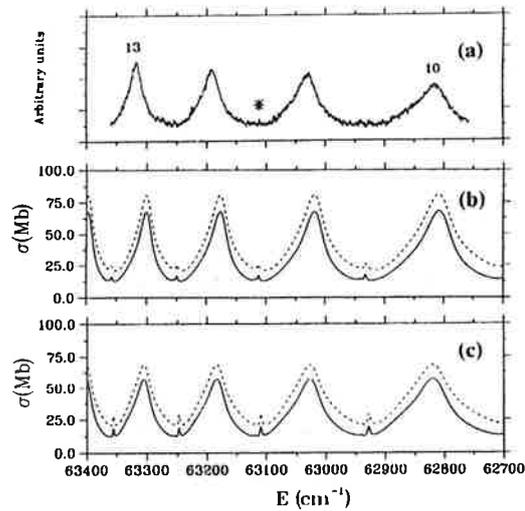


Figure 4. Photoionization spectra for processes starting from the $5d6p\ ^3F_3$ level above the $6p_{1/2}$ threshold. The experimental spectrum (a) is compared with the LS - (b) and jj -calculated (c) partial cross sections (full curve). The line on (a) marked with an asterisk refers to a $6pnp\ J = 2$ level. The calculated total cross sections (broken curve) as well as the contribution of the $5d6p\ ^3F_3 \rightarrow J = 3^e$ process (dotted curve) are also presented.

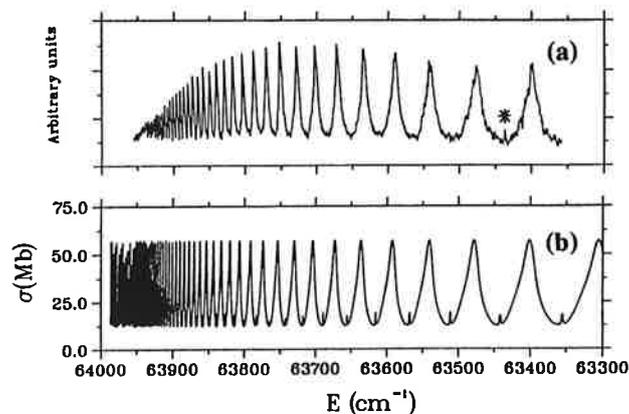


Figure 5. Photoionization spectra for processes starting from the $5d6p\ ^3F_3$ level below the $6p_{3/2}$ threshold. The experimental spectrum (a) is compared with jj -calculated (b) partial cross sections. The line on (a) marked with an asterisk refers to a $6pnp\ J = 2$ level.

The dotted curves in figures 4(b) and 4(c) correspond to the $5d6p\ ^3F_3 \rightarrow J = 3^e$ process which, here again, is not completely negligible, but its contribution to the total signal does not affect the structures. Note the $6p_{3/2}np\ J = 3$ resonances do

not show up in the $5d6p\ ^3F_3 \rightarrow J = 3^e$ spectra. In contrast, the $6p_{3/2}np\ J = 2$ resonances are weakly excited from the $5d6p\ ^3F_3$ level while the $6p_{3/2}nf\ J = 2$ resonances have negligible cross sections. The former resonances correspond to the weak peaks visible in between the $6p_{3/2}nf$ resonances on the full and broken curves. Let us note that two lines, indicated by an asterisk on figures 4(a) and 5(a), were indeed ascribed to $6pnp\ J = 2$ levels by Abutaleb *et al* (1991). As below the $6p_{1/2}$ threshold, some differences occur between the theoretical spectra obtained in either LS or jj coupling, the largest one concerning the values of cross sections at the resonance peaks. Both calculations reproduce the main experimental features well. The only significant discrepancy is that the amplitude of observed resonances slightly increases with n while theory predicts a constant value as n varies.

As below the $6p_{1/2}$ threshold, the two $6p_{3/2}nf\ J = 4$ series overlap. As predicted by Abutaleb *et al* (1991), the broadest series $6p_{3/2}nf[9/2]$ (channel 2) is much more excited than the $6p_{3/2}nf[7/2]$ (channel 1). However, the dipole matrix elements associated with the excitation of this series (D_2) and with the excitation of the effective continuum (D_{II}) have the same order of magnitude and thus the Fano parameter associated with the $6p_{3/2}nf[9/2]$ series has a value ~ 1 . Consequently, the 'apparent' location of maxima associated with this series is not directly related to the δ_2 value, but in fact is close to the maxima associated with the $6p_{3/2}nf[7/2]$ series. This explains the difficulties encountered by Abutaleb *et al* (1991) to assign the $6p_{3/2}nf[k=7/2\ \text{and}\ 9/2]\ J = 4$ levels as well as the large differences between the fitted and calculated values for the quantum defect δ_2 (see table 3).

4. $J = 3$ spectrum

The $6p_{1/2,3/2}nf,np\ J = 3$ autoionizing Rydberg series were observed by Abutaleb *et al* (1991) using two-step laser excitation via selected $5d6p\ J = 2$ levels. We performed LS - and jj -coupled R -matrix calculations for different photoionization processes starting from the $5d6p\ ^1D_2$ and 3F_2 levels. The wavefunctions of the $5d6p\ ^1D_2$ and 3F_2 levels are determined by diagonalizing the two-electron Hamiltonian on a jj -coupled odd-parity $J = 2$ basis. One gets the following wavefunctions in terms of pure $5d6p\ jj$ states:

$$\Psi(^1D_2) = -0.0647|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle - 0.6507|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle + 0.4493|\frac{5}{2}, \frac{1}{2}\rangle - 0.6587|\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\rangle$$

$$\Psi(^3F_2) = -0.9865|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle + 0.1426|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle - 0.0186|\frac{5}{2}, \frac{1}{2}\rangle - 0.0876|\frac{5}{2}, \frac{3}{2}\rangle.$$

The wavefunctions in terms of pure $5d6p\ LS$ states,

$$\Psi(^1D_2) = -0.8999|^1D_2\rangle + 0.1100|^3P_2\rangle - 0.0493|^3D_2\rangle + 0.4192|^3F_2\rangle$$

$$\Psi(^3F_2) = -0.4243|^1D_2\rangle + 0.0354|^3P_2\rangle - 0.0651|^3D_2\rangle - 0.9025|^3F_2\rangle$$

compare well with those previously obtained by Grundevik *et al* (1982). Let us note that the 3F_2 level is almost jj -coupled while the 1D_2 is not well described by any pure coupling scheme.

We calculated photoionization cross sections for the $5d6p\ ^1D_2 \rightarrow J = 2^e, 3^e$ and $5d6p\ ^3F_2 \rightarrow J = 2^e, 3^e$ processes. As illustrated later, the $J = 2^e \rightarrow J = 3^e$ transitions largely prevail over the $J = 2^e \rightarrow J = 2^e$ ones. As the transitions

$J = 2^\circ \rightarrow J = 1^\circ$ are expected to be much weaker, we neglected them and did not perform any calculation for the $J = 1^\circ$ spectrum. The dominance of the $J = 2^\circ \rightarrow J = 3^\circ$ process justifies the assumption made by Abutaleb *et al* (1991) which consists in identifying the structures they observed from 5d6p $J = 2^\circ$ levels with 6pnf, np $J = 3$ series. Phase-shifted MQDT parameters obtained from the $K^{J=3}$ reaction matrices are compared with those obtained empirically by Abutaleb *et al* (1991) in section 4.1. In section 4.2, we will compare observed and calculated photoionization spectra, and use the phase-shifted parameters to analyse the autoionizing structures in the $J = 3^\circ$ spectrum.

4.1. Phase-shifted MQDT parameters

Starting from the $K_{jj}^{J=3}(E)$ and $K_{jK}^{J=3}(E)$ short-range reaction matrices obtained with R -matrix calculations in either LS or jj coupling, we calculated the phase-shifted parameters relevant to the description of the even-parity $J = 3$ spectrum either below or above the $6p_{1/2}$ ionization limit.

Below the $6p_{1/2}$ threshold, the $J = 3^\circ$ spectrum consists of five closed channels interacting with twelve continua. The seventeen dissociation channels, in either the jj - or jK -coupling scheme, involved in the $J = 3^\circ$ spectrum are listed in table 4.

Table 4. jj - and jK -coupled dissociation channels involved in the calculation for $J = 3$. The first line refers to the inner electron and the following ones to the outer electron, lines 2-7 referring to jj coupling and lines 8-13 to jK coupling.

$6s_{1/2}$	$5d_{3/2}$	$5d_{5/2}$	$6p_{1/2}$	$6p_{3/2}$
$\epsilon d_{5/2}$	$\epsilon d_{3/2}$	$\epsilon s_{1/2}$	$n f_{5/2}$	$np_{3/2}$
$\epsilon g_{7/2}$	$\epsilon d_{5/2}$	$\epsilon d_{3/2}$	$n f_{7/2}$	$n f_{5/2}$
	$\epsilon g_{7/2}$	$\epsilon d_{5/2}$		$n f_{7/2}$
	$\epsilon g_{9/2}$	$\epsilon g_{7/2}$		
		$\epsilon g_{9/2}$		
		$\epsilon i_{11/2}$		
$\epsilon d[5/2]$	$\epsilon d[5/2]$	$\epsilon s[5/2]$	$n f[5/2]$	$np[5/2]$
$\epsilon g[7/2]$	$\epsilon d[7/2]$	$\epsilon d[5/2]$	$n f[7/2]$	$n f[5/2]$
	$\epsilon g[5/2]$	$\epsilon d[7/2]$		$n f[7/2]$
	$\epsilon g[7/2]$	$\epsilon g[5/2]$		
		$\epsilon g[7/2]$		
		$\epsilon i[7/2]$		

The phase-shifted MQDT parameters involved in the ten-channel treatment (five closed channels and five effective continua) relevant to the energy range below the $6p_{1/2}$ threshold are compared with empirical MQDT parameters obtained by Abutaleb *et al* (1991) in table 5. In the jK -coupling scheme, the closed channels are: $6p_{3/2}nf[7/2]$ (channel 1), $6p_{3/2}nf[5/2]$ (channel 2), $6p_{1/2}nf[5/2]$ (channel 3), $6p_{1/2}nf[7/2]$ (channel 4) and $6p_{3/2}np[5/2]$ (channel 5).

As for the $J = 4^\circ$ case, Abutaleb *et al* (1991) introduced some simplifying assumptions to extract phase-shifted parameters for the 6pnf, np $J = 3$ series from the spectra they observed from several 5d6p $J = 2$ levels. In addition to the hypotheses similar to those introduced for the $J = 4^\circ$ case, the interactions between

channels 4 and 5 as well as the interactions between these channels and channels 1 to 3 are neglected.

The theoretical values displayed in table 5 are calculated for $E \simeq 62\,100\text{ cm}^{-1}$ corresponding to the middle of the energy range investigated experimentally. The values shown here are obtained from the $K_{jK}^{J=3}$ short-range reaction matrices. LS and jj values correspond to values obtained from R -matrix calculation in LS and jj coupling respectively. As for the $J = 4^e$ case, the parameters are calculated by imposing no interaction between $6pnf$ series converging to the same limit. This is done by introducing two rotations characterized by angles θ_{12} and θ_{34} between channels 1 and 2 and channels 3 and 4 respectively. In both LS and jj calculations, the θ_{12} angle is smaller than that obtained from the $K_{jj}^{J=3}$ matrix, while in all cases, θ_{34} is small. Thus, just like for the $6pnf$ $J = 4$ levels, the $6pnf$ $J = 3$ series are not purely jK - or jj -coupled and correspond to intermediate coupling closer to jK for $6p_{3/2}nf$ series.

The LS and jj values of the quantum defect of the $6p_{3/2}np$ series (channel 5) agree well with the empirical values. For $6pnf$ series, the jj values are closer to the empirical ones, while the LS values are slightly larger. In table 5, the non-zero interaction parameters r_{ij} are also displayed. The fit, as well as the calculations, give a large value for r_{23} indicating strong interactions between channels 2 and 3, while the other matrix elements are smaller. The $6pnf$ - $6pnp$ interactions were neglected in the empirical model, while our calculations give non-negligible values for $6pnp$ - $6pnf$ interaction parameters (see r_{25} and r_{35} in table 5).

The interaction parameters between closed channels and the effective continua obtained empirically by Abutaleb *et al* (1991) are compared with the norms of the vectors R_i . Here again, these parameters are large for all the $6pnf$ $J = 3$ series. Among the $6pnl$ autoionizing series, the $6pnf$ series ($l = 3$) are known to be the broadest. In the present study, this fact is illustrated by the large difference between the magnitudes of $|R_i|$ associated with either the $6pnp$ series (channel 5) or the $6pnf$ series (channels 1 to 4). The calculated values agree well with empirical ones for channels 1, 3, 4 and 5, while a slight disagreement exists for channel 2. We will see later that channel 2 is weakly excited in the photoionization processes and thus the magnitude of $|R_2|$ cannot be easily extracted from the observation. As for the $J = 4^e$ case, the effective continua are not rigorously orthogonal. On the contrary, the energy dependence of the calculated MQDT parameters is weak. A linear increase of 15% (respectively 20%) is found for the quantum defect of channel 1 (respectively channel 2) between the $6p_{1/2}$ and the $6p_{3/2}$ thresholds.

Above the $6p_{1/2}$ threshold, we calculated a new set of parameters using a six-channel model involving the channels 1, 2 and 5 as closed channels, while channels 3 and 4 ($6p_{1/2}\epsilon f$) are included in the effective continua. The new parameters are close to those already calculated with the ten-channel model presented in table 3. However, because of the presence of additional $6p_{1/2}\epsilon f$ continua in the six-channel model, the magnitude of the quantum defects is slightly larger while their dependence with energy is, as in the ten-channel model, linear and weak.

4.2. Photoionization spectra

We calculated photoionization cross sections corresponding to the following processes: $5d6p^1D_2 \rightarrow 6p_{1/2,3/2}nl$ $J = 2^e, 3^e$, below and above the $6p_{1/2}$ threshold, and $5d6p^3F_2 \rightarrow 6p_{1/2}nl$ $J = 2^e, 3^e$ below the $6p_{1/2}$ threshold.

6p nf autoionizing levels of barium

249

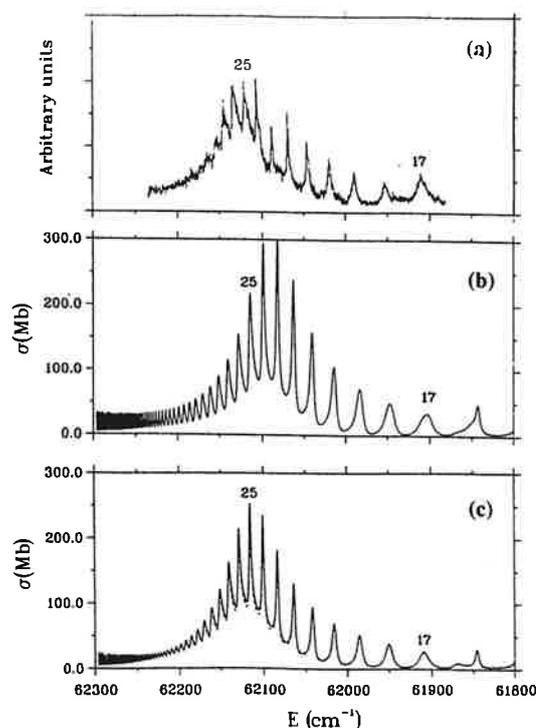


Figure 6. Photoionization spectra from the $5d6p\ ^1D_2$ level below the $6p_{1/2}$ threshold. The experimental spectrum (a) is compared with the LS (b) and jj (c) spectra calculated for the $5d6p\ ^1D_2 \rightarrow J = 3^e$ process. In (c), the full and broken curves correspond to the velocity and length calculation respectively.

Figure 6 deals with the photoionization spectra for the $5d6p\ ^1D_2 \rightarrow J = 3^e$ process below the $6p_{1/2}$ threshold. The $5d6p\ ^1D_2 \rightarrow J = 2^e$ photoionization spectrum has been determined with jj -coupled R -matrix calculations. The corresponding spectrum is almost flat and unstructured, cross section values being smaller than 11 Mb. Thus the contribution of the $5d6p\ ^1D_2 \rightarrow J = 2^e$ transitions which mainly leads to a slight increase in the background has not been included in figure 6. As previously stated, the contribution of $5d6p\ ^1D_2 \rightarrow J = 1^e$ transitions is neglected.

The experimental spectrum (a) is compared with the spectra obtained with R -matrix calculations carried out in LS (b) and jj coupling (c). The autoionizing pattern corresponds to a $6p_{1/2}nf$ Rydberg series and a $6p_{3/2}8f$ level. Figure 6(c) which corresponds to the jj calculation in length (broken curve) or velocity (full curve) formulations reproduces the experimental spectrum (figure 6(a)) better than the LS calculation (figure 6(b)). This latter figure presents a marked shift in the maxima of the oscillator strength distribution toward low energies. In addition,

the $6p_{1/2}nf$ resonances are slightly broader in figure 6(b) and their maxima are also slightly shifted toward low energies. It is clear that the $5d6p\ ^1D_2$ level, with a dominant LS weight of 80%, is not perfectly described by calculation in LS coupling. The calculations do not reproduce the irregularities in the amplitude of the resonances occurring in the observed spectrum (figure 6(a)) around $n = 22, 23$. We believe that these irregularities are not a real effect in the spectrum and that they are due to some type of experimental effect.

As visible in table 5, the D_o , dipole elements associated with the effective continua are very small and thus the photoionization background is weak. Inspection of the D_i values shows that, in both LS and jj calculations, the D_1 and D_3 parameters are the largest. Since the interaction between the corresponding channels 1 and 3 is weak, the complex broad structure visible in figure 6, near $62\ 050\text{--}62\ 200\ \text{cm}^{-1}$, essentially results from the almost superposition of the photoionization spectra corresponding to the $6p_{1/2}nf[5/2]$ series (channel 3) and to the $6p_{3/2}8f[5/2]$ perturber (channel 1). The second $6p_{3/2}8f[7/2]$ perturber (channel 2), which is expected to lie around $62\ 170\ \text{cm}^{-1}$, is weakly excited and thus not visible in the spectrum. The difference between the LS and jj values of the quantum defect δ_1 explains the difference in the position of the maximum of oscillator strength in figures 6(b) and 6(c). The observed $6p_{1/2}nf$ series corresponds to channel 3 for which the jj calculation predicts a larger excitation than for channel 4. The LS calculation predicts that both $6p_{1/2}nf$ series are excited. Because the two $6pnf$ series overlap, the excitation of channel 4 results mainly in a small shift and broadening of the $6p_{1/2}nf$ resonances of figure 6(b) compared with those of figure 6(c). The calculated photoionization spectra (figures 6(b) and (c)) show a local perturbation around $61\ 850\ \text{cm}^{-1}$. This isolated perturbation is due to the $6p_{3/2}11p$ level (channel 5) which interacts with the neighbouring $6p_{1/2}16f$ resonance. The local character of this perturbation justifies the assumption of negligible $6pnf\text{--}6pnp$ mixing used in the empirical model.

Figure 7 concerns $6p_{1/2}nf\ J = 2 + 3$ series excited from the $5d6p\ ^3F_2$ level in the same energy range as in figure 6. Figures 7(a) and (c) show a regular Rydberg series converging to the $6p_{1/2}$ threshold, while figure 7(b) presents an unobserved more complex structure around $62\ 100\ \text{cm}^{-1}$. The photoionization spectrum corresponding to the $5d6p\ ^3F_2 \rightarrow J = 2^e$ process (dotted curve) has been calculated using the LS - and jj -coupled R -matrix methods. The $6p_{1/2}nf[5/2]J = 2$ Rydberg series show up in the spectra of figure 7, while the corresponding structures are almost invisible in the spectra from the $5d6p\ ^1D_2$ level. Let us recall that this series also appears in figure 3 where $6p_{1/2}nf[5/2]J = 2$ are excited from the $5d6p\ ^3F_3$ level. However, in that latter case $6pnp\ J = 2$ levels are also excited, while they do not show up in the $5d6p\ ^3F_2 \rightarrow J = 2^e$ spectra. The contribution of the $5d6p\ ^3F_2 \rightarrow 6pnf\ J = 2^e$ transitions to the $5d6p\ ^3F_2 \rightarrow J = 3^e + 2^e$ spectrum does not modify the autoionizing structure visible on figure 7, $6p_{1/2}nf\ J = 2^e$ and 3^e levels adding their cross section values to give the spectra of figure 7. To a good approximation, the structures in the $5d6p\ ^3F_2 \rightarrow J = 3^e, 2^e$ spectra can be identified with the $J = 3^e$ autoionizing resonances.

The analysis of dipole moments shows that channel 4, which is very weakly coupled to the other channels, is much more excited than the other channels. As a result, the photoionization spectrum consists of a single series of Lorentzian resonances corresponding to the $6p_{1/2}nf[7/2]$ series (channel 4). However, the small changes in the oscillator strength density around $62\ 100\ \text{cm}^{-1}$ indicate a weak excitation of

6pnf autoionizing levels of barium

251

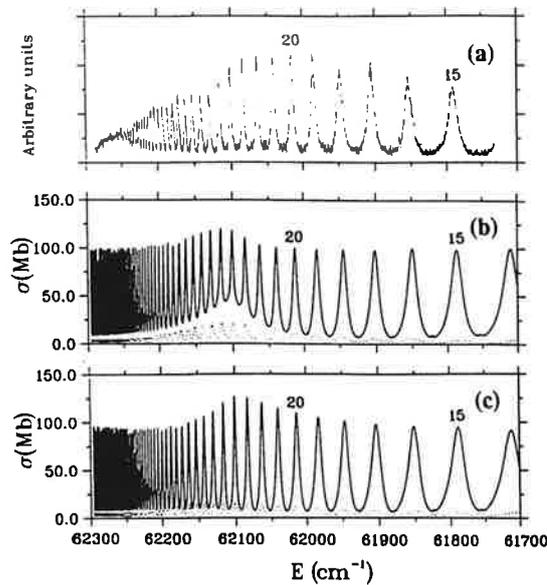


Figure 7. Photoionization spectra for processes starting from the $5d6p\ ^3F_2$ level below the $6p_{1/2}$ threshold. The experimental spectrum (a) is compared with the LS (b) and jj (c) spectra calculated for the $5d6p\ ^1D_2 \rightarrow J = 2^e + 3^e$ process. The dotted curve corresponds to the contribution of the $5d6p\ ^1D_2 \rightarrow J = 2^e$ process.

channel 1. The R -matrix calculations completely confirm the observation of Abutaleb *et al* (1991) concerning the excitation of the $6p_{1/2}nf\ J = 3$ series. From the $5d6p\ ^3F_2$ level, the $6p_{1/2}nf[7/2]$ series is much more excited than the $6p_{1/2}nf[5/2]$ series while the opposite holds in excitation from the $5d6p\ ^1D_2$ level. The calculation in jj coupling reproduces the experiment well. Only the irregularities in the experimental amplitude of the resonances as n varies are not perfectly described. Here again, these irregularities probably have an experimental origin. The anomalies visible in the spectrum calculated in LS coupling (figure 7(b)) are related to the strong excitation of the channel 1, which is due to a poor description of the initial state. Because the $5d6p\ ^3F_2'$ level is almost pure $5d_{3/2}6p_{1/2}\ jj$ -coupled, it is not surprising the LS calculations poorly describe photoionization processes which involve this level.

Figure 8 deals with the $5d6p\ ^1D_2 \rightarrow J = 2^e + 3^e$ process in the energy range above the $6p_{1/2}$ threshold. The experimental spectrum (a) is compared with the spectrum calculated in jj coupling (b). As for photoionization spectra from the $5d6p\ ^3F_3$ level, the spectrum marked by the full curve does not include the contribution of electrons which autoionize to the $6p_{1/2}\epsilon l$ continua, while the broken curve does. The photoionization spectrum calculated in LS coupling being similar to that calculated in jj coupling is not presented here. The shapes of resonances calculated in either LS or jj coupling are almost identical while the absolute values of the cross sections differ, LS values being approximately 20% smaller than jj values at the maxima. When neglecting the autoionization to the $6p_{1/2}\epsilon f$ continua, the signal at the resonance maxima is reduced by a factor $\leq 20\%$, while

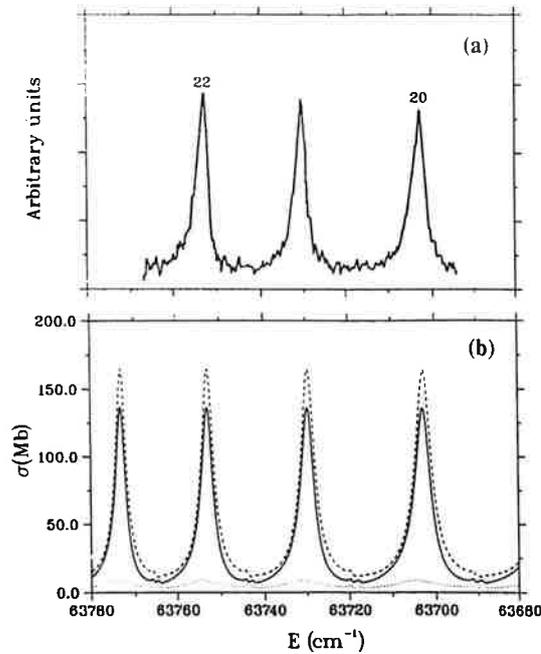


Figure 8. Photoionization spectra for processes starting from the $5d6p\ ^1D_2$ level above the $6p_{1/2}$ threshold. The experimental spectrum (a) is compared with the jj -calculated (b) partial cross sections (full curve) corresponding to the $5d6p\ ^1D_2 \rightarrow J = 2^e + 3^e$ process. The calculated total cross sections (broken curve) as well as the contribution of the $5d6p\ ^1D_2 \rightarrow J = 2^e$ process (dotted curve) are also presented.

the widths of the resonances remain unchanged. Some weak $6p_{3/2}np[3/2]J = 2$ and $6p_{3/2}np[5/2]J = 3$ resonances are visible in between the $6p_{3/2}nf$ resonances on figure 8(b) but not in the experimental spectrum (figure 8(a)), being drowned in the background noise.

5. Conclusion

This paper dealt with the $6pnf\ J = 2, 3$ and 4 autoionizing levels of barium excited from selected $5d6p\ J_0$ levels. The calculation of photoionization spectra accounted for the contributions of all final state angular momenta J allowed for a given J_0 .

Each spectrum has been calculated with either the LS -coupled or jj -coupled eigenchannel R -matrix method. In the latter method, spin-orbit terms are explicitly introduced in the variational calculation while they are neglected in the former approach. R -matrix calculations in LS coupling are combined with the (jj/LS) or (jK/LS) frame transformation which allows us to account for fine-structure effects in the final states, but assumes the initial state is well described in the LS -coupling scheme.

6pnf autoionizing levels of barium

253

This study demonstrates, along with the previous works performed with the same approach (Greene and Aymar 1991 and references therein), that R -matrix calculations combined with MQDT accurately describe doubly excited states of barium. This conclusion is supported by the good agreement between the calculated and experimental spectra recorded by Abutaleb *et al* (1991). A detailed comparison between the results obtained with the LS - and jj -coupled R -matrix calculations shows good agreement between the two methods for the description of the final states. The small differences consist mainly in a small shift of the resonance structures, jj results generally being closer to the experiment. However, some noticeable differences were found for some photoionization spectra, mainly for those from the $5d6p\ ^3F_2$ level. These differences are related to the description of the initial state. In fact, the $5d6p\ ^3F_2$ level is almost pure jj -coupled and it is clear that the calculation of the photoionization spectra from such a level gains considerably by being carried out in jj coupling.

Another interest of this work has been to calculate phase-shifted MQDT parameters characterizing not only the autoionizing structures but also their excitation from the $5d6p\ J_0$ levels. The calculated parameters describing the resonances compare well with the empirical MQDT parameters adjusted to the experiment by Abutaleb *et al* (1991). The validity of the hypotheses introduced in the empirical MQDT models has been probed. The angular coupling of collision channels does not correspond to pure jK coupling. In some cases, the phase-shifted MQDT parameters acquire a strong energy dependence. The calculated parameters have been used to interpret the observed spectra and to analyse the excitation processes. Evidence of the important role played by the excitation of continua has been given.

The calculations confirm along with the work of Luc-Koenig and Aymar (1991) the $6pnf$ resonances are one order of magnitude broader than the $6np$ resonances and that R -matrix calculations perfectly reproduce the anomalously large autoionization rates of the $6pnf$ levels. Although the concept of width loses part of its meaning for levels with an autoionizing width which is approximately half of the energy spacing between subsequent n states, we attributed scaled autoionizing widths to each series. The calculated values agree, within a factor 2, with those calculated by M Poirier (1988) and reported by Abutaleb *et al* (1991) and with those determined by Wang *et al* (1991). These authors performed simplified calculations assuming a single configuration wavefunctions for the $6pnf$ levels and calculating the autoionization rates using the 'Fermi golden rule'. The validity of such calculations for autoionizing levels strongly diluted in the continua is, to some extent, questionable and the physical interpretation of such large autoionization rates is not yet clear.

Finally, in this work, we have not attempted to calculate the characteristics of the $6pnh$ autoionizing resonances which, in fact, are not visible in the experimental spectra. However, the effects of these channels are accounted for in an effective way by treating them as strongly closed in the R -matrix calculations. A possible extension of this work is to treat them explicitly and to extend the calculation to $6pnl$ levels with larger l values which will appear for spectra with larger J values.

References

- Abutaleb M, de Graaff R J, Ubachs W and Hogervorst W 1991 *Phys. Rev. A* **44** 4187
Aymar M 1987 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **20** 6507
— 1990 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **23** 2697

- Aymar M and Telmini M 1991 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **24** 4935
Bente E A J M and Hogervorst W 1990 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **23** 1403
Carré B, d'Olivera P, Fournier P R, Gounand F and Aymar M 1991 *Phys. Rev. A* **42** 6545
Cooke W E and Cromer C L 1985 *Phys. Rev. A* **32** 2725
Fano U and Rau A R P 1986 *Atomic Collisions and Spectra* (New York: Academic)
Giusti-Suzor A and Fano U 1984 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **17** 215
Giusti-Suzor A and Lefevbre-Brion R 1984 *Phys. Rev. A* **30** 3057
Greene C H and Aymar M 1991 *Phys. Rev. A* **44** 1773
Grundevik P, Lundberg H, Nilsson L and Olsson G 1982 *Z. Phys. A* **306** 195
Jones R R, Dai C J and Gallagher T F 1990 *Phys. Rev. A* **41** 316
Kim L and Greene C H 1987 *Phys. Rev. A* **36** 4272
Kompitsas M, Cohen S, Nicolaidis C A, Robaux O, Aymar M and Camus P 1990 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23** 2247
Kompitsas M, Goutis S, Aymar M and Camus P 1991 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24** 1557
Lecomte J M 1987 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **20** 3645
Lee C M and Lu K T 1973 *Phys. Rev. A* **8** 1241
Luc-Koenig E and Aymar M 1991 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24** 4323
Poirier M 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3484
Post B H, Vassen W and Hogervorst W 1986 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **19** 511
Seaton M J 1983 *Rep. Prog. Phys.* **46** 167
Wang X, Story J G and Cooke W E 1991 *Phys. Rev. A* **43** 3535

the 1990s, the number of people in the UK who are aged 65 and over has increased from 10.5 million to 13.5 million, and the number of people aged 75 and over has increased from 4.5 million to 6.5 million (Office for National Statistics 2000).

There is a growing awareness of the need to address the needs of older people, and the need to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people. The Department of Health (2000) has published a strategy for older people, which sets out the government's commitment to improve the health and well-being of older people, and to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people.

The strategy for older people is based on the following principles: (1) to improve the health and well-being of older people; (2) to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people; (3) to ensure that older people are able to live independently; (4) to ensure that older people are able to participate in society; (5) to ensure that older people are able to live in their own homes; (6) to ensure that older people are able to live in their own communities; (7) to ensure that older people are able to live in their own homes; (8) to ensure that older people are able to live in their own communities; (9) to ensure that older people are able to live in their own homes; (10) to ensure that older people are able to live in their own communities.

The strategy for older people is based on the following principles: (1) to improve the health and well-being of older people; (2) to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people; (3) to ensure that older people are able to live independently; (4) to ensure that older people are able to participate in society; (5) to ensure that older people are able to live in their own homes; (6) to ensure that older people are able to live in their own communities; (7) to ensure that older people are able to live in their own homes; (8) to ensure that older people are able to live in their own communities; (9) to ensure that older people are able to live in their own homes; (10) to ensure that older people are able to live in their own communities.

The strategy for older people is based on the following principles: (1) to improve the health and well-being of older people; (2) to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people; (3) to ensure that older people are able to live independently; (4) to ensure that older people are able to participate in society; (5) to ensure that older people are able to live in their own homes; (6) to ensure that older people are able to live in their own communities; (7) to ensure that older people are able to live in their own homes; (8) to ensure that older people are able to live in their own communities; (9) to ensure that older people are able to live in their own homes; (10) to ensure that older people are able to live in their own communities.

The strategy for older people is based on the following principles: (1) to improve the health and well-being of older people; (2) to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people; (3) to ensure that older people are able to live independently; (4) to ensure that older people are able to participate in society; (5) to ensure that older people are able to live in their own homes; (6) to ensure that older people are able to live in their own communities; (7) to ensure that older people are able to live in their own homes; (8) to ensure that older people are able to live in their own communities; (9) to ensure that older people are able to live in their own homes; (10) to ensure that older people are able to live in their own communities.

The strategy for older people is based on the following principles: (1) to improve the health and well-being of older people; (2) to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people; (3) to ensure that older people are able to live independently; (4) to ensure that older people are able to participate in society; (5) to ensure that older people are able to live in their own homes; (6) to ensure that older people are able to live in their own communities; (7) to ensure that older people are able to live in their own homes; (8) to ensure that older people are able to live in their own communities; (9) to ensure that older people are able to live in their own homes; (10) to ensure that older people are able to live in their own communities.

The strategy for older people is based on the following principles: (1) to improve the health and well-being of older people; (2) to ensure that the health care system is able to meet the needs of older people; (3) to ensure that older people are able to live independently; (4) to ensure that older people are able to participate in society; (5) to ensure that older people are able to live in their own homes; (6) to ensure that older people are able to live in their own communities; (7) to ensure that older people are able to live in their own homes; (8) to ensure that older people are able to live in their own communities; (9) to ensure that older people are able to live in their own homes; (10) to ensure that older people are able to live in their own communities.

Chapitre 6

LES NIVEAUX $6d^2$ ET $7p^2$ DU BARYUM

6.1 Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous présentons le travail très récent concernant l'extension de la méthode de matrice R à l'étude des états fortement corrélés autoionisants nl^2 . Les détails de la nouvelle approche théorique sont explicités dans l'article ci-joint qui constitue le corps principal de ce chapitre. Dans ce même article, nous présentons l'application de la nouvelle méthode au calcul des positions et des largeurs des niveaux $6d^2$ et $7p^2$ du baryum, situés au-dessus du seuil $6p$.

Dans ce qui suit, nous allons résumer les principaux résultats de la nouvelle méthode en l'illustrant sur le cas des niveaux $6d^2$ $J = 4$ (3F et 1G) dont nous avons été amenés à étudier les caractéristiques par différentes méthodes. D'une part, les niveaux $6d^2$ sont situés entre les seuils $6p$ et $7s$ et leur étude constitue un prolongement immédiat de celle effectuée dans le chapitre 5 sur les niveaux $6pnf$ de même parité. D'autre part, une étude récente concernant les niveaux doublement excités $4fnf$ a été réalisé par Luc et Aymar [150]. Cette étude concernait les membres élevés des séries de Rydberg $4fnf$ ($n > 8$), situés au-dessus du seuil $6d$. L'une des questions qu'elle a soulevées était d'identifier les membres les plus bas des séries de Rydberg convergeant vers les seuils $7s$, $6d$, $4f$ et $7p$, en particulier

les niveaux $6d^2$, $7p^2$ et $4f^2$. Cette identification est nécessaire pour la détermination de la partie entière des défauts quantiques des séries de Rydberg $6dnd$, $7pnp$ et $4fnf$ dont la MQDT donne seulement les parties décimales.

6.2 Calculs par la méthode “usuelle”

Un premier calcul de matrice R en couplage LS et avec un volume de réaction de 30 u.a. est effectué pour les symétries paires 1G , 3F , 3G et 3H intervenant pour la symétrie paire $J = 4$. A partir des quatre matrices de réaction à courte portée en couplage LS , K^{1G} , K^{3F} , K^{3G} et K^{3H} , on construit une matrice de réaction en couplage jj $K^{J=4}$ en effectuant le changement de repère (jj/LS). Les voies de fragmentation ouvertes et “faiblement” fermées, définies en couplage jj sont portées sur la table 6.1. Parmi ces voies, six sont faiblement fermées: trois séries $6dnd$ et trois séries $4fnp$.

En raison de l'absence de spectres expérimentaux mettant en jeu les niveaux $6d^2$, nous avons calculé une densité d'états $d(E)$. Cette grandeur est définie par:

$$d(E) = \sum_{i\rho} (Z_i^\rho(E))^2, \quad (6.1)$$

où les coefficients Z_i^ρ sont les composantes de la fonction Ψ^ρ de la voie propre de collision ρ sur les voies de fragmentation “faiblement” fermées i . La somme porte sur les six voies “faiblement fermées” et sur les dix-huit voies propres de collision. $d(E)$ présente une structure de résonances qui permet de caractériser les positions et les largeurs des niveaux autoionisants indépendamment du processus qui permet de les exciter. Le système propre généralisé (1.94) est résolu sur l'intervalle d'énergie allant de 70000 à 76000 cm^{-1} où on s'attend à trouver les niveaux $6d^2$. Cette estimation est obtenue à partir de la diagonalisation de H^{cc} qui donne deux niveaux de composante $6d^2$ maximale. Le premier a une énergie $E = 72303 \text{ cm}^{-1}$ et le deuxième une énergie $E = 73552 \text{ cm}^{-1}$.

Pour calculer $d(E)$, nous avons utilisé dans un premier temps les seuils expérimentaux pour les voies “faiblement” fermées. Dans un deuxième calcul MQDT, nous avons utilisé les seuils théoriques. Les deux calculs donnent pour les deux niveaux $6d^2$ $J = 4$ des positions qui diffèrent d'environ 2000 cm^{-1} , alors que la structure fine du seuil $6d$ est d'environ

200 cm^{-1} . Ceci démontre l'inadaptation de la technique de changement de repère pour les niveaux les plus bas des séries de Rydberg situés dans une zone d'énergie où les paramètres MQDT acquièrent une grande dépendance en énergie.

$6s_{1/2}$	$5d_{3/2}$	$5d_{5/2}$	$6p_{1/2}$	$6p_{3/2}$	$6d_{3/2}$	$6d_{5/2}$	$4f_{5/2}$	$4f_{7/2}$
$\epsilon g_{7/2}$	$\epsilon d_{5/2}$	$\epsilon d_{3/2}$	$\epsilon f_{7/2}$	$\epsilon f_{5/2}$	$n d_{5/2}$	$n d_{3/2}$	$n p_{3/2}$	$n p_{1/2}$
$\epsilon g_{9/2}$	$\epsilon g_{7/2}$	$\epsilon d_{5/2}$	$\epsilon h_{9/2}$	$\epsilon f_{7/2}$		$n d_{5/2}$		$n p_{3/2}$
	$\epsilon g_{9/2}$	$\epsilon g_{7/2}$		$\epsilon h_{9/2}$				
	$\epsilon i_{11/2}$	$\epsilon g_{9/2}$		$\epsilon h_{11/2}$				
		$\epsilon i_{11/2}$						
		$\epsilon i_{11/2}$						

Tableau 6.1: Voies ouvertes et faiblement fermées en couplage jj pour la symétrie paire $J = 4$

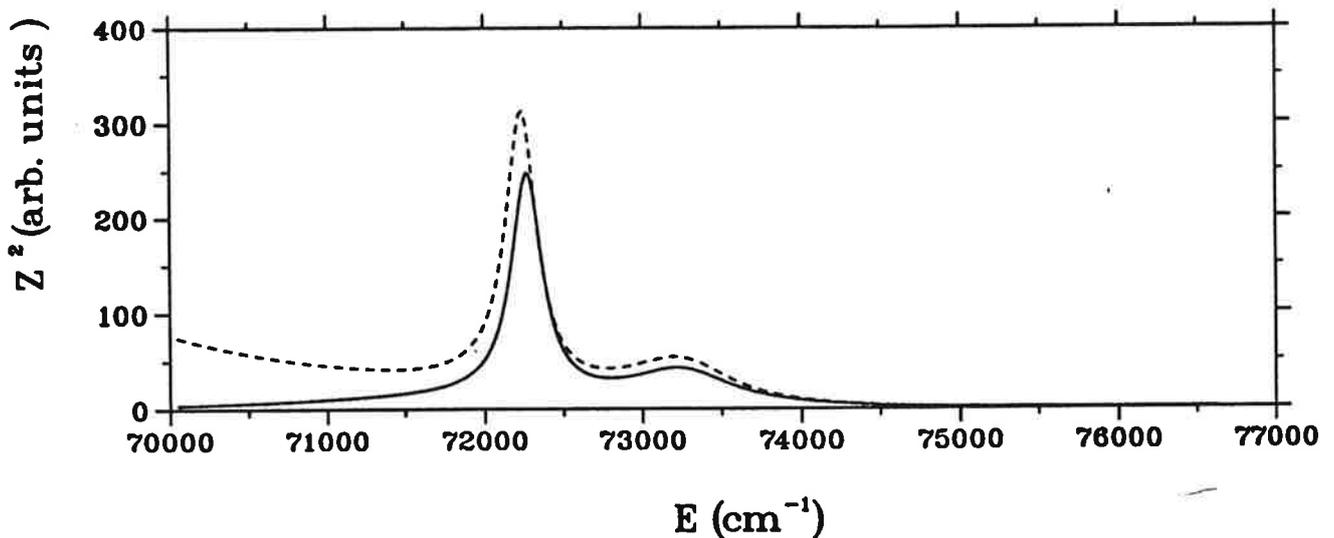


Figure 6.1: $d(E)$ en couplage jj calculée avec les seuils expérimentaux (courbe pleine) et théoriques (courbe en pointillé)

Nous avons alors effectué un calcul de matrice R en couplage jj pour la symétrie paire

$J = 4$, incluant les vingt quatre voies (voir table 6.1). A partir des paramètres MQDT, nous avons recalculé $d(E)$ en utilisant les seuils expérimentaux puis les seuils 4f théoriques. Les résultats de ces deux calculs sont représentés sur la figure 6.1. Ces figures montrent deux résonances à $E = 72264 \text{ cm}^{-1}$ et $E = 73317 \text{ cm}^{-1}$ proches des énergies résultant de la diagonalisation de H^c . Cependant, la courbe obtenue avec les seuils théoriques présente une divergence vers les basses énergies. La différence entre les seuils expérimentaux et théoriques est très faible (voir table 6.2). Par conséquent, $d(E)$ est très sensible à l'énergie. Nous avons trouvé que l'argument $(\nu_i + \mu_\alpha)$ de la fonction sinus entrant dans la définition de la matrice Γ du système propre généralisé (2.60) est très proche d'un entier (~ 4) dans la zone d'énergie étudiée, pour les voies associées aux séries de Rydberg $6dnd$. Le changement des seuils induit un petit changement de la valeurs des nombres quantiques effectifs ν_i suffisant pour expliquer la divergence.

Seuil	Expérience (cm^{-1})	Théorie (cm^{-1})	ΔE (cm^{-1})
$6d_{3/2}$	87981,896	88004,821 (jj)	23
$6d_{5/2}$	88187,290	88185,049 (jj)	-2
6d	88110,267	88135,28 (LS)	25
	(moy. pondérée)		

Tableau 6.2: Seuils 6d expérimentaux et théoriques

Le calcul en couplage jj est plus stable que le calcul en couplage LS suivi du changement de repère (jj/LS) quant à la détermination des positions et largeurs des niveaux $6d^2$. Cependant, la divergence observée dans la figure 6.1 montre que le calcul de $d(E)$ n'est pas fiable à cent pour cent. En fait, ceci est relié au caractère divergent des fonctions de Coulomb pour les énergies très négatives.

6.3 Nouvelle approche

L'utilisation de la méthode "usuelle" a montré qu'il n'est pas judicieux de traiter les niveaux $6d^2$ comme les premiers membres des séries de Rydberg $6dnd$. Une approche plus

adaptée à ce problème est celle de Fano [98]: considérer les niveaux $6d^2$ comme des états liés couplés aux continuums associés aux seuils $6s$, $5d$ et $6p$. Pour cela, on choisit un volume de réaction suffisamment grand (40 u.a.) pour que les niveaux liés $6d^2$ obtenus par la diagonalisation de l'hamiltonien sur une base discrète dans ce volume soient bien décrits. Dans le formalisme de Fano, les caractéristiques des résonances (déplacement "shift" et largeur) résultent d'une interaction de configuration entre les niveaux liés et les continuums. En construisant une matrice de collision physique S définie sur les seuls continuums, les caractéristiques des résonances (positions et largeurs) apparaissent dans la dépendance en énergie de cette matrice.

On effectue un calcul de matrice R en traitant maintenant les voies $6dnd$ et $4fnp$ comme "fortement" fermées, ce qui permet de construire une matrice R qui n'agit que sur les continuums. Les fonctions propres de la matrice R sont raccordées à des développements asymptotiques mettant en jeu les fonctions f^+ et f^- de Coulomb, au lieu des fonctions f et g (voir section 2.2). Ceci permet de construire une matrice de collision S à courte portée au lieu d'une matrice de réaction K . Nous verrons dans la suite que ce choix permet une analyse plus simple des caractéristiques des niveaux $6d^2$. La matrice S définie entre les seules voies ouvertes, s'identifie ici à la matrice physique (2.52). Sa diagonalisation donne les défauts quantiques propres μ_α qui sont illustrés sur la figure 6.2a (les figures 6.2b et c seront discutées plus loin). C'est une figure compliquée qui présente en particulier plusieurs anticroisements. Le problème de ces anticroisements a été discuté dans le cas d'une résonance isolée par Macek [151] et par Goebel et Mc Voy [152]. Ils ont souligné que ces anticroisements n'ont pas de signification physique. La représentation aux voies propres n'est pas adaptée à ce cas, en particulier on voit que plusieurs défauts quantiques subissent des variations importantes alors qu'on est en présence de deux résonances seulement. Un des buts de la nouvelle approche est d'extraire l'information concernant ces résonances à partir de cette figure compliquée et de passer à une représentation où il y a autant de défauts quantiques résonants que de résonances.

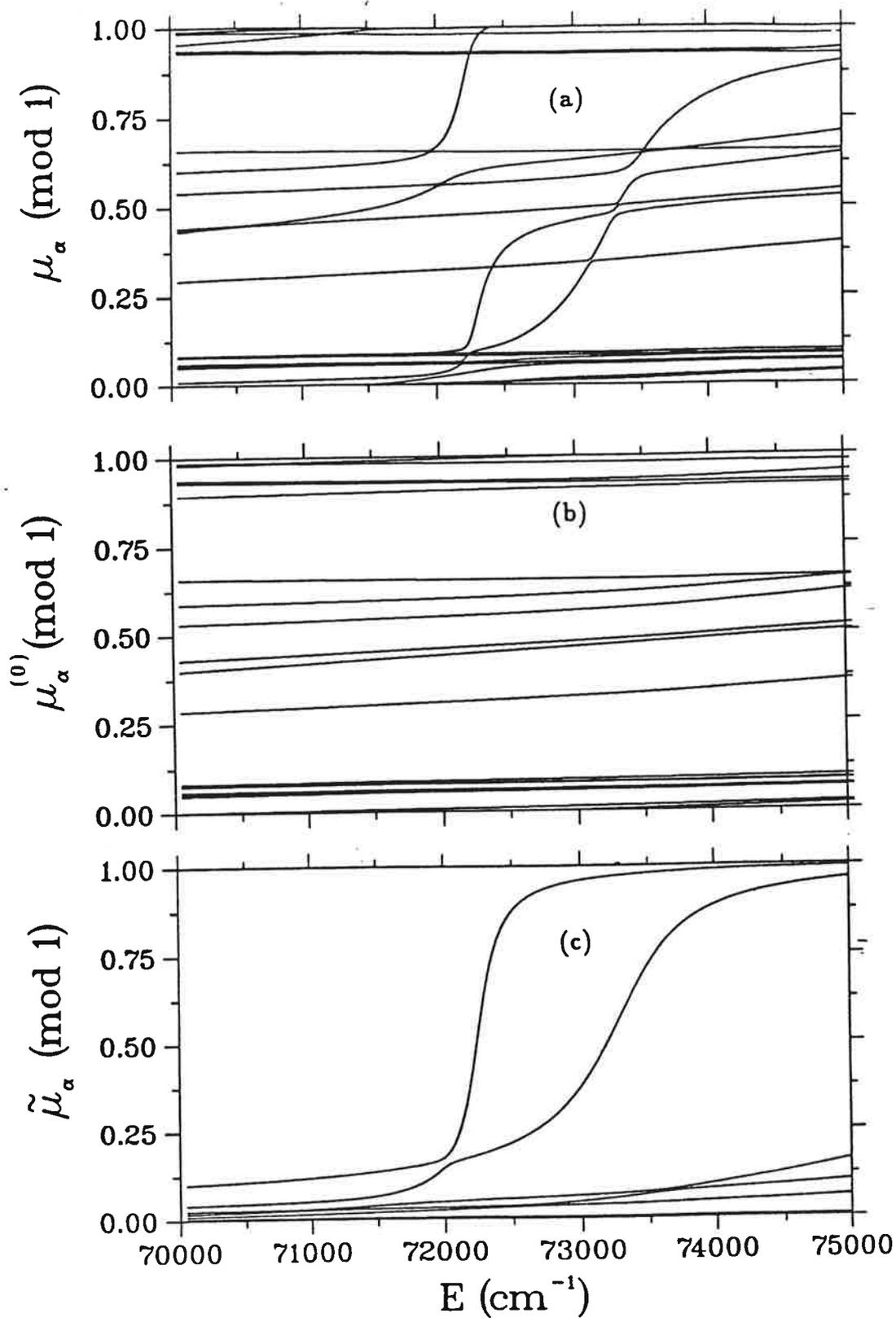


Figure 6.2: Défauts quantiques propres μ_α , $\mu_\alpha^{(0)}$ et $\tilde{\mu}_\alpha$

6.3.1 Identification des résonances et nouvelle partition

Nous avons tenté, dans un premier temps, d'identifier les résonances à partir des vecteurs propres obtenus par la diagonalisation de H^{cc} (construit sur l'ensemble des fonctions de base y_k^c de type fermé) dans le volume de réaction (voir section 3.2.3). Cette méthode est justifiée car l'hypothèse de base est que les niveaux concernés sont bien contenus dans ce volume. La diagonalisation de H^{cc} donne autant de valeurs propres que de fonctions y_k^c . L'avantage de la procédure de Greene et Kim est, comme nous l'avons souligné dans la section 1.4.3, de réduire au maximum la dimension de la matrice Ω (1.95). Cependant la partition des fonctions de la base par leur valeur en $r = r_0$ (ensemble $\{c\}$ de fonctions y_k^c nulles en $r = r_0$ et ensemble $\{o\}$ de fonctions y_k^c non nulles en $r = r_0$) entraîne des ambiguïtés pour l'identification des niveaux. Ces dernières décrivent en majorité les voies fermées. En même temps, certaines d'entre elles décrivent des voies ouvertes. Dans le cas de la symétrie $J = 2$, nous avons trouvé cinq fonctions propres de grande composante $6d^2$, alors qu'on s'attend seulement à trois résonances. Par ailleurs, ces cinq énergies propres de H^{cc} appartiennent au même intervalle que les résonances $6d^2$. L'identification des résonances à partir du résultat de la diagonalisation de H^{cc} n'est pas fiable dans ces conditions.

Pour résoudre ce problème d'identification, nous avons introduit une nouvelle partition des fonctions de la base fondée sur la nature des voies qu'elles décrivent et non plus sur leur valeur en $r = r_0$. Dans la nouvelle partition, l'ensemble $\{o\}$ contient toutes les fonctions (ouvertes ou fermées) décrivant les voies ouvertes (continuum) alors que les fonctions (fermées uniquement) décrivant les voies fortement fermées, y compris la voie $6dnd$, forment le second ensemble noté $\{c'\}$.

Avec cette nouvelle partition la matrice Ω (1.95) a une grande dimension puisqu'elle agit maintenant sur le nouvel ensemble $\{o\}$ nettement plus grand que l'ancien. Ceci a pour conséquence d'augmenter le temps de calcul nécessaire à la résolution du système propre généralisé (1.94). Cependant, malgré cet inconvénient, la nouvelle partition donne aux différents termes intervenant dans le système propre généralisé un sens physique plus clair.

En effet, on a $O_{oc'} = L_{oc'} = 0$. Par conséquent, $\Gamma_{oc'} = -2H_{oc'}$. Les éléments de la matrice $\Gamma_{oc'}$ sont tout simplement ceux de l'interaction biélectronique $1/r_{12}$ couplant un niveau doublement excité "lié" de l'ensemble $\{c'\}$ à un continuum de l'ensemble $\{o\}$. Dans la partition de Greene et Kim, Γ_{oc} (1.79) fait intervenir aussi bien l'hamiltonien H que l'opérateur O de recouvrement dans V et l'opérateur L de Bloch.

Il est important de noter que la nouvelle partition ne change pas les résultats finaux. C'est un intermédiaire de calcul qui permet une meilleure identification des niveaux contenus dans le volume de réaction et une analyse plus simple des résonances.

6.3.2 Mise en évidence des niveaux doublement excités

En analogie avec la procédure de Greene et Kim, on peut faire un changement de base qui permet de réécrire les matrices Γ et Ω dans la base des vecteurs propres de $H^{c'c'}$ restriction de l'hamiltonien H à l'ensemble $\{c'\}$. Les fonctions propres de $H^{c'c'}$ correspondent à des niveaux liés puisque l'ensemble $\{c'\}$ ne contient aucune fonction de base décrivant un continuum. Elles sont plus pures (voir table 6.3) se répartissant essentiellement sur un petit nombre de fonctions de base. L'identification des résonances à des fonctions propres est sans ambiguïté. En particulier, on retrouve bien trois niveaux $6d^2$ $J = 2$.

Résonance $6d^2$	3F	1G
Partition de Greene et Kim	32 %	31 %
Nouvelle partition	79 %	67 %

Tableau 6.3: Poids des niveaux purs $6d^2$ dans les résonances $6d^2$ $J = 4$ avec les deux partitions

Par ailleurs, parmi toutes les valeurs propres de $H^{c'c'}$, les plus basses correspondent à des niveaux liés contenus dans le volume de réaction. Ceux-ci, dont les niveaux $6d^2$ forment le sous-ensemble $\{c\}$ et leurs énergies propres sont notées E_c , alors que les autres formant l'ensemble $\{c''\}$ ne correspondent pas à des niveaux physiques mais sont associés aux voies très fermées. Cette distinction entre les niveaux de l'ensemble $\{c'\}$ est un point fondamental de la nouvelle approche. En effet, elle permet de transformer le système aux

valeurs propres généralisé (1.94) comme:

$$\begin{cases} \Gamma \vec{X}_o = (\Gamma_{oo} - \Gamma_{oc} \frac{1}{2}(E - E_c)^{-1} \Gamma_{co}) \vec{X}_o = \Lambda_{oo} \vec{X}_o b, \\ \vec{X}_c = -\frac{1}{2}(E - E_c)^{-1} \Gamma_{co} \vec{X}_o. \end{cases} \quad (6.2)$$

La résolution de ce système donne autant de vecteurs propres \vec{X}_β (analogues aux vecteurs propres \vec{C}_β du système (1.76)) et de valeurs propres b_β qu'il y a de voies ouvertes. Par ailleurs les pôles ($E = E_c$) sont maintenant associés de façon univoque aux résonances. Comme nous le verrons dans la section suivante, la suppression de ces pôles entraîne la disparition des résonances dans la figure 6.2a. Les effets de corrélation et de polarisations dus aux fonctions de l'ensemble $\{c''\}$ sont inclus dans la matrice Γ_{oo} .

6.4 Décomposition de la matrice de collision S

Nous résumons ici les principales transformations algébriques de la matrice de collision physique S qui permet de l'écrire sous une forme commode pour une analyse simple des propriétés des résonances. Notons ici que les développements qui suivent peuvent être obtenus à partir de la matrice de réaction K . Cependant, les opérations algébriques sont plus simples avec la matrice de collision S . D'autre part, ce choix nous permet de comparer cette approche avec d'autres travaux basés pour la plupart sur l'analyse de la matrice S .

6.4.1 La matrice collision non résonante $S^{(0)}$

Si on résout le système propre généralisé :

$$\Gamma_{oo} \vec{X} = \Lambda_{oo} \vec{X} b', \quad (6.3)$$

on obtient une matrice R qui permet de construire une matrice de collision $S^{(0)}$. Ce système est équivalent à la première ligne du système (6.2), si on prend $\Gamma_{co} = 0$ dans celui ci. Donc les solutions de (6.3) décrivent les continuums en l'absence de couplage avec les niveaux doublement excités de l'ensemble $\{c\}$ tout en tenant compte des effets de corrélation induits par les niveaux de l'ensemble $\{c''\}$. En diagonalisant la matrice $S^{(0)}$:

$$S^{(0)} = U^{(0)} \exp(2i\pi\mu^{(0)}) U^{(0)\dagger}, \quad (6.4)$$

on obtient les défauts quantiques propres représentés sur la figure 6.2b. Les continuums associés aux vecteurs propres de la matrice $S^{(0)}$ sont des continuums non résonants similaires à ceux introduits par Fano [98]. Cette figure montre des courbes presque constantes et qui, loin des résonances, sont très proches de celles de la figure 6.2a. La matrice $S^{(0)}$ est appelée matrice de collision non résonante.

En utilisant $S^{(0)}$, on peut écrire les éléments de la matrice S se rapportant aux voies de fragmentation sous la forme:

$$S_{ij} = S_{ij}^{(0)} - 2i\pi \sum_{aa' \in \{c\}} T_{ia}^\dagger (E - E_c - \xi_{cc})_{aa'}^{-1} T_{a'j}, \quad (6.5)$$

qui met en évidence la matrice non résonante d'une part et les résonances associées à l'ensemble $\{c\}$ d'autre part. Dans le terme résonant, la matrice :

$$T = \frac{1}{2} \Gamma_{co} X, \quad (6.6)$$

représente l'interaction entre les niveaux doublement excités de l'ensemble $\{c\}$ et les continuums non résonants. Les éléments de la matrice X sont les composantes des vecteurs $\vec{X}_\beta^{(-)}$ sur les fonctions de la base. Les vecteurs $\vec{X}_\beta^{(-)}$ sont obtenus à partir des vecteurs \vec{X}_β solutions du système 6.2 en leur imposant une normalisation par rapport à l'onde sortante. D'autre part, la matrice complexe ξ_{cc} peut être écrite sous la forme

$$\xi_{cc} = \Delta_{cc} - \frac{i}{2} \gamma_{cc}, \quad (6.7)$$

où la matrice réelle Δ_{cc} représente le déplacement des résonances par rapport aux pôles E_c et γ_{cc} est la matrice des largeurs qui peut être reliée à la matrice T par:

$$\gamma_{cc} = 2\pi T T^\dagger. \quad (6.8)$$

6.4.2 La matrice de collision “déphasée” \tilde{S}

La matrice \tilde{S} est obtenue à partir de la matrice S par la transformation:

$$\tilde{S} = \exp(-i\pi\mu^{(0)}) U^{(0)\dagger} S U^{(0)} \exp(-i\pi\mu^{(0)}). \quad (6.9)$$

\tilde{S} se réfère à une base où les continuums sont déjà diagonalisés. Elle a la forme:

$$\tilde{S} = 1 - 2i\pi \tilde{T}^\dagger (E - E_c - \xi_{cc})^{-1} \tilde{T}, \quad (6.10)$$

où la matrice \tilde{T} est reliée à la matrice T par:

$$\tilde{T} = TU^{(0)} \exp(-i\pi\mu^{(0)}). \quad (6.11)$$

L'équation (6.10) montre qu'il suffit de diagonaliser la partie résonante $\tilde{T}^i(E - E_c - \xi_{cc})^{-1}T$ pour avoir les vecteurs propres de la matrice \tilde{S} , alors qu'il est impossible de diagonaliser simultanément les parties résonante et non résonante de la matrice S définies par la relation (6.5). En plus, le nombre de valeurs propres résonantes de la matrice S est exactement égal à celui des éléments de l'ensemble $\{c\}$.

La diagonalisation de la matrice \tilde{S} donne des défauts quantiques propres qui sont représentés sur la figure 6.2c. On a une figure nettement plus simple que celle des défauts quantiques propres de la matrice S . En particulier, seuls deux défauts quantiques subissent des variations importantes avec l'énergie. Les anticroisements ont tous pratiquement disparu. Le seul qui reste (vers $72\,000\text{ cm}^{-1}$) indique l'importance du couplage entre les deux résonances. Sur la figure 6.2c, sa faiblesse montre qu'on est en présence de deux résonances quasi-isolées.

6.5 Densité d'états et matrice Q

6.5.1 Densité d'états

On définit la matrice Q^p par

$$Q^p = 2\pi X_c^\dagger X_c, \quad (6.12)$$

où X_c est la matrice qui donne les coefficients sur les états doublement excités de l'ensemble $\{c\}$ des solutions du système propre généralisé (6.2). En analogie avec (6.1), on définit une densité d'états par la relation $ds(E) = \text{Tr}(Q^p)$. La densité d'états $ds(E)$ peut être écrite comme la somme de densités d'états partielles $ds_a(E)$ correspondant chacune à une résonance $a \in \{c\}$ particulière.

6.5.2 La matrice Q

Dans un problème à une voie, la variation en énergie du défaut quantique (ou du déphasage δ) est relié à la notion de retard en temps (time-delay)[28]. Le retard en temps q est celui pris par la particule diffusée par rapport à son temps de passage en l'absence de centre de diffusion. Il vaut $q = 2d\delta/dE$. Cette relation a été généralisée aux problèmes à plusieurs voies par Smith [153] qui a défini la matrice,

$$Q = -iS^\dagger \frac{dS}{dE}, \quad (6.13)$$

où S est la matrice de collision physique. Dans la représentation aux voies propres, on a en particulier l'expression simple pour la trace de la matrice Q [154]:

$$\text{Tr}(Q) = \frac{d}{dE}(\ln(|\det S|)) = 2\pi \sum_\alpha \frac{d\mu_\alpha}{dE}. \quad (6.14)$$

Nous avons montré que si la matrice de collision non résonante $S^{(0)}$ ainsi que la matrice T sont indépendantes de l'énergie, la matrice \tilde{Q} définie par:

$$\tilde{Q} = -iU^{(0)} \exp(-i\pi\mu^{(0)})\tilde{S}^\dagger \frac{d\tilde{S}}{dE} \exp(i\pi\mu^{(0)})U^{(0)\dagger}, \quad (6.15)$$

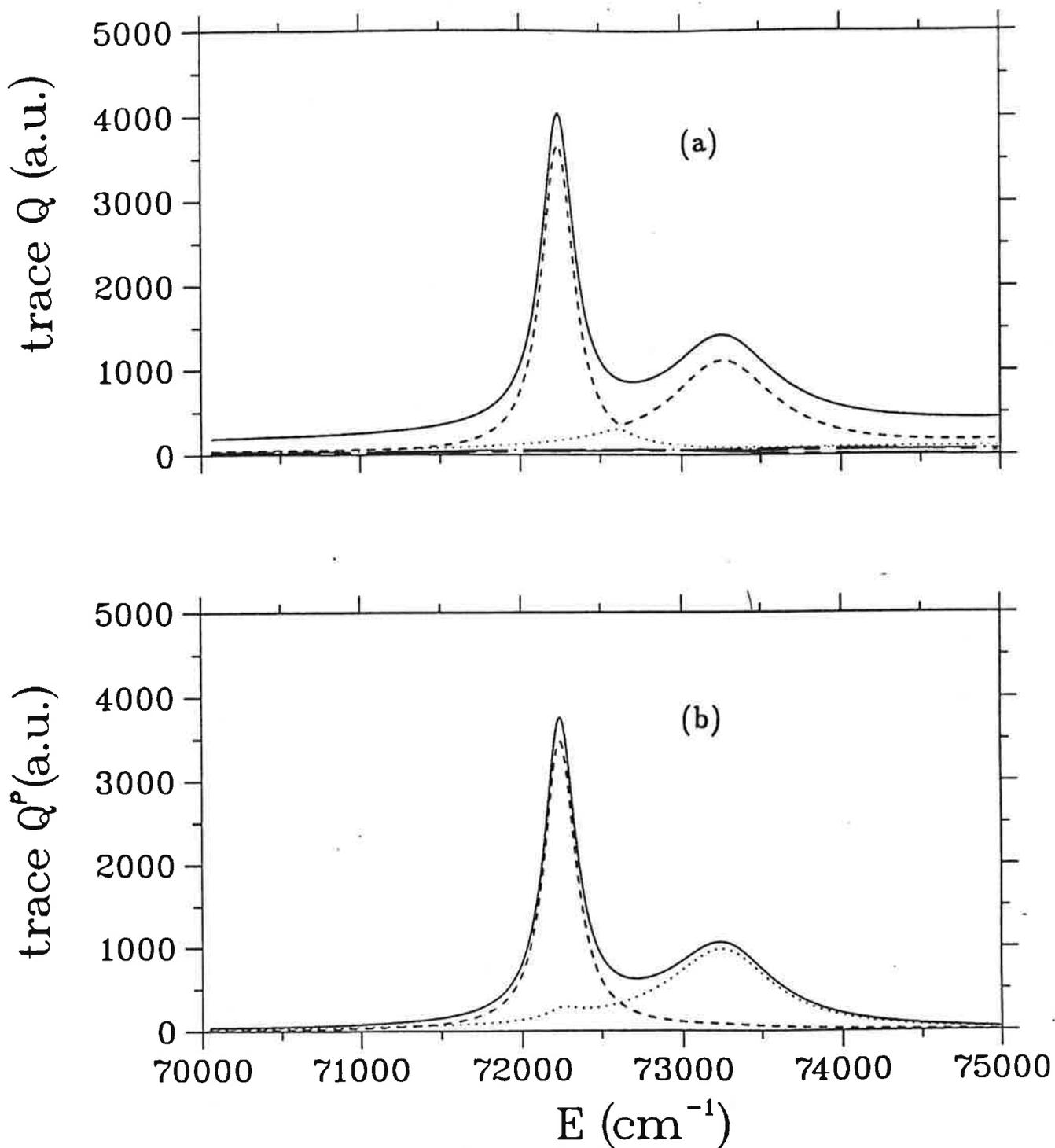
s'écrit aussi

$$\tilde{Q} = 2\pi T^\dagger [(E - E_c - \Delta_{cc} - i\frac{\gamma_{cc}}{2})(E - E_c - \Delta_{cc} + i\frac{\gamma_{cc}}{2})]^{-1} T, \quad (6.16)$$

d'où on déduit que ($\tilde{Q} = Q^p$), où Q^p est la matrice définie en (6.12). Ce résultat illustre de manière simple la relation dans les problèmes à plusieurs voies entre les retards en temps et la densité d'états.

6.5.3 Analyse des résultats

Les résultats basés sur les matrices Q et Q^p concernant les deux résonances $6d^2$ sont portés sur les figures 6.3 (a) et (b). La figure 6.3(a) représente la variation en énergie de $\text{Tr}(Q)$. On retrouve les deux résonances $6d^2$. Sur la même figure, il y a les contributions des différentes valeurs propres de la matrice Q à la trace. On voit que seules deux valeurs propres de Q , associées aux deux résonances $6d^2$, ont des valeurs significatives, alors que

Figure 6.3: Traces des matrices Q et Q^p

les seize autres sont pratiquement nulles. Ceci montre que les deux résonances $6d^2$ sont bien isolées de toutes les autres résonances. La présence d'un faible anticroisement (vers 72600 cm^{-1}) sur la figure 6.3b, indique que les deux résonances $6d^2$ sont quasi-isolées.

La figure 6.3(b) illustre la densité d'états totale $ds(E)$ (courbe pleine) somme des deux densités d'états partielles (courbes en pointillé) correspondant aux résonances $6d^2$ $J = 4$. La densité totale est très proche de $\text{Trace}(Q)$ (figure (a)). Ceci montre que les hypothèses relatives à la variation en énergie de $S^{(0)}$ et T sont assez bien vérifiées (voir figure 6.2(b)). En fait, les différences entre $ds(E)$ et $\text{Trace}(Q)$ proviennent surtout du fait qu'on n'a pas inclus dans la première les contributions de résonances autres que celles correspondant aux niveaux $6d^2$, en particulier celles des niveaux $7p4f$. Enfin, notons que la petite bosse dans la courbe en pointillé au niveau de la première résonance, confirme que les deux résonances sont quasi-isolées, en total accord avec l'analyse de $\text{Trace}(Q)$.

6.5.4 Rapports de branchement

Pour une résonance isolée, nous avons vu que la trace de la matrice Q ou celle de la matrice Q^p donne les positions et les largeurs des résonances. L'analyse du vecteur propre de la matrice Q associé à la valeur propre dominante donne des informations supplémentaires concernant la composition du continuum effectif associé à la résonance sur les continuums de fragmentation. Cette décomposition sur les continuums de fragmentation peut être reliée au rapports de branchement des photoélectrons lors d'un processus de photoionisation. Pour les deux résonances quasi-isolées $6d^2$ 3F et 1G (voir table 1 de l'article), on trouve qu'elles sont couplées aux continuums $5d\epsilon d$ (à 78 %) et $6s\epsilon g$ (à 58%) respectivement.

Cette nouvelle méthode à été appliquée à tous les niveaux $6d^2$ ainsi qu'aux niveaux $7p^2$ (voir article). Contrairement aux niveaux $6d^2$, les niveaux $7p^2$ sont situés dans la région $77000 - 80000 \text{ cm}^{-1}$ où ils interagissent avec les membres les plus bas des séries de Rydberg $7sns$ et $7snd$. Pour tenir compte explicitement de ces séries, on commence par construire une matrice de collision à courte portée agissant sur les continuums et sur les voies $7sns$ (pour la symétrie 1S) ou $7snd$ (pour la symétrie 1D). Ensuite, la réduction de la matrice

de collision aux seules voies ouvertes (voir section 2.4.2) permet de construire une matrice de collision physique à laquelle on applique le nouveau formalisme.

6.6 Corrélations radiales et angulaires

Avec le formalisme développé plus haut, les principales observables spectroscopiques des niveaux $6d^2$ ont pu être déterminées. Toutes ces observables sont calculées à partir des paramètres MQDT qui caractérisent les fonctions d'onde à grande distance. Ces paramètres sont eux mêmes calculés à partir des valeurs des fonctions d'onde à la surface du volume de réaction. On peut aussi tirer du calcul de matrice R la composition des fonctions d'onde à l'intérieur de ce volume. On a défini en particulier dans la section 3.2.3 les fonctions propres de H^{ec} dans la nouvelle partition. Il s'agit des fonctions associées aux pôles E_c qui décrivent des états liés. Chaque fonction peut être vue comme la partie discrète de la fonction d'onde de la résonance. Elle peut être considérée comme l'état 'parent' de la résonance puisqu'elle est associée à celle-ci de manière univoque. Toute fonction propre de H^{ec} se décompose sur les états purs de la base. On examinera dans la suite l'importance du mélange entre les états de la base appartenant à des configurations différentes. Ces mélanges sont à l'origine des corrélations électroniques au sens que lui ont donné en physique atomique Lin [155] et Fano [28], c'est à dire des corrélations radiales et angulaires dans les mouvements des deux électrons autour de l'ion doublement chargé. Ces mouvements peuvent être indépendants, on dit alors qu'il n'y a pas de corrélations où il peuvent être collectifs et on parle alors d'effets de corrélations.

Pour illustrer ces effets de mélange, on calcule des densités de probabilité. La densité de probabilité de présence $\mathcal{P}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est fonction des six coordonnées nécessaires à la description du mouvement des deux électrons de valence autour de l'ion Ba^{++} , dans un référentiel fixe, et des spins des deux électrons. Parmi ces six coordonnées spatiales, trois décrivent les mouvements d'ensemble du système à trois corps: $Ba^{++} + e + e$. Ce sont les trois angles d'Euler nécessaires à déterminer l'orientation du plan défini par les trois corps, par rapport au référentiel fixe. Les trois coordonnées restantes sont des coordonnées internes qui définissent la géométrie relative des trois corps dans le plan

formé par ceux-ci. Ces coordonnées peuvent être par exemple (r_1, r_2, θ_{12}) , où r_1 et r_2 sont les distances respectives du premier et du deuxième électron par rapport à l'ion Ba^{++} et θ_{12} l'angle entre les vecteurs \vec{r}_1 et \vec{r}_2 .

Dans les premières études des corrélations effectuées sur les systèmes simples à deux électrons tels que l'hélium, l'ion H^- [156] et les alcalino-terreux légers (beryllium et magnésium) [41], les coordonnées hypersphériques (R, α, θ_{12}) ont été utilisées comme coordonnées internes. $R = \sqrt{r_1^2 + r_2^2}$ est l'hyperrayon qui décrit la taille globale de l'atome, et $\alpha = \arctan(r_1/r_2)$ est un angle qui mesure le rapport des deux distances r_1 et r_2 ($\alpha = \pi/4$ si $r_1 = r_2$, $\alpha \sim 0$ si $r_1 \ll r_2$ et $\alpha \sim \pi/2$ si $r_1 \gg r_2$).

Le choix de ces coordonnées est lié à l'hypothèse adiabatique [157] dans la quelle on sépare la variation (supposée être lente) de la fonction d'onde totale en R de celle en α et θ_{12} . Dans le cadre de cette hypothèse, l'équation de Schrödinger relative au 'mouvement global' en R met en jeu un potentiel qui dans l'hélium est de la forme $C(\alpha, \theta_{12})/R$ dans lequel la fonction $C(\alpha, \theta_{12})$ joue le rôle d'une charge effective. Cette fonction illustrée dans la figure 6.4, a l'expression suivante:

$$C(\alpha, \theta_{12}) = -\frac{1}{\cos \alpha} - \frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{(1 - \sin 2\alpha \cos \theta_{12})^{1/2}}. \quad (6.17)$$

Sa topologie est à l'origine de terminologie bien connue dans l'étude des systèmes à deux électrons. Ainsi, la région autour de $\alpha = \pi/4$ est connue sous le nom de 'selle de Wannier'. Chaque point de cette selle correspond classiquement à une situation d'équilibre instable dans laquelle les deux électrons sont à égale distance de l'ion doublement chargé ($r_1 = r_2$). Le point particulier ($\alpha = \pi/4, \theta_{12} = \pi$) est appelé 'le point de selle de Wannier'. Il correspond à la situation dans laquelle les deux électrons sont diamétralement opposés ($\vec{r}_1 = -\vec{r}_2$). Classiquement, c'est la configuration spatiale la plus stable étant donné que l'ion Ba^{++} attire les deux électrons qui eux se repoussent mutuellement.

Dans tous les calcul de matrice R que nous avons réalisées, nous avons utilisé les coordonnées sphériques. Néanmoins, comme nous allons le décrire dans la section suivante, il est possible de définir une densité de probabilité de présence en fonction des coordonnées hypersphériques.

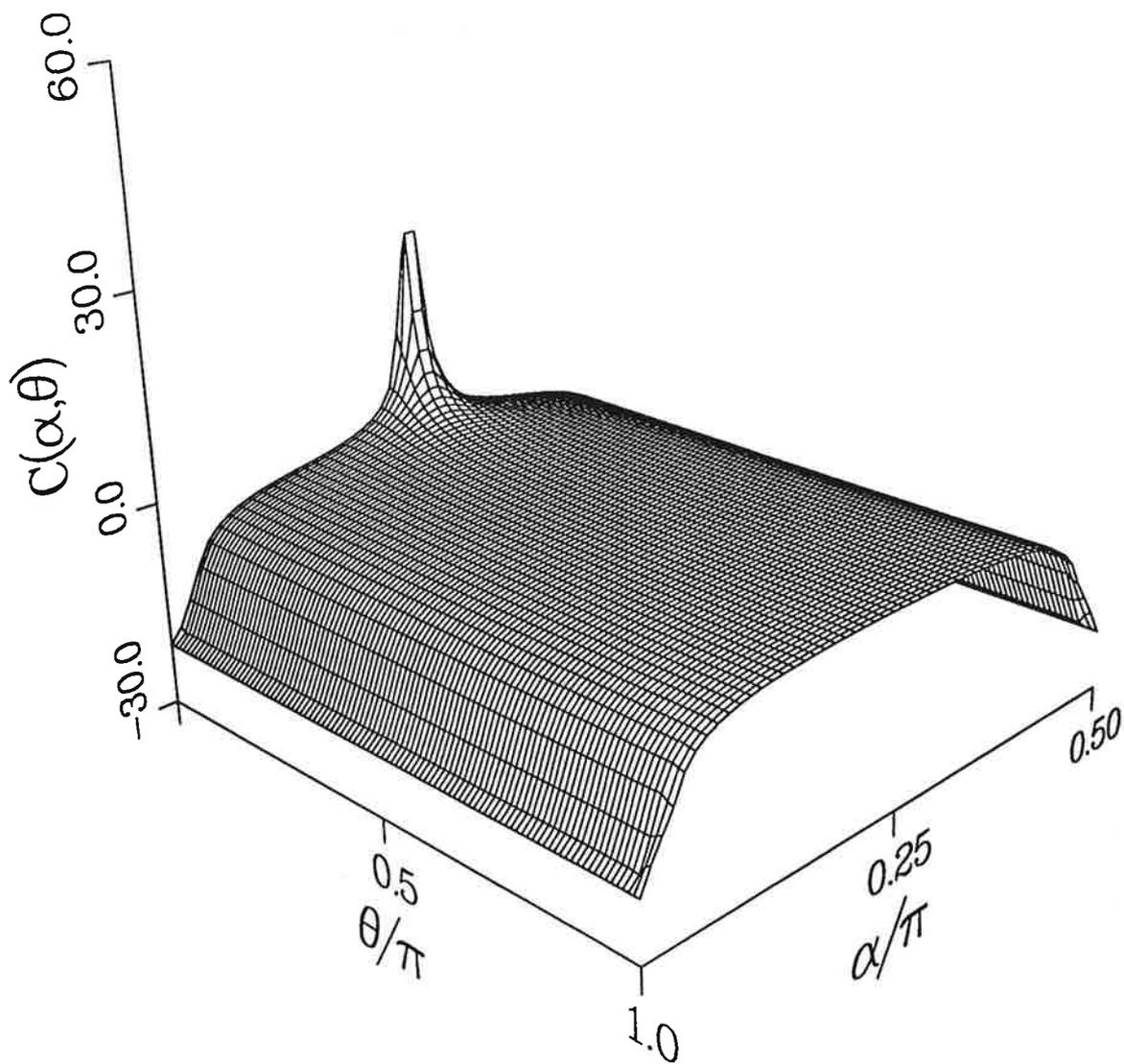


Figure 6.4: La charge effective $C(\alpha, \theta_{12})$.

6.6.1 Corrélations en coordonnées hypersphériques

Suivant Ezra et Berry [158,159], on commence par définir une densité de probabilité :

$$\rho(r_1, r_2, \theta_{12}) = \frac{8\pi^2 r_1^2 r_2^2}{2L+1} \sum_{M=-L}^L |\Psi_{LM}|^2, \quad (6.18)$$

qui ne dépend que des coordonnées internes r_1 , r_2 et θ_{12} . Elle est obtenue en deux étapes. D'abord, on moyenne la probabilité de présence sur les nombres quantiques magnétiques pour obtenir une quantité invariante par rotation dans l'espace. Ensuite, on intègre cette quantité sur les angles d'Euler (terme $8\pi^2$) pour obtenir la densité de probabilité qui ne dépend plus que de la géométrie interne du système $Ba^{++}+e+e$.

En recouplant les moments angulaires individuels, on peut exprimer cette densité en fonction des polynômes de Legendre sous la forme:

$$\rho'(R, \alpha, \theta_{12}) = \sum_{kk'} c_k c_{k'} \rho_{kk'}(r_1, r_2, \theta_{12}), \quad (6.19)$$

où $\rho_{kk'}(r_1, r_2, \theta_{12})$ est la contribution des fonctions de base y_k et $y_{k'}$ à la densité. Elle a la forme explicite suivante:

$$\begin{aligned} \rho_{kk'}(r_1, r_2, \theta_{12}) = & \frac{1}{2\sqrt{(1+\delta_{n_1 n_2} \delta_{l_1 l_2})(1+\delta_{n'_1 n'_2} \delta_{l'_1 l'_2})}} \sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l'_1+1)(2l'_2+1)} \\ & \times \left\{ \left[\delta_{l_1 l'_1} \delta_{l_2 l'_2} \left(u_1(r_1)u_2(r_2)u_{1'}(r_1)u_{2'}(r_2) + u_1(r_2)u_2(r_1)u_{1'}(r_2)u_{2'}(r_1) \right) \right. \right. \\ & \times \sum_q (-1)^{L-q} \frac{(2q+1)}{2} \begin{pmatrix} l_1 & l'_1 & q \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l'_2 & q \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left. \begin{matrix} l_1 & q & l'_1 \\ l'_2 & L & l_2 \end{matrix} \right\} P_q(\cos \theta_{12}) \right] \\ & + \left[(-1)^{l_1+l_2+L+S} \delta_{l_1 l'_2} \delta_{l_2 l'_1} \left(u_1(r_1)u_2(r_2)u_{1'}(r_2)u_{2'}(r_1) + u_1(r_2)u_2(r_1)u_{1'}(r_1)u_{2'}(r_2) \right) \right. \\ & \left. \times \sum_q (-1)^{L-q} \frac{(2q+1)}{2} \begin{pmatrix} l_1 & l'_2 & q \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l'_1 & q \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left. \begin{matrix} l_1 & q & l'_2 \\ l'_1 & L & l_2 \end{matrix} \right\} P_q(\cos \theta_{12}) \right] \} \quad (6.20) \end{aligned}$$

6.6.2 Densité radiale de probabilité

Pour pouvoir illustrer la densité de probabilité, on la calcule pour une valeur donnée de l'hyperrayon R . Pour choisir une valeur 'intéressante' de R , on peut commencer par

calculer une densité de probabilité radiale $\rho^{rad}(r_1, r_2)$ obtenue à partir de $\rho(r_1, r_2, \theta_{12})$ par intégration de celle-ci sur l'angle θ_{12} ,

$$\rho^{rad}(r_1, r_2) = \int_0^\pi \rho(r_1, r_2, \theta_{12}) \sin \theta_{12} d\theta_{12}. \quad (6.21)$$

Si c_k sont les coefficients réels du développement de Ψ sur les fonctions de base y_k , conformément à la relation (1.74), la densité de probabilité radiale s'écrit

$$\rho^{rad}(r_1, r_2) = \sum_{kk'} c_k c_{k'} \varrho_{kk'}^{rad}(r_1, r_2). \quad (6.22)$$

$\varrho_{kk'}^{rad}(r_1, r_2)$ est la contribution des fonctions de base y_k et $y_{k'}$ à l'intégrale (6.21). En couplage LS , on a

$$\begin{aligned} \varrho_{kk'}^{rad}(r_1, r_2) = & \frac{1}{2\sqrt{(1+\delta_{n_1 n_2} \delta_{l_1 l_2})(1+\delta_{n_1' n_2'} \delta_{l_1' l_2'})}} \quad (6.23) \\ & \times \left(\delta_{l_1 l_1'} \delta_{l_2 l_2'} [u_1(r_1)u_2(r_2)u_{1'}(r_1)u_{2'}(r_2) + u_1(r_2)u_2(r_1)u_{1'}(r_2)u_{2'}(r_1)] \right. \\ & \left. + (-1)^{l_1+l_2+L+S} \delta_{l_1 l_2'} \delta_{l_2 l_1'} [u_1(r_1)u_2(r_2)u_{1'}(r_2)u_{2'}(r_1) + u_1(r_2)u_2(r_1)u_{1'}(r_1)u_{2'}(r_2)] \right). \end{aligned}$$

Ces expressions sont symétriques par rapport à l'échange de r_1 et de r_2 [134]. Les graphes représentant $\rho^{rad}(r_1, r_2)$ en fonction de r_1 et r_2 ont comme plan de symétrie le plan $r_1 = r_2$.

6.6.3 Analyse des graphes

Nous présentons dans cette section quelques résultats préliminaires concernant les états $6d^2$. En plus, nous comparons les graphes relatifs à l'état $6d^2 \ ^1G$ avec ceux de l'état $5d7d$ qui n'est pas un état à paire d'électrons équivalents. L'analyse des graphes de densité de probabilité est menée en parallèle avec celle des mélanges d'états purs ¹ appartenant à des configurations différentes. Les expressions analytiques des densités de probabilité ainsi que les graphes correspondants des états purs $6d^2$ sont présentés dans l'annexe B.

¹Par état pur, nous désignons un état associé à une fonction y_k particulière de la base. Il est différent de l'état 'physique' obtenu par la diagonalisation de l'hamiltonien et qui se décompose sur les états purs.

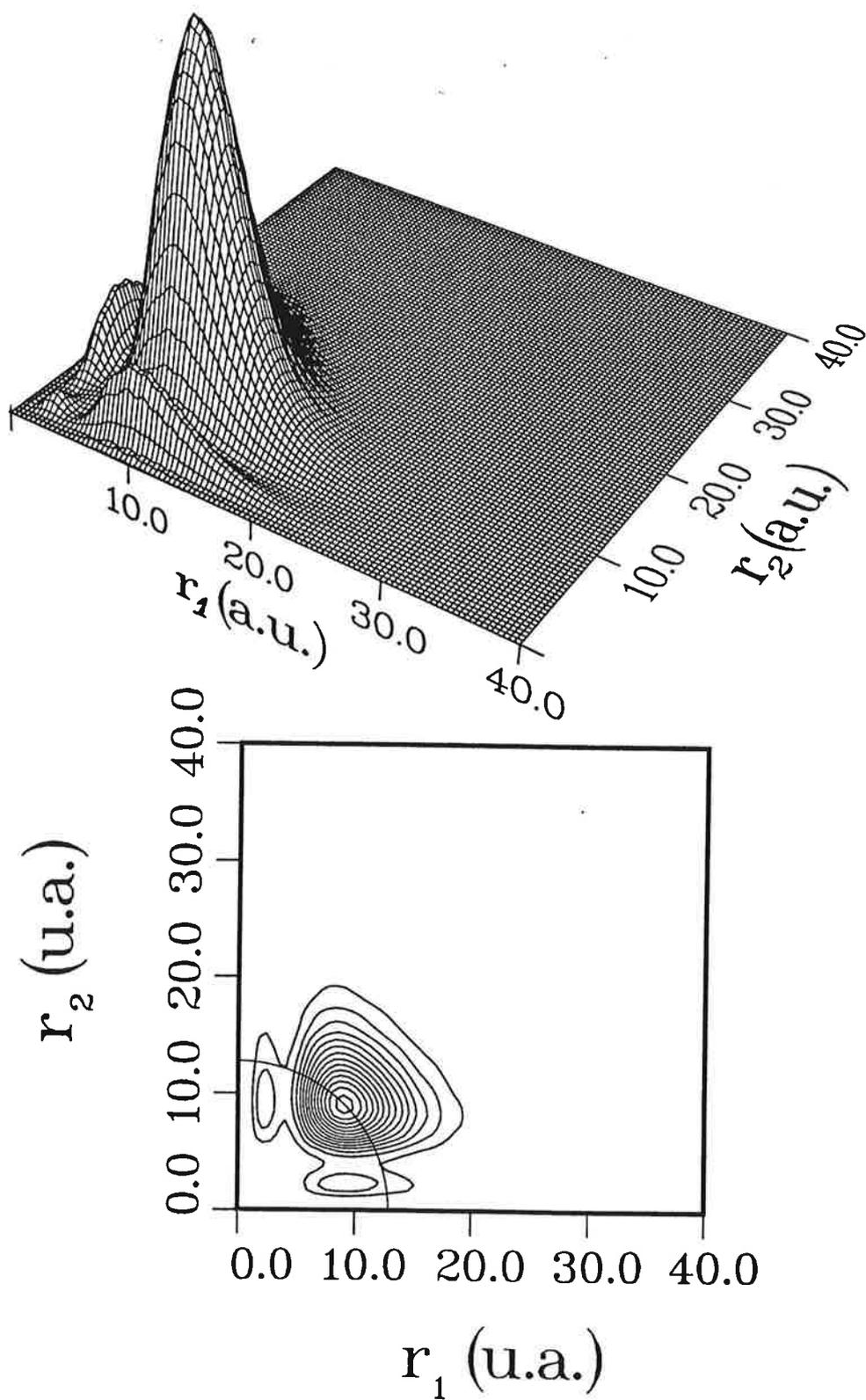


Figure 6.5: $\rho^{rad}(r_1, r_2)$ pour l'état $6d^2 \ ^1G$ (a) et courbes de niveaux (b)

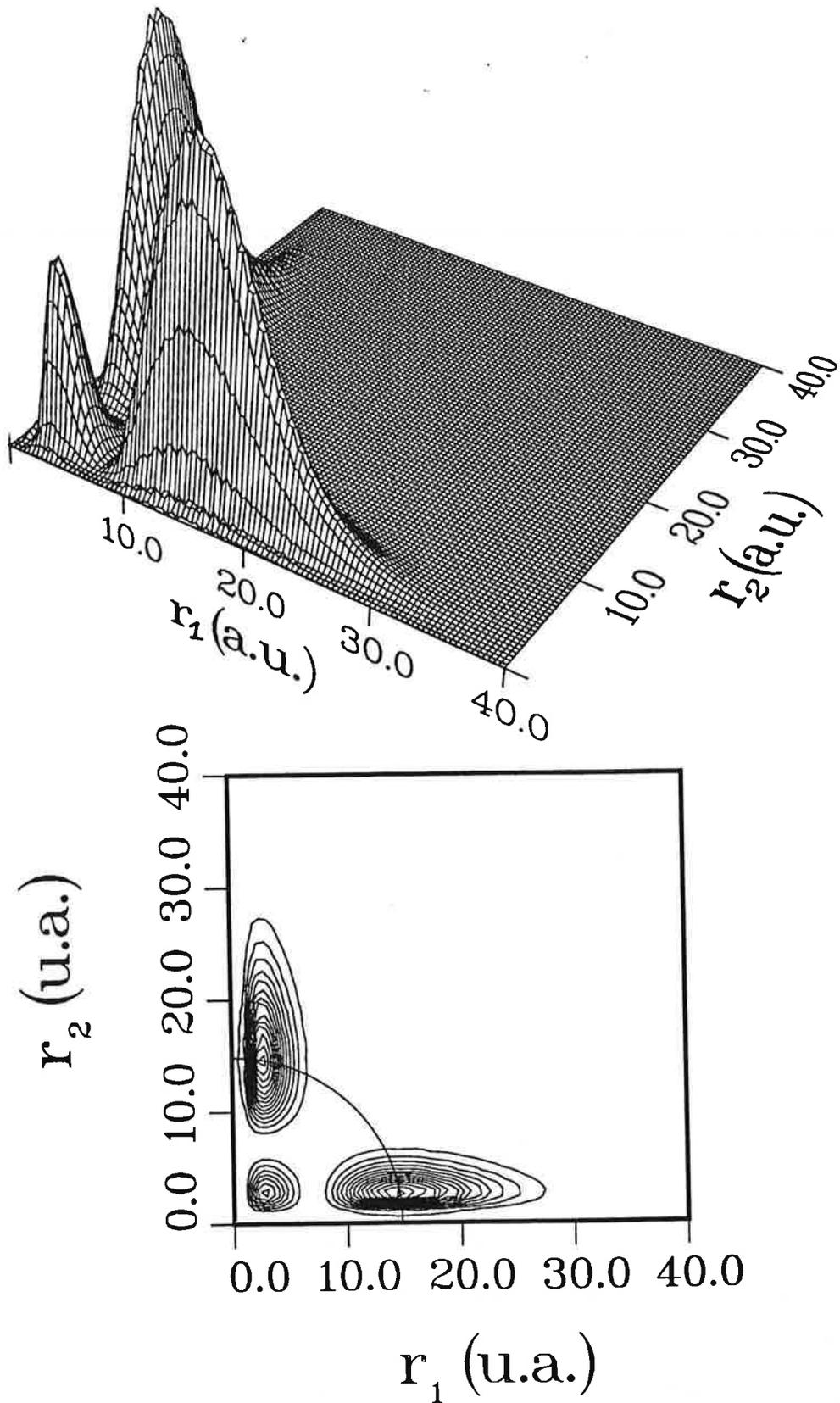


Figure 6.6: $\rho^{rad}(r_1, r_2)$ pour l'état $5d7d \ ^1G$ (a) et courbe de niveaux (b)

Dans le plan (r_1, r_2)

Sur la figure 6.5, nous représentons $\rho^{rad}(r_1, r_2)$ pour l'état $6d^2 \ ^1G$ (a) ainsi que la courbe de niveaux correspondante (b). $\rho^{rad}(r_1, r_2)$ a un maximum sur la diagonale $r_1 = r_2$, indiquant qu'il y a une probabilité maximale pour que les deux électrons se tiennent à égale distance de l'ion Ba^{++} lors de leur mouvement autour de celui-ci. C'est une propriété des états à paire d'électrons équivalents. Comme le montre la figure 6.6, $\rho^{rad}(r_1, r_2)$ a un comportement complètement différent dans l'état $5d7d$. La densité de probabilité radiale a deux maxima symétriques par rapport à la bissectrice ($r_1 = r_2$) et situés à des rayons tels que $r_1 \neq r_2$. Le petit pic situé sur la bissectrice provient de la contribution de l'état pur $5d^2$ à l'état $5d7d$. Sur la figure 6.5(b), le quart de cercle qui passe par le maximum de $\rho^{rad}(r_1, r_2)$ définit l'hyperrayon $R_{max} = 12.47$ u.a..

Nous avons calculé $\rho^{rad}(r_1, r_2)$ pour tous les états $6d^2$ et $7p^2$. La densité radiale de probabilité a une structure analogue à celle de la figure 6.5 avec des maxima prononcés autour de $R_{max} \sim 13$ u.a. pour les états $6d^2$ et $R_{max} \sim 14$ u.a. pour les états $7p^2$. Les états $7p^2$ sont des états plus excités que les états $6d^2$ et la taille de l'atome augmente avec le degré d'excitation.

Dans le plan (α, θ_{12})

La figure 6.7(a) montre la densité de probabilité $\rho(\alpha, \theta_{12})$ pour l'état $6d^2 \ ^1G$, calculée pour $R = R_{max}$. Elle est caractérisée par des valeurs importantes au voisinage de la selle de Wannier, comme le laissait deviner le graphe de $\rho^{rad}(r_1, r_2)$ (figure 6.5). L'information supplémentaire contenu dans la figure 6.7(a) est que le maximum de $\rho(\alpha, \theta_{12})$ se trouve au niveau du point de selle de Wannier ($\alpha = \pi/4$ et $\theta_{12} = \pi$). Cependant ce maximum n'est pas très accentué. C'est la trace d'un comportement faiblement corrélé. La structure de la densité totale de l'état $6d^2 \ ^1G$ (a) est pratiquement reproduite par le seul mélange des états purs $6d^2$ (à 67 %) $6d7d$ (à 12 %), $7p4f$ (à 12 %) et $7p5f$ (à 7 %). Comme on peut le remarquer, l'état $6d^2 \ ^1G$ a une forte composante sur l'état pur $6d^2$. La figure 6.7b illustre la contribution à la densité totale de l'état pur $6d^2$. On voit la différence entre les deux figures (a) et (b) consiste en un accroissement de la densité de probabilité du côté du point

de selle de Wannier (sur (a)) qui résulte des mélanges sur les états purs autres que $6d^2$

L'état $5d7d$ pour lequel $\rho(\alpha, \theta_{12})$, à $R = R_{max}$, est illustrée sur la figure 6.7(b), présente un comportement différent. Cette figure montre que la densité de probabilité est très faible le long de l'axe $\alpha = \pi/4$. Cette densité n'a des valeurs significatives que pour $r_1 \neq r_2$. En plus, la dépendance en θ_{12} est plate indiquant que cet état présente très peu de corrélations. En effet, l'état $5d7d$ se décompose essentiellement sur un état pur (l'état $5d7d$ à 90 %), contrairement à l'état $6d^2$. La contribution de l'état pur, illustrée sur la figure 6.7d est pratiquement identique à la densité totale (figure (b)).

Le maximum de densité de probabilité au point de selle de Wannier est un point commun aux trois états $6d^2$ singulets (1S , 1D et 1G). Cependant, ce maximum est nettement plus accentué pour les états 1S et 1D que pour l'état 1G . Dans le cas de l'état $6d^2$ 1S discuté dans l'article, la fonction d'onde se décompose essentiellement sur les états purs $6d^2$ (à 32 %) et $7p^2$ (à 16 %). La figure 3 de l'article montre la contribution de chacun des états purs $6d^2$ et $7p^2$, la somme de ces deux contributions ainsi que la densité de probabilité totale. Ces figures montrent que la structure de la densité totale avec un pic au point de selle de Wannier résulte essentiellement du mélange $6d^2 - 7p^2$. Ce résultat est analogue à celui de l'état P_0 (mélange $3d^2 - 4p^2$ 1S) du calcium (voir chapitre 4).

Nous avons trouvé la même situation pour l'état $6d^2$ 1D où la structure piquée vers le point de selle de Wannier résulte du mélange $6d^2 - 7p^2$. La figure 6.8 illustre les corrélations dans l'état $6d^2$ 1D où on voit la densité totale (a) la contribution des états purs $6d^2$ et $7p^2$ (b) ainsi que les contributions partielles de chacun des états purs $6d^2$ (c) et $7p^2$.

Les états $6d^2$ triplets (3P et 3F) présentent un comportement différent de celui des états singulets. Ainsi comme l'illustre la figure 6.9(a), le maximum de la densité de probabilité ne se trouve pas au point de selle de Wannier, mais plutôt sur un autre point de la 'selle de Wannier' caractérisé par un angle $\theta_{12} \sim 3\pi/4$. cette figure est totalement différente de celle de la contribution de l'état pur $6d^2$ (c) caractérisée par deux bosses à $\theta_{12} \sim \pi/2 \pm \pi/4$. La figure (b) montre que la structure totale résulte d'un mélange de configuration $6d^2$ (à 64 %) et $7p^2$ (à 18 %). L'effet du mélange de configuration est d'augmenter le maximum à $\theta_{12} \sim 3\pi/4$ au détriment de celui à $\theta_{12} \sim \pi/4$.

Quant à l'état $6d^2$ 3F , son graphe de densité totale est illustré sur la figure 6.10(a) où

il est comparé avec le graphe de l'état pur $6d^2$ (b). La différence entre ces deux graphes est assez faible. Ceci n'est pas étonnant car l'état $6d^2 \ ^3F$ se décompose essentiellement sur l'état pur $6d^2$ (à 80 %). L'effet du 20 % de mélange sur d'autres configurations est de déplacer légèrement le maximum de densité qui est exactement à $\theta_{12} = \pi/2$ dans la figure (b) à une valeur de θ_{12} un peu supérieure sur la figure (a). Contrairement à l'état $6d^2 \ ^1G$, le mélange avec la configuration $7p4f$ est faible. Ceci peut expliquer la différence de comportement entre les deux états.

En conclusion, les corrélations telles qu'elles sont illustrées sur ces graphes sont la traduction d'un fort mélange de configurations entre états doublement excités profonds (contenus dans le volume de réaction). Pour les états $6d^2 \ ^1S$, 1D et 3P , les graphes de corrélation présentent des similitudes avec ceux de Lin pour l'hélium [156,160,155]. Ceci est lié au fait que l'essentiel du mélange est dû à des états nl^2 à paires d'électrons équivalents ($6d^2$ et $7p^2$). Dans ce travail, nous n'avons pas cherché à associer ces comportements de manière quantitative à des schémas de classification particuliers comme cela a déjà été fait sur l'hélium (Lin [155]). Cette option, qui nécessite une étude systématique des états nl^2 , peut constituer un prolongement possible de cette étude.

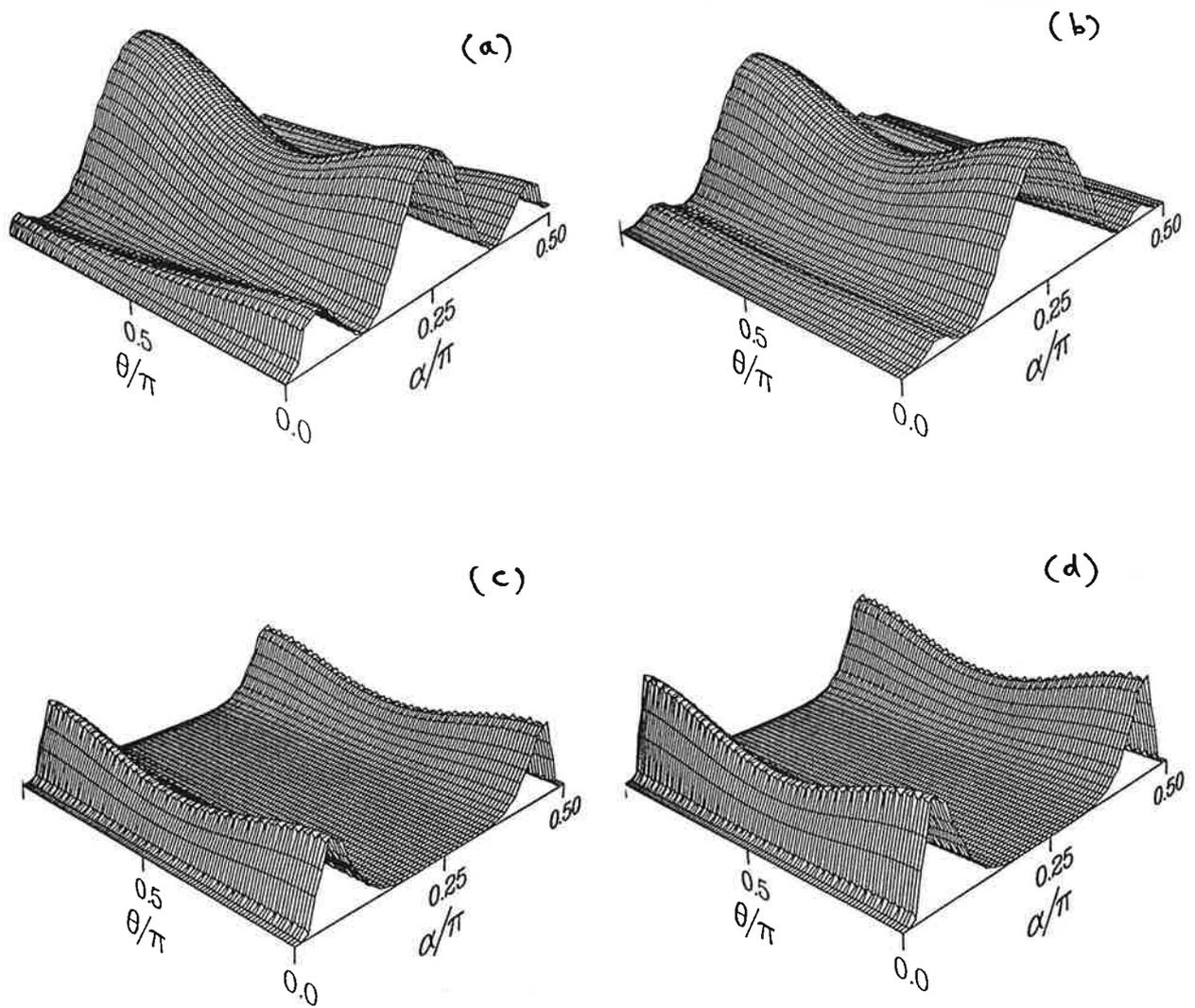


Figure 6.7: $\rho(\alpha, \theta_{12})$ pour l'état $6d^2 \ ^1G$ (a), $6d^2$ pur (b), $5d7d \ ^1G$ (c) et $5d7d$ pur (d).

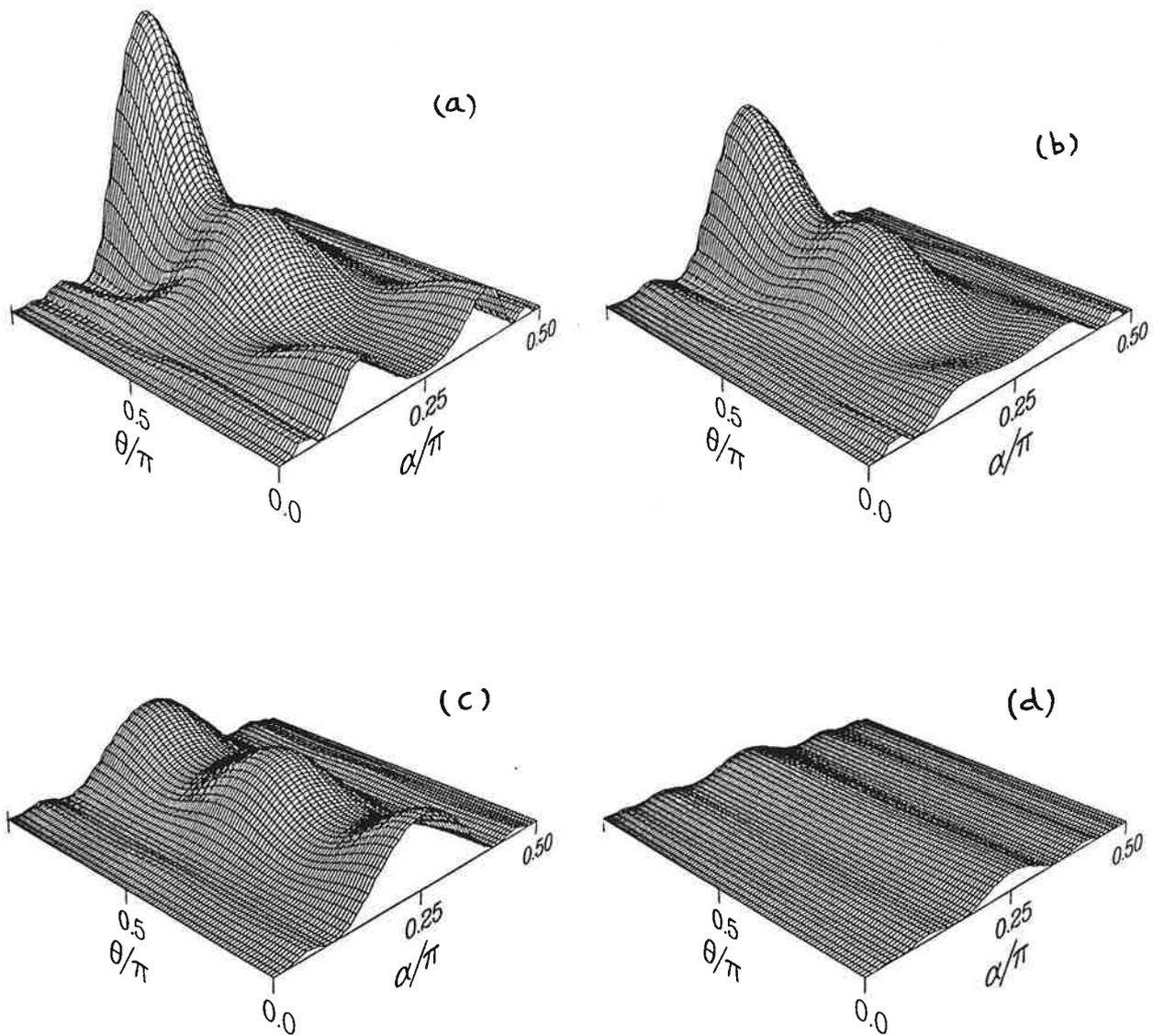


Figure 6.8: $\rho(\alpha, \theta_{12})$ pour l'état $6d^2 \ ^1D$. (a): densité totale, (b): $6d^2 + 7p^2$, (c): $6d^2$ pur et (d): $7p^2$ pur.

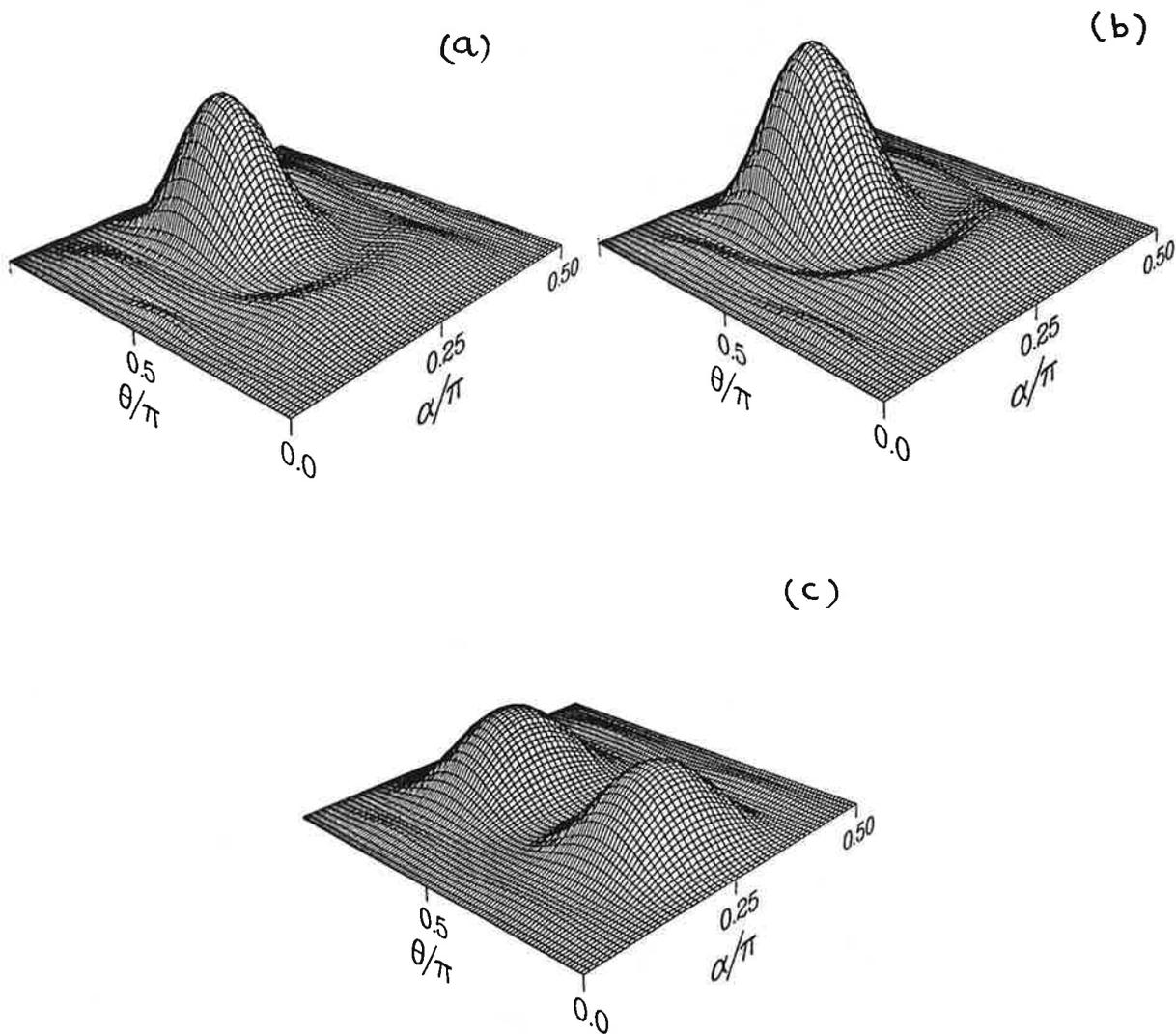


Figure 6.9: $\rho(\alpha, \theta_{12})$ pour l'état $6d^2 \ ^3P$. (a): densité totale, (b): $6d^2 + 7p^2$, (c): $6d^2$ pur.

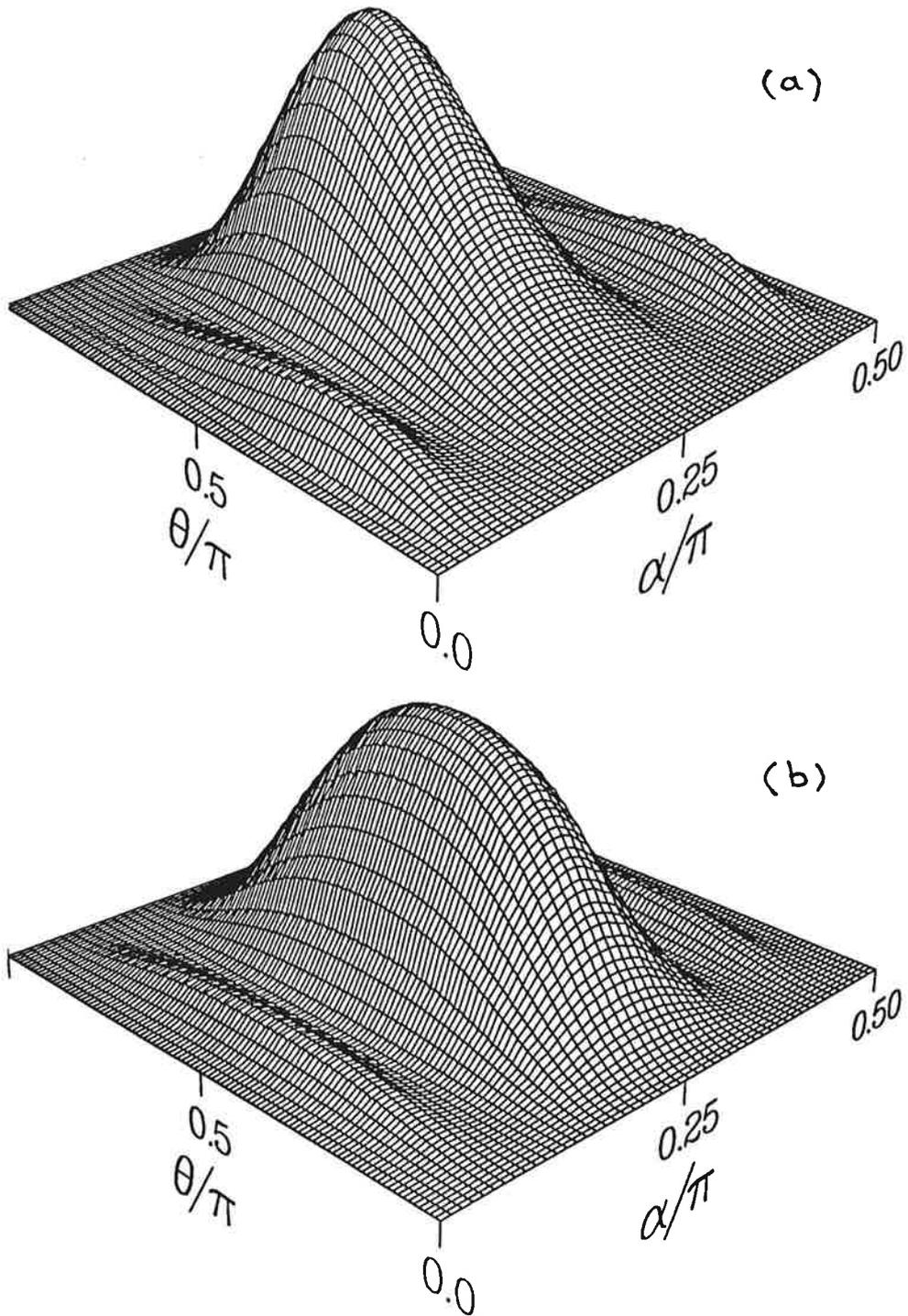


Figure 6.10: $\rho(\alpha, \theta_{12})$ pour l'état $6d^2 \ ^3F$. (a): densité totale et (b) $6d^2$ pur.

6.7 Article: Lecomte *et al* (1993) soumis à *J. Phys. B*.

R-matrix analysis of the $6d^2$ and $7p^2$ autoionising resonances of barium

J-M Lecomte, M Telmini, M Aymar and E Luc-Koenig

Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II, Bâtiment 505, 91405 Orsay Cedex,
France

Abstract. A method is presented for adapting the streamlined eigenchannel *R*-matrix approach to the analysis of $6d^2$ and $7p^2$ autoionising resonances of Ba. The doubly excited states are assumed to be confined within the reaction volume. *R*-matrix calculations are carried in *LS* coupling for the 1S , 3P , 1D , 3F and 1G symmetries and in *jj* coupling for $J = 0^e$ to $J = 4^e$. For each symmetry, a *R*-matrix restricted to open channels is constructed using a variational basis allowing to identify the doubly excited states. From the *R*-matrix we deduce a scattering *S*-matrix which is expressed as the sum of a resonant and non resonant parts, i.e. in a form suited to resonance analysis. The positions and autoionising widths of $6d^2$ and $7p^2$ levels are predicted from the energy dependence of the density of states matrix, equivalent to the time-delay matrix. The approach is connected with other theories, in particular with the configuration interaction method of Fano treating bound levels embedded in continua.

PACS numbers 32.80.Dz, 32.80.Fb, 31.50.+w
Short title: $6d^2$ and $7p^2$ autoionising levels of barium

1 Introduction

In recent years, there has been a growing number of experiments and calculations on doubly excited states of alkaline earth atoms. The major motivation of these investigations was to better understand the dynamics of electron correlations in such states. A first class of doubly excited states corresponds to the "intershell" states $nlml'$ ($m > n$) where one electron is much more excited than the other. A large amount of such states has been recently observed, mainly in Ba, using multistep laser experiments (Sandner 1987). These states, called double-Rydberg or planetary states, form autoionising Rydberg series converging to high-lying ionic core states. A second class of doubly excited states corresponds to the "intrashell" $nlnl'$ states where both electrons have the same degree of excitation. Numerous theoretical studies (Fano 1983, Lin 1986) carried out in two-electron systems predicted that particular $nlnl'$ states, the so-called Wannier states, are highly correlated. However experiments have not been very successful in the observation of such states. So for example in Ba, the highest lying $nlnl'$ state which was observed is the $6p^2 \ ^1S_0$ level (Aymar *et al* 1982).

On the theoretical side, predictions concerning the width and position of high-lying $nlnl'$ states mainly concern the two-electron systems. One can mention in particular the calculations carried out by Ho (1983), using the complex-rotation method. For alkaline earth systems, various standard theoretical approaches have been used in the lighter elements, but results are restricted to low-lying states. In the heavier alkaline earths, predictions on high-lying $nlnl'$ are until now restricted to the energy positions of $nsnp \ ^1P$ states of Ca (Kim and Greene 1988) and $ns^2 \ ^1S$ states of Ca to Ba (Aymar 1989, Morita and Suzuki 1990).

The goal of this paper is to present predictions concerning the positions and widths of doubly excited $6d^2$ and $7p^2$ levels of Ba with $J = 0 - 4$. Recently several studies (Aymar 1990, Luc-Koenig and Aymar 1991, Greene and Aymar 1991, Telmini *et al* 1993, Wood *et al* 1993) have shown that a realistic description of the autoionising structures observed below the $Ba^+ 6p$ threshold can be attained using a combination of the eigenchannel R -matrix and multichannel quantum defect theory (MQDT) methods. We attempted to obtain predictions for the $6d^2 \ ^1G_4$ and 3F_4 levels of Ba using this approach. The eigenchannel R -matrix (Greene 1983, 1988) method provides the logarithmic derivative of the wave functions at the surface of a finite reaction volume. This information can be converted into a smooth short-range reaction matrix K whose dimension equals the number of open and closed channels introduced in the calculation. Then standard techniques of MQDT (Seaton 1983, Fano and Rau 1986) are used to calculate the observables. Two different calculations were conducted. First, R -matrix calculations were carried out in LS coupling and fine structure effects were incorporated through the $jj - LS$ frame transformation. Second, R -matrix calculations were done in jj coupling. Because the $6d^2$ levels are expected to lie above the $6p$ threshold, channels converging to the $6s$, $5d$ and $6p$ thresholds are introduced as open channels while channels converging to higher thresholds $6d$, $7s$ and $4f$, essentially the $6dnd$ and $4fnp$ channels, are treated as closed. We utilise the short-range scattering parameters as functions of the energy relative to either *theoretical* or *j*-dependent *experimental* thresholds when we apply the MQDT boundary conditions to

obtain physical solutions. Because, at the bottom end of each closed channels, the MQDT parameters acquire a strong energy dependence, the results obtained for the positions and widths of $6d^2 J = 4$ levels critically depend on the choice made for the closed-channel threshold ionisation energies. So, for example, the energies obtained from LS -coupled R -matrix calculations with either experimental or theoretical thresholds differ by around 2000 cm^{-1} , pointing out some severe breakdown of the frame transformation approximation. It is worthnoting that similar limitation was found when analysing the even-parity $J=0-2$ spectra of Ba in the energy range involving the $6p^2 \ ^1D_2$ or $6p^2 \ ^1S_0$ level (Greene and Aymar 1991). Similar difficulties related to the use of the frame transformation were encountered by Robicheaux and Greene (1993) in their analysis of the Ge photoabsorption spectrum.

In this paper we present a novel approach which circumvents the difficulties related to which threshold energies we choose for the closed channels. More specifically, instead of viewing the $6d^2$ levels as the lowest members of Rydberg series converging to $6d$, thresholds and treating their interaction with the open channels using standard MQDT techniques, we choose a reaction volume large enough to enclose the $6d^2$ levels. Thus the eigenchannel R -matrix method is used to construct a R -matrix restricted to open channels from which we deduce the physical scattering matrix S referring to open channels only. Since the development of the nuclear theory of resonance scattering (see for example Blatt and Weisskopf 1952 and Lane and Thomas 1958), it is well known that resonance structures can be predicted from the S -matrix or equivalently from the R -matrix. Our method reduces to identify the levels enclosed in the reaction volume with bound states and to treat their interactions with the open continua. Thus, our approach, although completely different in the computational aspects from the configuration interaction method of Fano (1961) dealing with the same situation, is close in spirit from the Fano's method. All the resonance characteristics introduced in the Fano's approach such as, for example, the phase shifts in effective continua associated with the resonances arise naturally in our formulation. The characteristics (position and width) of the resonances are determined without reference to a particular excitation scheme by calculating the spectral density of autoionising states, or equivalently the lifetime or time-delay matrix Q introduced by Smith (1960).

Sections 2 to 4 contain the theoretical procedures. The R -matrix formalism as well as the calculation of R -matrices adapted to our problem is presented in Section 2. Section 3 shows how to deduce from the R -matrix a scattering S -matrix in a form well suited to resonance analysis. Section 4 presents the resonance analyses in terms of density of states, or using the time-delay matrix Q . Although the illustrations presented in these sections concern the $6d^2$ resonances of Ba, the relations we derived have a wider range of applicability. Sections 5 and 6 present detailed predictions on the positions and widths of the $6d^2 J = 0 - 4$ and $7p^2 J = 0 - 2$ levels of Ba. Finally, Section 7 is devoted to a summary and concluding remarks.

2 Eigenchannel R-matrix procedures

2.1 General formulation

The eigenchannel R -matrix treatment of alkaline earth atoms deals with the energy range below the double ionisation threshold when only a single electron can ionise. The method has been described in details in several papers (Greene 1983, 1988, Greene and Kim 1987, Greene and Aymar 1991) and here we outline only basic ideas and formulas useful to the understanding of following sections. This method uses a superposition of basis functions y_k in a finite region of space (called the reaction volume) to obtain variational estimate of the logarithmic derivative of the wavefunctions at the surface Σ enclosing the reaction volume V . The reaction volume V is a sphere of radius r_0 , r being the distance between the outermost electron and the nucleus. The method selects for each energy E the eigenstates $\Psi_\beta(E) = \sum_k \frac{1}{r} y_k x_{k\beta}(E)$, whose logarithmic derivatives $-b_\beta = [\frac{\partial(\ln(r\Psi_\beta))}{\partial r}]_{r=r_0}$ are constant across Σ . The relevant generalised linear eigensystem for the eigenvalues b_β and for the superposition coefficients $x_{k\beta}$ is in matrix form

$$\Gamma' \mathbf{x} = \Lambda \mathbf{x} b, \quad (1)$$

with

$$\Gamma'_{k\ell} = 2 \int_V y_k (E - H) y_\ell dV - \int_\Sigma y_k \frac{\partial y_\ell}{\partial r} d\Sigma \quad (2a)$$

and

$$\Lambda_{k\ell} = \int_\Sigma y_k y_\ell d\Sigma. \quad (2b)$$

The Γ' matrix can be expressed in terms of a volume overlap matrix \mathbf{O} and of a Bloch operator matrix \mathbf{L} in addition to the Hamiltonian \mathbf{H} ,

$$\Gamma'_{k\ell} = 2(E O_{k\ell} - H_{k\ell}) - L_{k\ell}. \quad (3)$$

The Λ matrix consists in a simple surface overlap integral. (Note that a prime subscript is used here for the Γ' matrix in order to avoid confusion with the different Γ matrix introduced in Sec. 2.3.)

Our convention in matrix notation is to write diagonal matrices on roman type, non-diagonal matrices on boldface type or by underlined symbols and to denote transpose matrix by the superscript t and hermitian conjugate matrix by \dagger .

2.1.1 Properties of the generalised eigensystem

We summarise here some properties of the generalised eigensystem (1) which are given in previous papers (Greene 1983, 1988, Robicheaux 1991) but with different notations. We denote by N the total number of basis functions y_k and by M the number of channels having non negligible amplitude on Σ . These channels referred as open or "weakly-closed" channels are to be differentiated from those referred as "strongly-closed" channels which have negligible amplitude on Σ but may contribute at short-range. The number of eigen-solutions of system (1) must be equal to M . On a mathematical viewpoint this number

equals the rank of the singular matrix Λ , which is much smaller than N . Γ' and Λ are $N \times N$ matrices while the eigenvector matrix \mathbf{x} is of dimension $N \times M$.

Eigenvectors corresponding to distinct eigenvalues b_β and b'_β are orthogonal over the reaction surface and each eigenvector can be normalised to unity, giving

$$\mathbf{x}'\Lambda\mathbf{x} = 1. \quad (4)$$

Following Greene (1983, 1988), we introduce a set of real orthonormal surface harmonics Φ_i which span the surface Σ ,

$$\int_{\Sigma} \Phi_i \Phi_j d\Sigma = \delta_{ij}. \quad (5)$$

Each of the basis functions y_k having a non negligible amplitude on Σ can be expanded on Σ in terms of the Φ_i according to

$$y_k = \mathcal{A} \sum_{i=1, M} \Phi_i(\omega) u_{ki}(r_0)/r_0, \quad (6)$$

where \mathcal{A} is an antisymmetrisation operator and ω the set of coordinates orthogonal to r . The matrix elements of Λ are then simply

$$\Lambda_{k\ell} = \sum_{i=1, M} u_{ki}(r_0) u'_{i\ell}(r_0), \quad (7a)$$

or in matrix form

$$\Lambda = \mathbf{u}\mathbf{u}'. \quad (7b)$$

The normalised eigenvector of the R -matrix corresponding to the eigenvalue $-1/b_\beta$ is defined by the projections of the normalised Ψ_β eigensolution onto the surface harmonics Φ_i ,

$$Z_{i\beta} = \int_{\Sigma} \Phi_i(r\Psi_\beta) d\Sigma = \sum_k u_{ki}(r_0) x_{k\beta}. \quad (8a)$$

The orthogonal eigenvector matrix \mathbf{Z} is

$$\mathbf{Z} = \mathbf{u}'\mathbf{x}. \quad (8b)$$

The derivative with respect to r (denoted by dot throughout this paper) is

$$\dot{Z}_{i\beta} = \int_{\Sigma} \Phi_i \frac{1}{r} \frac{\partial(r\Psi_\beta)}{\partial r} d\Sigma = -b_\beta Z_{i\beta}. \quad (9)$$

The R -matrix $\mathbf{Z}(\dot{\mathbf{Z}}^{-1})$ may be expressed as

$$R_{ij} = -\sum_{\beta} Z_{i\beta} b_\beta^{-1} Z_{j\beta}, \quad (10a)$$

or in matrix form as

$$\mathbf{R} = -\mathbf{Z}'\mathbf{b}^{-1}\mathbf{Z}. \quad (10b)$$

From equations (1), (7b) and (8b) one has

$$\mathbf{x} = \Gamma'^{-1}\mathbf{u}\mathbf{Z}\mathbf{b}, \quad (11)$$

allowing to write the symmetric R -matrix into the form

$$\mathbf{R} = -\mathbf{u}'\Gamma'^{-1}\mathbf{u}. \quad (12)$$

2.1.2 Design of the basis set

In previous eigenchannel R -matrix studies of alkaline earths, the y_k two-electron basis functions have been chosen as antisymmetrised products of one-electron orbitals with definite symmetry and parity. Calculations were carried out in LS or jj coupling. LS -coupled eigenchannel R -matrix calculations used two different types of one-electron radial functions solutions of the radial Schrödinger equation involving a parametric potential (Aymar 1990). "Closed-type" orbitals $u_{n\ell}^c$ are eigenfunctions that vanish at $r = r_0$ while "open-type" orbitals $u_{n\ell}^o$ are non zero at $r = r_0$. The $u_{n\ell}^c$ are automatically orthogonal but they are not orthogonal to the $u_{n\ell}^o$ orbitals. Because, as said above, the method is only capable of dealing with escape of one electron from the reaction volume, each basis function y_k is constructed from one closed-type orbital $u_{n\ell}^c$ for describing the inner electron, while the outer electron is described by either a closed $u_{n'\ell'}^c$ or open-type orbital $u_{n'\ell'}^o$. It is the y_k functions involving an open-type orbital which allows the outermost electron to reach the reaction surface and to escape beyond it into an excited bound or continuum state. It should be noted that the $Z_{i\beta}$ of equation (8a) reduces to

$$Z_{i\beta} = \sum_{n^o} u_{n^o\ell_i}^o(r_0) x_{in^o\beta}, \quad (13)$$

where we use the notation $k = \{in^o\}$ for the open part of the two-electron basis, the index $i = \{n\ell\ell_i\}$ referring to the fragmentation channels. The matrix elements of the Λ matrix are

$$\Lambda_{kk'} = u_{n^o\ell_i}(r_0) u_{n'^o\ell'_i}(r_0) \delta_{ii'}. \quad (14)$$

Calculations in jj coupling are conducted using similar basis functions but now constructed with j -dependent orbitals solutions of the radial Schrödinger equation including the spin-orbit term (Greene and Aymar 1991). The choice of the basis set depends on the studied case and will be detailed later for the problem treated in this paper.

2.2 Streamlined formulation of the eigenchannel R -matrix method

Greene and Kim (1988) showed that the eigensystem (1) can be transformed in a new representation which permits to solve it more efficiently. In the streamlined eigenchannel formulation, the two-electron basis functions are partitioned into two distinct sets. The first set contains open-type functions which involve an open-type orbital. The second set is formed by all the closed-type functions involving closed-type orbitals only. The dimension of the initial eigensystem (1) was the total number N of basis functions whereas the transformed system (equations 3 and 4 of Greene and Kim 1988) is of the order of the number of open-type functions, frequently one or two orders of magnitude smaller than N . Moreover the basis set can be transformed into a representation in which the closed-part of the Hamiltonian (constructed on the closed-type basis set) is diagonal. This transformation gives the energy dependence of the eigensystem in semianalytical form, and thus the transformed eigensystem can be rapidly solved on a as fine an energy mesh as desired.

2.3 Alternative transformation of the eigensystem

Before presenting the alternative transformation of the eigensystem (1) on which the present work is based, we shortly describe the physical problem we want to treat. Our aim is to obtain predictions for the positions and autoionisation widths of the $6d^2$ and $7p^2$ levels which are expected to lie above the Ba^+ $6p$ threshold. R -matrix calculations carried out in either LS or jj coupling were done with a reaction volume of radius $r_0 = 40$ au, chosen large enough to enclose the wavefunctions of $6d^2$ and $7p^2$ levels. Calculations consist in constructing R -matrices referring to open channels built on the $6s$, $5d$ and $6p$ ion cores. Calculations in LS coupling deal with the even-parity 1S , 3P , 1D , 3F and 1G symmetries which support $6d^2$ levels and those in jj coupling with $J = 0^e$ to $J = 4^e$. The channels included in the calculations will be given in section 5.

2.3.1 Alternative partition of the basis functions

As in the streamlined eigenchannel R -matrix method, the two-electron basis functions are partitioned into two distinct sets. However now, in contrast with this former approach, the partition does not depend on the type, open- or closed-type, of the basis functions but on the nature of the channels they describe:

(i) open channels: each channel converging to the $6s$, $5d$ or $6p$ ionisation limit is described by twelve closed-type functions and by three open-type functions. The complete set of such two-electron basis functions, denoted $\{o\}$ contains $N_o = 15 \times M$ functions for a symmetry involving M open channels.

(ii) strongly-closed channels: all previous eigenchannel R -matrix investigations in alkaline earths have shown that it was crucial for obtaining good results to introduce in the variational basis a great number of basis functions of closed-type associated with strongly-closed channels converging to high-lying thresholds. Here, they correspond to thresholds higher than $6p$. These functions allow to describe various polarisation and correlation effects. The corresponding basis functions, constructed from closed-type functions only form the set denoted $\{c'\}$ (the prime superscript is introduced to avoid confusion with a different set introduced later). Caution should be taken not to include a particular two-electron function in both sets $\{o\}$ and $\{c'\}$. The size of this set is around 500 in calculations done in LS coupling and around 2000 in those done in jj coupling.

It is worthnoting that the set $\{c'\}$ includes the channels such as $6dnd$ which were treated as weakly-closed in the preliminary treatment of $6d^2$ levels described in the introduction.

2.3.2 Transformation of the generalised eigensystem

In a partitioned matrix notation referring to the two sets $\{o\}$ and $\{c'\}$ the transformed eigensystem is

$$\begin{cases} (\Gamma'_{oo} - \Gamma'_{oc'} \Gamma'_{c'c'}^{-1} \Gamma'_{c'o}) \mathbf{x}_o = \Lambda_{oo} \mathbf{x}_o b, \\ \mathbf{x}_{c'} = -\Gamma'_{c'c'}^{-1} \Gamma'_{c'o} \mathbf{x}_o, \end{cases} \quad (15)$$

with

$$\Gamma'_{oo} = 2(E O_{oo} - H_{oo}) - L_{oo}, \quad (16a)$$

$$\Gamma'_{c'c'} = 2(E 1 - H_{c'c'}) \quad (16b)$$

and

$$\Gamma'_{oc'} = -2H_{oc'} \text{ and } \Gamma'_{c'o} = \Gamma'^t_{oc'}. \quad (16c)$$

where $\mathbf{1}$ denotes the unit matrix. We have used the fact that from equation (2), the submatrices $\Lambda_{cc'}$, $L_{c'c'}$, $L_{c'o}$ vanish. Similar properties occur in the streamlined eigenchannel R -matrix formulation. In contrast, the relations

$$L_{oc'} = 0, O_{oc'} = 0 \text{ and } O_{c'o} = 0 \quad (17)$$

follow from the particular partition introduced in Section 2.3.1. The term added to Γ'_{oo} in equation (15) is equivalent to the optical potential introduced in the close-coupling method. This term serves to compactly describe the polarisation and correlation effects due to the closed channels.

2.3.3 Set $\{c\}$ of doubly excited states

As in the streamlined eigenchannel R -matrix method, the system (15) can be transformed into a representation in which the closed portion of the Hamiltonian $H_{c'c'}$ involved in $\Gamma'_{c'c'}$ is diagonalised with energy eigenvalues $E_{c'}$ using an orthogonal eigenvector matrix W . This permits to efficiently invert the matrix $\Gamma'_{c'c'}$. One has $\Gamma'^{-1}_{c'c'} = \frac{1}{2}(E - E_{c'})^{-1}$. The eigenstates of $H_{c'c'}$ can be grouped into two sets. Among the states which correspond to the lowest eigenvalues we extract a first set denoted $\{c\}$. The corresponding states which can be identified with physical low-lying doubly excited states such as $6d^2$, $7p^2$, $7s5g$... enclosed in the reaction volume are denoted Φ_c . They are similar to the pseudo-states commonly introduced in the Wigner-Eisenbud R -matrix method (Burke *et al* 1969a). A second set $\{c''\}$ groups the remaining eigenstates which cannot be identified with physical states. One has

$$\Gamma'^{-1}_{c'c'} = W_{c'c''} \frac{1}{2}(E - E_{c''})^{-1} W'^t_{c''c'} + W_{c'c} \frac{1}{2}(E - E_c)^{-1} W'^t_{cc'}. \quad (18)$$

We define

$$\Gamma_{oo} = \Gamma'_{oo} - \Gamma'_{oc'} W_{c'c''} \frac{1}{2}(E - E_{c''})^{-1} W'^t_{c''c'} \Gamma'_{c'o}, \quad (19a)$$

$$\Gamma_{oc} = \Gamma'_{oc'} W_{c'c} \text{ with } \Gamma_{co} = \Gamma'^t_{oc}, \quad (19b)$$

and

$$\mathbf{x}_c = W_{cc'} \mathbf{x}_{c'}. \quad (19b)$$

The transformed eigensystem is

$$\begin{cases} \Gamma \mathbf{x}_o \equiv \left(\Gamma_{oo} - \Gamma_{oc} \frac{1}{2}(E - E_c)^{-1} \Gamma_{co} \right) \mathbf{x}_o = \Lambda_{oo} \mathbf{x}_o b, \\ \mathbf{x}_c = -\frac{1}{2}(E - E_c)^{-1} \Gamma_{co} \mathbf{x}_o, \end{cases} \quad (20)$$

where the matrix \mathbf{x}_c represents the amplitudes of the functions Φ_c , associated with the eigenvalues E_c , in the M eigensolutions Ψ_β . Let us note that the \mathbf{u} matrix involved in the Λ_{oo} matrix of equation (7a) is now of dimension $N_o \times M$.

The goal of the partition of basis functions and of the resulting transformations of the eigensystem presented in this section is to reduce the problem to a situation similar to the Fano's (1961) treatment of bound states interacting with several continua. A key point is that the Γ_{co} matrix is such as each of its elements corresponds to the matrix element of $1/r_{12}$ between a particular state Φ_c and particular function of the set $\{o\}$ which describes continua. Another important point is that the Φ_c states can be easily identified among the states enclosed in the reaction volume, from the eigenvectors associated with the eigenvalues of $H_{c'c'}$. We will see in the next section 3 that all these features will permit to construct from the R -matrix associated with the solutions of the eigensystem (20) a scattering matrix S well suited to resonance analysis.

It is worthnoting that the identification of the states enclosed in the reaction volume is easier with the new partition than with that used in the streamlined formulation. Indeed the closed-part of the Hamiltonian constructed with the latter partition is larger than the $H_{c'c'}$ constructed in the present work. In the streamlined formulation (Greene and Kim 1988), the Hamiltonian includes the part built on the closed-type two-electron functions describing the open channels (which are in our set $\{o\}$). Therefore there are two types of eigenvectors: "pseudo-states" describing partly the continua and those similar to our Φ_c states, which are embedded in the continua. Continua and doubly excited states are mixed, even sometimes very strongly, preventing a non ambiguous identification of the eigenvectors with physical states.

Another way to identify the resonances is to construct the R -matrix in the Wigner-Eisenbud form (Wigner and Eisenbud 1947) as $R_{ij} = \sum_{\lambda} \frac{\gamma_{\lambda i} \gamma_{\lambda j}}{E_{\lambda} - E}$, where the resonances are assigned to the poles E_{λ} with parameters $\gamma_{i\lambda}$ related to partial widths. Using the procedure worked out by Robicheaux (1991) we constructed R matrices in that form but did not succeed to identify the poles with doubly excited states.

3 Scattering matrix

3.1 Matching the inner and outer solutions

Solutions of system (20) give M independent eigenstates $\Psi_{\beta}(E)$, where M corresponds to the number of open channels described by the set $\{o\}$. The R -matrix eigenstates and their derivatives can be matched to a linear combination of Coulomb functions in each open channel giving the M independent solutions for the outer region $r \geq r_0$. Different sets of linearly independent solutions corresponding to alternative boundary conditions at $r \rightarrow \infty$ can be used to describe stationary states at definite energy E . (Note that the M independent solutions characterised by the index β in the inner region are differentiated now by the index i' designating the fragmentation channels). A first set satisfying standing wave boundary conditions is

$$F_{i'}^{\dagger}(E, r) = \mathcal{A} \sum_i \frac{1}{r} \Phi_i(\omega) (f_i(r) I_{ii'} - g_i(r) J_{ii'}), \quad (21)$$

where the matrices \mathbf{I} and \mathbf{J} calculated from the R -matrix eigenvectors and their derivatives given in (8,9) satisfy the set of equations

$$\begin{cases} \mathbf{Z} = (f(r_0)\mathbf{I} - g(r_0)\mathbf{J}), \\ -\mathbf{Z}b = (\dot{f}(r_0)\mathbf{I} - \dot{g}(r_0)\mathbf{J}), \end{cases} \quad (22)$$

where the diagonal matrices f , g , \dot{f} and \dot{g} correspond to energy-normalised regular and irregular Coulomb functions and their derivatives at $r = r_0$ (Greene *et al* 1979). The real f and g functions ($\sqrt{2}s$ and $-\sqrt{2}c$ in Seaton's (1983) notation) are such as their Wronskian satisfies

$$W(f, g) = \frac{2}{\pi}. \quad (23)$$

Solutions whose asymptotic form are characterised by the matrix \mathbf{S} correspond to outgoing wave boundary conditions. To find these solutions it is convenient to rewrite the Coulomb functions (f , g) in terms of outgoing/incoming complex functions f^\pm ,

$$\begin{cases} f^+ = -\frac{1}{\sqrt{2}}(g - if), \\ f^- = -\frac{1}{\sqrt{2}}(g + if). \end{cases} \quad (24)$$

The Wronskian of the functions f^\pm , identical to the φ^\pm introduced by Seaton (1983), satisfies

$$W(f^-, f^+) = \frac{2i}{\pi}. \quad (25)$$

Equation (22) transform into

$$\begin{cases} \mathbf{Z} = \frac{i}{\sqrt{2}} \left(f^-(r_0)(\mathbf{I} - i\mathbf{J}) - f^+(r_0)(\mathbf{I} + i\mathbf{J}) \right), \\ -\mathbf{Z}b = \frac{i}{\sqrt{2}} \left(\dot{f}^-(r_0)(\mathbf{I} - i\mathbf{J}) - \dot{f}^+(r_0)(\mathbf{I} + i\mathbf{J}) \right). \end{cases} \quad (26)$$

A new set of independent solutions, each of which has an incoming wave component in a single channel, is obtained by applying to the right side of equation (21) the inverse of the matrix $(\mathbf{I} - i\mathbf{J})$,

$$F_{ii'}^2(E, r) = \mathcal{A} \sum_i \frac{1}{r} \Phi_i(\omega) \frac{i}{\sqrt{2}} \left(f_i^-(r) \delta_{ii'} - f_i^+(r) S_{ii'} \right), \quad (27)$$

where the scattering matrix is

$$\mathbf{S} = (\mathbf{I} + i\mathbf{J})(\mathbf{I} - i\mathbf{J})^{-1}. \quad (28)$$

The \mathbf{S} matrix is symmetric and unitary and thus satisfies $\mathbf{S}\mathbf{S}^\dagger = 1$.

Recalling equation (10b), the S -matrix can be expressed in terms of the R -matrix,

$$\mathbf{S} = (f^- - \dot{f}^- \mathbf{R})(f^+ - \dot{f}^+ \mathbf{R})^{-1}. \quad (29)$$

(Here, as in the following equations f^- , f^+ ... are to be understood as $f^-(r_0)$, $f^+(r_0)$...). Using equation (25), the matrix \mathbf{S} can be written as

$$\mathbf{S} = \frac{\dot{f}^-}{f^+} + \frac{2i}{\pi} \frac{1}{f^+} \left(\frac{f^+}{\dot{f}^+} - \mathbf{R} \right)^{-1} \frac{1}{\dot{f}^+}, \quad (30)$$

or from (12) and (20),

$$S = \frac{f^-}{f^+} + \frac{2i}{\pi} \frac{1}{f^+} \left(\frac{f^+}{f^+} + \mathbf{u}^t \Gamma^{-1} \mathbf{u} \right)^{-1} \frac{1}{f^+}. \quad (31)$$

(Note the quantity $\frac{f^-}{f^+}$ is a diagonal matrix whose elements are $\frac{f_i^-(r_0)}{f_i^+(r_0)}$.)

We introduce here general equations used in the following to efficiently invert the matrices:

$$(\mathbf{A} + \mathbf{V} \mathbf{B} \mathbf{W})^{-1} = \mathbf{A}^{-1} - \mathbf{A}^{-1} \mathbf{V} (\mathbf{B}^{-1} + \mathbf{W} \mathbf{A}^{-1} \mathbf{V})^{-1} \mathbf{W} \mathbf{A}^{-1}, \quad (32a)$$

and its corollary

$$\mathbf{B} \mathbf{W} (\mathbf{A} + \mathbf{V} \mathbf{B} \mathbf{W})^{-1} = (\mathbf{B}^{-1} + \mathbf{W} \mathbf{A}^{-1} \mathbf{V})^{-1} \mathbf{W} \mathbf{A}^{-1}, \quad (32b)$$

where \mathbf{A} and \mathbf{B} are square matrices. Recalling the expression of Γ given in (20) and using two times (32a), one obtains

$$S = \frac{f^-}{f^+} + \frac{2i}{\pi} \left(\frac{1}{f^+ f^+} - \frac{1}{f^+} \mathbf{u}^t [\Gamma_{oo} - \frac{1}{2} \Gamma_{oc} (E - E_c)^{-1} \Gamma_{co} + \mathbf{u} \frac{f^+}{f^+} \mathbf{u}^t]^{-1} \mathbf{u} \frac{1}{f^+} \right). \quad (33)$$

Introducing the matrix \mathbf{T} connecting the doubly excited states a of set $\{c\}$ to the open channels i

$$\mathbf{T} = -\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \Gamma_{co} (\Gamma_{oo} + \mathbf{u} \frac{f^+}{f^+} \mathbf{u}^t)^{-1} \mathbf{u} \frac{1}{f^+}, \quad (34)$$

whose physical significance will be addressed later, the matrix \mathbf{S} can be written as follows:

$$S_{ij} = S_{ij}^{(0)} - 2i\pi \sum_{aa' \in \{c\}} T_{ia}^t (E - E_c - \underline{\xi}_{cc})_{aa'}^{-1} T_{a'j}. \quad (35)$$

In addition, in (35) one has

$$\underline{\xi}_{cc} = \frac{1}{2} \Gamma_{co} (\Gamma_{oo} + \mathbf{u} \frac{f^+}{f^+} \mathbf{u}^t)^{-1} \Gamma_{oc}. \quad (36)$$

Following various authors (Lane and Thomas 1958, Burke *et al* 1969b, Burke 1968) we have separated the matrix \mathbf{S} in two terms introducing in equation (35) a non resonant matrix $\mathbf{S}^{(0)}$ which here has the form

$$S^{(0)} = \frac{f^-}{f^+} + \frac{2i}{\pi} \frac{1}{f^+ f^+} - \frac{2i}{\pi} \frac{1}{f^+} \mathbf{u}^t (\Gamma_{oo} + \mathbf{u} \frac{f^+}{f^+} \mathbf{u}^t)^{-1} \mathbf{u} \frac{1}{f^+}. \quad (37)$$

We introduce the orthogonal matrices $\mathbf{U}^{(0)}$ and \mathbf{U} which diagonalise $\mathbf{S}^{(0)}$ and \mathbf{S} ,

$$\mathbf{S}^{(0)} = \mathbf{U}^{(0)} \exp(2i\pi\mu^{(0)}) \mathbf{U}^{(0)t}, \quad (38)$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{U} \exp(2i\pi\mu) \mathbf{U}^t, \quad (39)$$

where the elements of the diagonal matrices $\mu^{(0)}$ and μ are the eigenquantum defects $\mu_\alpha^{(0)}$ and μ_α , the eigenphase shifts being $\pi\mu_\alpha^{(0)}$ and $\pi\mu_\alpha$.

Figure 1(a) shows the energy variation of the μ_α obtained, with LS -coupled R -matrix calculation, for the six channels occurring in the ${}^1G^e$ symmetry in the energy range including the $6d^2 {}^1G$ doubly excited state located around 73300 cm^{-1} . As already pointed out by Goebel and McVoy (1967) or by Dalitz *et al* (1970), several eigenvalues undergo rapid energy variations near the resonant state and figure 1(a) displays a complicated pattern of avoided crossings. Macek (1970) and Goebel and McVoy (1967) showed that the avoided crossings occurring in the neighbourhood of an isolated resonance are due to the existence of branch cuts in the eigenphases and corresponding eigenvectors on the unphysical sheet of the E plane. These branch cuts which do not occur in the complete S -matrix do not have physical significance.

Although there is only one isolated resonance in the energy range under study, the presence of the avoided crossings prevents us to extract from such curves the width γ and position E_r of the resonance.

3.2 Background matrix $S^{(0)}$. Non resonant continua

As visible on figure 1(b), the $\mu_\alpha^{(0)}$ eigenvalues of the matrix $S^{(0)}$ vary very slowly with energy, in contrast to the μ_α . The diagonalisation of $S^{(0)}$ gives diagonalised non resonant continua similar to those introduced by Fano (1961).

The background scattering matrix $S^{(0)}$ introduced in equation (35) corresponds to $\Gamma_{oc} = 0$, i.e. to the absence of coupling between the open channels and the doubly excited Φ_c states. Such a matrix is obtained from a R -matrix calculation involving a basis excluding the doubly-excited states (set $\{c\}$) but including the strongly-closed channels occurring in the set $\{c''\}$. We obtain in this way non resonant continua accounting for correlation and polarisation effects due to c'' channels by solving the eigensystem

$$\Gamma_{oo}X = \Lambda_{oo}Xb'. \quad (40)$$

The solutions of system (40) satisfying outgoing wave boundary conditions are similar to those given in (27), providing the matrix elements of S are replaced by those of $S^{(0)}$. Recalling (11), one has $X = \Gamma_{oo}^{-1}uZ'b'(I' - iJ')^{-1}$, where $Z' = u'X$, and I' , J' are related to Z' and $Z'b'$ by equations (26). Some algebra leads to

$$X = -\frac{\sqrt{2}}{\pi}\Gamma_{oo}^{-1}u(f^+u'\Gamma_{oo}^{-1}u + f^+)^{-1}, \quad (41)$$

or using (32b)

$$X = -\frac{\sqrt{2}}{\pi}(\Gamma_{oo} + u\frac{f^+}{f^+}u')^{-1}u\frac{1}{f^+}. \quad (42)$$

A key point of our formulation is that the matrix T introduced in equation (34) can be expressed as

$$T = \frac{1}{2}\Gamma_{co}X, \quad (43)$$

which represents the $1/r_{12}$ interaction between the doubly excited states Φ_c and the non resonant continua. In analogy with the case of an isolated resonance we separate the

complex matrix $\underline{\xi}_{cc}$ occurring in the $(E - E_c - \underline{\xi}_{cc})^{-1}$ poles of the S -matrix into real and imaginary parts,

$$\underline{\xi}_{cc} = \Delta_{cc} - \frac{i}{2}\underline{\gamma}_{cc}, \quad (44)$$

the matrix Δ_{cc} being the "shift matrix" which measures the amount by which the resonances are shifted from the corresponding energies E_c and $\underline{\gamma}_{cc}$ the "width matrix". By expressing the imaginary part as $\underline{\gamma}_{cc} = -i(\underline{\xi}_{cc}^\dagger - \underline{\xi}_{cc})$ one obtains

$$\underline{\gamma}_{cc} = \frac{-i}{2}\Gamma_{oo}(\Gamma_{oo} + \mathbf{u}\frac{f^+}{f^-}\mathbf{u}^\dagger)^{-1}\mathbf{u}\frac{W(f^-, f^+)}{f^- f^+}\mathbf{u}^\dagger(\Gamma_{oo} + \mathbf{u}\frac{f^-}{f^+}\mathbf{u}^\dagger)^{-1}\Gamma_{oo}, \quad (45)$$

or recalling (34)

$$\underline{\gamma}_{cc} = 2\pi\mathbf{T}\mathbf{T}^\dagger, \quad (46)$$

which corresponds to the usual expression for the width matrix. For an isolated resonance a , the partial widths $2\pi|T_{ai}|^2$, correspond to ionisation towards the non resonant continua i .

Equation (35) generalises equation (15) of Burke *et al* (1969b) and equation (18) of Goebel and McVoy (1967) which concern only the case of an isolated resonance. A formal expression similar to equation (35) has been already derived by Lane and Thomas (1958) starting from the Wigner-Eisenbud form of the R -matrix which involves poles (Wigner and Eisenbud 1947). Their formalism is based on the hypothesis that physical resonances are associated with particular poles of the R -matrix, the other poles contributing only to the background scattering matrix.

Our treatment bears also many similarities with the formulation proposed by Seaton (1982) for the inclusion of bound channels in the expansion of the wavefunctions used in quantum defect theory. The reaction matrix he constructed contains two terms, one term corresponding to the non-resonant part of the reaction matrix and the second one accounting for the bound channels. This second resonant term contains (with different notations) matrices completely equivalent to our coupling \mathbf{T} , shift Δ_{cc} and width $\underline{\gamma}_{cc}$ matrices.

3.3 Phase-shifted scattering matrix $\tilde{\mathbf{S}}$

As shown by Giusti-Suzor and Fano (1984), the theory of autoionisation of Fano (1961) can be connected to a resonance treatment based on the use of phase-shifted MQDT parameters.

By transforming the matrix \mathbf{S} into a basis where the continua are diagonalised, we obtain a phase-shifted scattering matrix (Lecomte 1987)

$$\tilde{\mathbf{S}} = \exp(-i\pi\mu^{(0)})\mathbf{U}^{(0)\dagger}\mathbf{S}\mathbf{U}^{(0)}\exp(-i\pi\mu^{(0)}), \quad (47)$$

deduced from \mathbf{S} by applying the rotation $\mathbf{U}^{(0)}$ and the phase shift $\mu^{(0)}$ to the continua. One has

$$\tilde{\mathbf{S}} = \mathbf{1} - 2i\pi\tilde{\mathbf{T}}^\dagger(E - E_c - \underline{\xi}_{cc})^{-1}\tilde{\mathbf{T}}, \quad (48)$$

with

$$\tilde{\mathbf{T}} = \mathbf{T}\mathbf{U}^{(0)} \exp(-i\pi\mu^{(0)}) = \frac{1}{2}\Gamma_{co}\tilde{\mathbf{X}}, \quad (49)$$

where the solutions $\tilde{\mathbf{X}}$ of the eigensystem (40), satisfying standing wave boundary conditions are related to the solutions \mathbf{X} by

$$\tilde{\mathbf{X}} = \mathbf{X}\mathbf{U}^{(0)} \exp(-i\pi\mu^{(0)}). \quad (50)$$

Equation (48) shows that the diagonalisation of the resonant part of $(E - E_c - \xi_{cc})$ of $\tilde{\mathbf{S}}$ is sufficient to give the eigenvectors of the total $\tilde{\mathbf{S}}$ matrix. In contrast, it is impossible to diagonalise simultaneously the non-resonant and resonant parts of the total S -matrix defined by (35).

The matrix $\tilde{\mathbf{X}}$ being real, the matrix $\tilde{\mathbf{T}}$ is also real. Thus, using (50), the width matrix (46) becomes

$$\gamma_{cc} = 2\pi\tilde{\mathbf{T}}\tilde{\mathbf{T}}^t. \quad (51)$$

Diagonalisation of $\tilde{\mathbf{S}}$ gives eigenquantum defets $\tilde{\mu}_\alpha$ whose variation with energy is considerably simpler than that of the μ_α . Figure 1(c) deals with the variation of the six $\tilde{\mu}_\alpha$ associated with the channels relevant to the 1G symmetry. In contrast with the behaviour of the μ_α on figure 1(a), each eigenvalue $\tilde{\mu}_\alpha$ varies smoothly with energy, and the complicated pattern of avoided crossings visible on figure 1(a) has almost completely disappeared. Moreover in the investigated energy range, only two eigenvalues ($\tilde{\mu}_\alpha = 1, 2$) display a rapid increase by ~ 1 (phase shift rise $\sim \pi$), the four others remaining very close to zero. The rapid rise of $\tilde{\mu}_{\alpha_1}$ near 73300 cm^{-1} is associated with the $6d^2 \ ^1G$ level while the increase of $\tilde{\mu}_{\alpha_2}$ is related to the $7s5g \ ^1G$ resonance located around 79100 cm^{-1} .

The resonance analysis in terms of the $\tilde{\mathbf{S}}$ matrix instead of \mathbf{S} reduces the problem to a situation similar to the Fano's (1961) treatment of a bound state interacting with several continua. More specifically, each bound state is coupled to a single effective continuum, the remaining effective continua being unaffected by the resonance. Because the separation in energy between the two resonances is larger than their widths, the resonances can be analysed using the one-level approximation, i.e by assuming that $\tilde{\mathbf{S}} = 1$ for all channels (non resonant effective continua) except one (resonant effective continuum) for which one has

$$\tilde{\mathbf{S}} = \frac{E - E_r - i\gamma/2}{E - E_r + i\gamma/2}. \quad (52)$$

We have not attempted to use this approximation to extract the position E_r and width γ of the resonance, because, as explained in Section 4, equivalent information could be more easily obtained using the time-delay matrix.

Figure 2 compares the eigenvalues of the \mathbf{S} and $\tilde{\mathbf{S}}$ matrices obtained for a more complicated case involving 18 continua. It concerns the $J = 4^e$ symmetry where R -matrix calculations were conducted in jj coupling. Here again, the energy variation of the $\tilde{\mu}_\alpha$ (figure 2(b)) is considerably simpler than that of the μ_α (figure 2(a)). The rise of quantum defects $\tilde{\mu}_\alpha$ near 72200 and 73300 cm^{-1} are associated with the $6d^2 \ ^3F_4$ and 1G_4 resonances which are well isolated from the other resonances. Additional illustrations of the energy variation of the $\tilde{\mu}_\alpha$ will be presented in Section 5.

4 Density of states, time-delay matrix

4.1 Density of states

The characteristics of the resonances can be analysed using the spectral density of autoionising states, or the "density of states" matrix introduced by one of us (Lecomte 1987). This matrix can be expressed in terms of the matrix \mathbf{x}_c whose element x_{ai} gives the amplitude of the doubly excited state Φ_a in the i -th eigensolution of system (20).

Recalling (42), the solution \mathbf{x}_o of the eigensystem (20) satisfying outgoing wave boundary condition can be written as

$$\mathbf{x}_o = -\frac{\sqrt{2}}{\pi}(\Gamma + \mathbf{u} \frac{f^+}{f^+} \mathbf{u}^t)^{-1} \mathbf{u} \frac{1}{f^+}, \quad (53a)$$

or

$$\mathbf{x}_o = -\frac{\sqrt{2}}{\pi} \left(\Gamma_{oo} + \mathbf{u} \frac{f^+}{f^+} \mathbf{u}^t - \Gamma_{oc} \frac{1}{2} (E - E_c)^{-1} \Gamma_{co} \right)^{-1} \mathbf{u} \frac{1}{f^+}. \quad (53b)$$

From equations (20) and (32b) it follows

$$\mathbf{x}_c = -\frac{1}{\pi\sqrt{2}} (E - E_c - \underline{\xi}_{cc})^{-1} \Gamma_{co} \left(\Gamma_{oo} + \mathbf{u} \frac{f^+}{f^+} \mathbf{u}^t \right)^{-1} \mathbf{u} \frac{1}{f^+}, \quad (54a)$$

or from (34)

$$\mathbf{x}_c = (E - E_c - \underline{\xi}_{cc})^{-1} \mathbf{T}. \quad (54b)$$

The density of states is then defined by the matrix

$$\mathbf{Q}^p = 2\pi \mathbf{x}_c^\dagger \mathbf{x}_c, \quad (55a)$$

whose elements are

$$Q_{ij}^p = 2\pi \sum_{a \in \{c\}} x_{ai} x_{aj}^*. \quad (55b)$$

The resonant structures showing up in the autoionising spectra can be analysed from the energy dependence of the total density of state

$$ds(E) = \text{Tr}(\mathbf{Q}^p). \quad (56)$$

The partial density of states related to the doubly excited state a is defined by

$$ds_a(E) = 2\pi \sum_i x_{ai} x_{ai}^*, \quad (57a)$$

which corresponds to the trace of the matrix \mathbf{Q}_a^p defined by

$$(\mathbf{Q}_a^p)_{ij} = 2\pi x_{ai} x_{aj}^*. \quad (57b)$$

One has

$$ds(E) = \sum_a ds_a(E). \quad (58)$$

4.2 Time-delay matrix

We will now show that the density of states matrix \mathbf{Q}^p is equivalent to the lifetime or time-delay matrix introduced by Smith (1960),

$$\mathbf{Q} = -i\mathbf{S}^\dagger \frac{d\mathbf{S}}{dE}, \quad (59)$$

where d/dE is the derivative with respect to the energy in au. The resonance structures can be analysed from the evolution of $\text{Tr}(\mathbf{Q})$ with the energy. As shown by Dalitz *et al* (1970), this quantity can be expressed in terms of the energy derivative of the eigenquantum defects of the scattering matrix,

$$\text{Tr}(\mathbf{Q}) = 2\pi \sum_{\alpha} \frac{d\mu_{\alpha}}{dE}. \quad (60)$$

No approximation was introduced in the derivations presented until now. We have seen the eigenvalues of the $\mathbf{S}^{(0)}$ matrix are varying very slowly with the energy (see figure 1(b)) and in the following we assume the matrix $\mathbf{S}^{(0)}$ is energy independent. In addition we neglect the energy dependence of the matrix elements $\tilde{\mathbf{T}}$ of equation (49). By expressing the \mathbf{Q} matrix in terms of the $\tilde{\mathbf{S}}$ phase-shifted scattering matrix we define an approximate time-delay matrix as

$$\tilde{\mathbf{Q}} = -i\mathbf{U}^{(0)} \exp(-i\pi\mu^{(0)}) \tilde{\mathbf{S}}^\dagger \frac{d\tilde{\mathbf{S}}}{dE} \exp(i\pi\mu^{(0)}) \mathbf{U}^{(0)\dagger}. \quad (61)$$

We transform $\tilde{\mathbf{S}}^\dagger d\tilde{\mathbf{S}}/dE$ using the fact that from (51) we have $\xi_{cc}^\dagger - \xi_{cc} = 2i\pi\tilde{\mathbf{T}}\tilde{\mathbf{T}}^\dagger$. Then, from equations (49) and (50) straightforward algebra transform (61) into

$$\tilde{\mathbf{Q}} = 2\pi\mathbf{T}^\dagger [(E - E_c - \Delta_{cc} - i\frac{\gamma_{cc}}{2})(E - E_c - \Delta_{cc} + i\frac{\gamma_{cc}}{2})]^{-1}\mathbf{T} \quad (62)$$

which generalises equation (23) of Burke *et al* (1969b) to problems including more than one resonance.

In addition, we have

$$\tilde{\mathbf{Q}} = 2\pi\mathbf{x}_c^\dagger \mathbf{x}_c, \quad (63)$$

that is

$$\tilde{\mathbf{Q}} = \mathbf{Q}^p. \quad (64)$$

Equation (64) shows that the time-delay matrix is, under the assumption of negligible energy variation of the non resonant continua, equal to a quantity which represents the probability for the system to be in a doubly excited level enclosed in the reaction volume. For scattering processes, the time-delay matrix introduced by Smith (1960) expresses, in a complicated way, the ratio of the density of particles within the region of interaction to the outgoing flux. The relation between time-delays and density of states arises more easily in our formulation.

The simple structure of the matrix \tilde{Q} shows that the number of its eigenvalues with non negligible value amounts the number of resonant states. Let us consider the case of an isolated resonance. The approximate time-delay matrix becomes

$$\tilde{Q} = 2\pi \frac{\mathbf{T}^\dagger \mathbf{T}}{(E - E_r)^2 + \frac{1}{4}\gamma^2}, \quad (65)$$

Because the matrix \tilde{Q} is of rank 1, it has peculiar properties. In particular, all its eigenvalues are zero except one. This last one q_a is equal to $\text{Tr}(\tilde{Q})$, whose energy variation has a Lorentzian profile. The eigenvector components associated with this eigenvalue q_a are the normalised matrix elements

$$\frac{T_{ai}}{\sqrt{\|T_a\|}} \text{ with } \|T_a\| = \sum_i |T_{ai}|^2. \quad (66)$$

The single eigenvalue of the time-delay matrix is associated with a single effective continuum and the matrix elements given in (66) correspond to the amplitudes of continua i in this effective continuum. The partial widths, corresponding to decay toward open channels i are given by $2\pi|T_{ai}|^2$ which coincide with the absolute square eigenvectors of the time-delay matrix \tilde{Q} . The total decay width of the resonance is given by $\gamma = 4/\max(q_a)$.

From (65) and (66) one has for an isolated resonance

$$\frac{|T_{ai}|^2}{\|T_a\|} = \frac{\tilde{Q}_{ii}}{\text{Tr}(\tilde{Q})}. \quad (67)$$

As pointed out by Smith (1960), a diagonal element of \tilde{Q} , say \tilde{Q}_{ii} , can be interpreted as the average time-delay experienced by a particle injected in the i -th channel and scattered in any channel. $\text{Tr}(\tilde{Q})$ corresponds to the average over i of these time-delays and $\tilde{Q}_{ii}/\text{Tr}(\tilde{Q})$ to the time-delay branching ratios.

The true time-delay matrix Q given by (59) is approximately equal to the \tilde{Q} matrix. Taking into account the approximation underlying equation (61), for an isolated resonance, Q has a single eigenvalue larger than all the others, and the corresponding eigenvector components are approximately given by equation (66). The case of more complex situation involving overlapping resonances will be addressed in Section 5, while presenting the results obtained with the Q and Q^p or \tilde{Q} matrices. It will be shown there that matrices Q and Q^p give almost the same result, emphasising that the resonance effects arise essentially from the complex poles $(E - E_c - \underline{\xi}_{cc})^{-1}$ of the S matrix, the T and $S^{(0)}$ matrices being almost energy independent.

5 Positions and autoionising widths of $6d^2$ resonances of Ba.

5.1 Identification of $6d^2$ levels and correlation effects

R -matrix calculations were performed in LS and jj coupling in the 70000-80000 cm^{-1} energy range located between the Ba^+ 6p and 7s thresholds. Open channels included

in LS -coupled R -matrix calculations for LS symmetries supporting a $6d^2$ resonance are displayed in the second column of table 1 and those introduced in jj -coupled R -matrix calculations for the different J values in table 2. The inspection of the eigenvectors of the closed-part of the Hamiltonian $H_{c,c'}$ allows us to identify the doubly excited states Φ_c in the eigenvalue spectrum without ambiguity.

We found that the $6d^2$ and $7p^2$ levels are mixed together and also with other $n\ell^2$ states and with various $n\ell'm\ell''$ states. The correlated behaviour of $6d^2$ states will be illustrated on the particular example of the $6d^2$ 1S state calculated in LS coupling. The role of correlation effects in doubly excited states can be analysed graphically using charge density plots in the (r_1, r_2) or (α, θ) plane, where r_1 and r_2 are the distances of the two electrons from the nucleus, while $\alpha = \tan^{-1}(r_1/r_2)$ and θ , the angle between \vec{r}_1 and \vec{r}_2 , are the hyperspherical coordinates. We define here the charge density distributions

$$P_1(r_1, r_2) = \int_0^\pi \rho(r_1, r_2, \theta) \sin \theta d\theta \quad (68a)$$

and

$$P_2(\alpha, \theta; R) = \rho(R \cos \alpha, R \sin \alpha, \theta), \quad (68b)$$

where

$$\rho(r_1, r_2, \theta) = \frac{8\pi^2 r_1^2 r_2^2}{2L+1} \sum_{M=-L}^L |\Psi_{LM}|^2. \quad (69)$$

In equation (68b) $R = (r_1^2 + r_2^2)^{1/2}$ is the hyperspherical radius and in (69) Ψ_{LM} is an eigenfunction of the $H_{c,c'}$ Hamiltonian corresponding to the orbital quantum numbers L and M . Ψ_{LM} is associated with a particular doubly excited state Φ_c , whose expansion on the two-electron basis $y_k = \{n\ell n'\ell'\}$ is known. The explicit form of $\rho(r_1, r_2, \theta)$ and explanation on its derivation are given by Ezra and Berry (1983).

Charge density distributions $P_2(\alpha, \theta; R)$ for fixed R , on the (α, θ) plane, are shown for the $6d^2$ 1S state in figure 3. The chosen value $R = 12.7$ au corresponds to the prominent peak of $P_1(r_1, r_2)$ for $r_1 = r_2$. To illustrate that the single-particle model is not suited for describing the $6d^2$ 1S state, we draw in addition to the plot calculated with the total wavefunction (figure 3(a)), those corresponding to the contribution of particular $n\ell n'\ell'$ basis functions. The partial contribution of the two dominant $6p^2$ and $7p^2$ intrashell basis functions, whose weights in the total wavefunction are respectively 32% and 16%, is drawn in figure 3(b). The plots corresponding to the individual contribution of the $6d^2$ (figure 3(c)) or $7p^2$ (figure 3(d)) basis function show, for $\alpha = \pi/4$, the $(3 \cos^2 \theta - 1)^2$ and $\cos^2 \theta$ dependence characterising pure $ndn'd$ and $npn'p$ 1S states respectively. Figure 3(a) shows that a large part of the charge density is concentrated at the Wannier's ridge point $\alpha = \pi/4$ and $\theta = \pi$. Concerning the two other peaks for $\alpha = \pi/4$, typical of a pure $ndn'd$ 1S charge density, the peak around $\theta = \pi/2$ visible on figure 3(c) is still visible on figure 3(a), whereas that around $\theta = 0$ has almost disappeared. The expansion coefficients of the basis functions $6d^2$ and $7p^2$ as well as those of other intrashell basis functions $6p^2$, $4f^2$ and $5f^2$ contributing to the total wavefunction have all the same sign and these basis functions interfere constructively so as to sharpen the correlation peak at $\theta = \pi$. The behaviour of the $6d^2$ 1S state bears some similarity with the lowest $(N-1, 0)_N^+$ $^1S^e$ state of He (in Lin's (1986) notation) in the channel converging to the N threshold of He^+ . Here also the

intrashell type bases ($n\ell^2$) have all the same sign and mix which other to give an extremely sharp peak at the Wannier's ridge point $\vec{r}_1 = -\vec{r}_2$.

The effect of the dominant intershell basis function $7s8s$ can be seen by comparing figure 3(a) with figure 3(b). The $\theta = \pi$ correlation peak and mainly the $\theta = 0$ peak peculiar to the $6d^2$ basis function are lowered by the superposition of the $7s8s$ basis function.

It is worth noting that the strong d^2 - p^2 mixing found for the $6d^2$ 1S state, but also for the $6d^2$ 1D state, is also dominant for lower-lying $n\ell^2$ 1S and 1D doubly excited states of Ca, Sr and Ba (Aymar *et al* 1987, Aymar and Telmini 1991, Greene and Aymar 1991).

We found, by comparing the charge density plots determined for the other $6d^2$ states with those corresponding to pure $6d^2$ states that all these states are highly correlated, and that single-particle label are not well suited for designating them. Alternative classification schemes have been developed for doubly excited state of two-electron systems (Fano 1983, Lin 1986) but it is out of the scope of the present study to check whether these classification schemes also apply to Ba. As commented below, the $6d^2$ resonances predicted with jj -coupled R -matrix are well described in LS coupling scheme and in the following the single-particle LS label is kept for designating the resonances.

We found that the $6d^2$ levels are located lower in energy than all doubly excited levels pertaining to Rydberg series converging to the $7s$ threshold but the $7s^2$ level predicted by one of us (Aymar 1989) to lie just above the $6p$ threshold at around 65000 cm^{-1} and the $6s6d$ levels predicted to lie around 69500 cm^{-1} . Each LS symmetry obviously supports only a single $6d^2$ state. Thus, the $6d^2$ resonances predicted with LS -coupled R -matrix calculations may be viewed as isolated resonances.

Concerning R -matrix calculations in jj coupling, several $6d^2$ resonances can correspond to the same total J value. As illustrated later, resonances calculated in jj coupling can be classified into three groups. Those associated with the $J = 1^e$ and $J = 3^e$ spectra are isolated resonances because there is only a single $6d^2$ level with $J = 1$ or $J = 3$. These resonances correspond to the $6d^2$ 3P_1 and 3F_3 levels respectively. In the $J = 4^e$ spectra the 3F_4 and 1G_4 resonances can be viewed as "quasi-isolated" resonances, their energy positions being close but with a separation in energy larger than their widths. The two $6d^2$ 1S_0 and 3P_0 resonances occurring for $J = 0^e$ as well as the three $6d^2$ 3P_2 , 1D_2 and 3F_2 resonances with $J = 2^e$ should be viewed as non-isolated resonances.

5.2 $6d^2$ isolated resonances

The position and total autoionisation width of each isolated resonance calculated in LS coupling and of the isolated $J = 1^e$ or $J = 3^e$ resonances calculated in jj coupling are determined using the time-delay matrix \mathbf{Q} of equation (59). Figure 4 deals with the 1G resonance, already chosen in figure 1 to analyse the energy variation of the eigenquantum defects associated with the total \mathbf{S} , background $\mathbf{S}^{(0)}$ and phase-shifted $\tilde{\mathbf{S}}$ scattering matrices defined in section 3. Figure 4 shows the energy variation of $\text{Tr}(\mathbf{Q})$ (equation 60) and of the eigenvalues q of \mathbf{Q} . Clearly, among the six eigenvalues, only one increases strongly near the resonance associated with the $6d^2$ 1G state while the others stay small. The shape of the full line shown in figure 4 deviates slightly from a pure Lorentzian curve because of the presence of the higher-lying $7s5g$ and $7p4f$ strongly interacting levels (see figure

1(c)). We found that the structure associated with the $7s5g$ and $7p4f$ 1G resonances is extremely diffuse. Analysis of the energy dependence of $\text{Tr}(\mathbf{Q})$ shows that, although the prominent peaks associated with these levels occur around 79100 - 79500 cm^{-1} , the $7p4f$ level contribute to the time-delay matrix in an extremely wide energy range. So, the $7p4f$ 1G level is responsible for the existence of a second eigenvalue (dotted curve in figure 4) with a non completely negligible value. Nevertheless, with a good approximation, we can extract from such a curve the position and width of the 1G resonance. The other isolated resonances, for which one eigenvalue of \mathbf{Q} is found to be much larger than the others, are analysed using the same procedure. Predicted positions and widths are compiled in table 3.

In addition, we calculated for each resonance predicted by LS -coupled R -matrix calculation the eigenvector of the \mathbf{Q} matrix associated with its largest eigenvalue. The square eigenvector components obtained at the resonance peak energy are listed in the third column of table 1. As explained in section 4, these quantities represent the probabilities for the studied resonant state to decay into the different available continua. From table 1, it can be seen that the continuum to which each $6d^2$ state is more likely to decay strongly depends on the LS symmetry. It should be noted that most of the states mainly decay to continua built on the $6p$ or $5d$ ion core. However, the 1G state decays preferentially to the lowest $6s$ core with a probability of 58% in contrast with the statement, often found in the literature, that autoionising states preferentially decay to the closest ion core.

5.3 $6d^2$ "quasi-isolated" resonances

Figure 5 displays results obtained for the "quasi-isolated" $6d^2$ 3F_4 and 1G_4 resonances. Figure 5(a) shows the energy dependence of the trace and of the eigenvalues q of the time-delay matrix \mathbf{Q} obtained in jj coupling. Among the 18 eigenvalues, only two have non negligible value, indicating the "quasi-isolated" $6d^2$ $J=4$ resonances are far from other resonances. Let us recall that the energy variation of the eigenvalues of the phase-shifted scattering matrix $\tilde{\mathbf{S}}$ displayed in figure 2(b) leads to the same conclusion. The two peaks visible on the full line are associated with the prominent peaks occurring for a particular eigenvalue. Moreover the presence of the weak gap between the eigenvalue curves (small avoided crossing around 72700 cm^{-1}) shows the two resonances interact only very weakly. Indeed, isolated and quasi-isolated resonances correspond to almost pure LS -coupled levels and thus the spin-orbit coupling between the $6d^2$ 3F_4 and 1G_4 resonances is very weak. As for isolated resonance, the position of the peaks gives the energy position of the resonances. Corresponding values are given in table 3.

Time-delay traces obtained in LS and jj calculations are compared in figure 5(b). The curve corresponding to LS calculation is obtained by adding the full curve of figure 4, associated with the 1G state, to the time-delay traces obtained for the 3F , 3G and 3H terms. The traces corresponding to the 3G and 3H contribute to the non-resonant background. In addition, we display results obtained by adding to the two-electron Hamiltonian $H = H(r_1) + H(r_2) + 1/r_{12}$ used in jj -coupled R -matrix calculations (see Greene and Aymar 1991) a dielectronic polarisation correction to the $1/r_{12}$ interaction. Note the interaction of each valence electron with the Ba^{++} core is described by a ℓ dependent potential including

screening and polarisation terms. Following Victor and Laughlin (1972), the dielectronic polarisation term between the $\ell_1\ell_2$ and $\ell'_1\ell'_2$ basis functions is taken to be

$$V_{pol}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{\alpha_d}{r_1^2 r_2^2} P_1(\cos\theta) [W(r_c^{\ell_1}, r_1) W(r_c^{\ell'_1}, r_1) W(r_c^{\ell_2}, r_2) W(r_c^{\ell'_2}, r_2)]^{1/4}, \quad (69)$$

where the cut-off function is

$$W(r_c^\ell, r) = 1 - \exp[-(\frac{r}{r_c^\ell})^6], \quad (70)$$

P_1 is a Legendre polynomial, θ is the angle between \vec{r}_1 and \vec{r}_2 and α_d is the dipole polarisability of the core. The ℓ -dependent cut-off radii are given in the table 1 of Greene and Aymar (1991). The contribution of the dielectronic polarisation term is small. Moreover, good agreement is found between the three curves. We have also checked that almost identical results are obtained from R -matrix calculations carried out with a larger reaction volume of radius $r_0=50$ au, instead of 40 au. This gives us some confidence on the reliability of the predictions.

Now figure 5(c) shows the results obtained with the approximate \mathbf{Q}^p matrix of equation (55a). More precisely it displays the energy dependence of the partial density of states $ds_a(E)$ defined in equation (57a) for each individual 3F_4 (dashed curve) and 1G_4 (dotted curve) levels noted 1 and 2 respectively. The individual contributions correspond to the trace of the \mathbf{Q}_1^p and \mathbf{Q}_2^p matrix defined in (57b). Although the dotted curve corresponding to the 1G_4 peak has a maximum also at the position of the prominent 3F_4 resonance, this secondary peak has a very small amplitude; this shows that the two resonances are almost uncoupled. The full curve corresponds to the sum $ds_1(E) + ds_2(E)$ of the individual contributions of the two $6d^2 J = 4$ levels to the trace of the \mathbf{Q}^p matrix defined by equation (55a) or to the trace of the $\tilde{\mathbf{Q}}$ matrix of equation (64). The curve associated with the full line of figure 5(c) differs only slightly from the curve of figure 5(a) corresponding to the trace of the \mathbf{Q} matrix. The differences result from the two approximations underlying figure 5(c). First, the contributions to \mathbf{Q}^p due to doubly excited states other than the $6d^2$ levels are neglected. Second, the energy dependence of the $\mathbf{S}^{(0)}$ and $\tilde{\mathbf{T}}$ matrices is neglected. The smallness of the difference at the prominent 3F_4 resonance peak (8%) shows that at the position of this resonance, only a restricted number of doubly excited levels contribute to the time-delay matrix and that non resonant continua are almost energy independent. We have checked that the largest difference ($\sim 20\%$) occurring at the 1G_4 resonance peak is related to the neglect of the $7p4f$ 1G_4 level. Indeed, as explained above, the corresponding resonance which is extremely diffuse contribute to the time-delay matrix in a very large energy domain.

The partial decay rates associated with each resonance pertaining to a group of two quasi-isolated resonances might be calculated using the eigenvectors of the \mathbf{Q}_1^p and \mathbf{Q}_2^p matrices. Because the $6d^2$ 3F_4 and 1G_4 levels are almost pure LS -coupled levels, such a calculation is expected to give results similar to those listed in table 1. More generally, results compiled in the third column of table 1 are expected to give good approximation of the autoionising branching ratios for all isolated and quasi-isolated resonances. Indeed, it is still possible to assume that each resonance is coupled to a single effective continuum.

5.4 $6d^2$ non isolated resonances

Table 3 shows that the $6d^2$ 1S_0 and 3P_0 resonances correspond to structures calculated in LS coupling which are very close in energy and extremely broad. These characteristics are also visible in figure 6(a) which displays the energy dependence of the eigenvalues of the \tilde{S} scattering matrix obtained for $J = 0$ in a five channel calculation in jj coupling. The two rises by almost 1 near 72500 cm^{-1} are associated with the $6d^2$ resonances while the rise near 75000 cm^{-1} is due to the $7s8s$ 1S_0 doubly excited level. Figure 6(b) shows the energy profiles of the trace of the Q matrix calculated for $J = 0$ and of its eigenvalues. In the higher energy range, only one eigenvalue has a non zero value, indicating the $7s8s$ 1S_0 level corresponds to an isolated resonance. In contrast, in the lower energy range, two eigenvalues have non negligible values. Moreover no curve displays a Lorentzian profile indicating that the $6d^2$ 1S_0 and 3P_0 resonances are interacting.

As in the $J = 4$ case, figure 6(c) shows the partial density of states calculated, in jj coupling, by treating separately the $6d^2$ 3P_0 (dashed curve) and 1S_0 (dotted curve) resonances. The total density of state (full line) obtained by adding the contribution of each level is identical to that obtained from the true time-delay matrix Q , stressing that the non resonant continua are energy independent. In contrast, differences between the curves associated with the individual contribution and the energy profiles of the eigenvalues of the Q matrix (figure 6(b)) are more marked than analogous differences for the $J = 4$ case. The marked avoided crossing visible in figure 6(b) is likely to result from a larger coupling between the two $J = 0$ resonances via the spin-orbit interaction than in the $J = 4$ case. The positions of the resonances given in table 3 correspond to the position of the maxima occurring in the $ds(E)$ curves of figure 6(c) which coincide with the positions of the maximum and of the weak shoulder on its right visible in figure 6(b) in the energy profile of the largest eigenvalue of Q .

A more complicated situation involving the $6d^2$ $J = 2$ overlapping resonances is illustrated by figure 7. There, it is shown the energy profile of the trace of the Q matrix and of its eigenvalues. Among the 17 eigenvalues, only three have non negligible values. The avoided crossing between the three eigenvalue curves with non negligible amplitude shows the three $6d^2$ $J = 2$ resonances are interacting. Only the prominent peak can be associated with a particular level, namely the $6d^2$ 3F_2 resonance, identified by comparison with LS -calculation. From such a curve it is not possible to obtain information on the positions of the 1D_2 and 3P_2 levels. For such levels, the positions of the resonances given in table 3 are obtained, as in the $J = 0$ case, from the partial density of states defined in equation (57a). For non isolated resonances, such as those occurring in the $J = 0^e$ and $J = 2^e$ symmetries, it is no longer possible to obtain information on the branching ratios for autoionisation from the eigenvectors of the Q matrix. Indeed, for a group of N_c non-isolated resonances, the resonances are coupled by the elements of the Δ_{cc} matrix introduced in equation (44) and each resonance is coupled with N_c effective continua. Moreover, for overlapping resonances the concept of width loses its meaning.

From table 3, it can be shown that the results obtained in LS and jj coupling for the positions of $6d^2$ resonances are in good agreement, the differences between the energy positions obtained in the two different calculations being much smaller than the widths. The autoionising widths calculated in either LS or jj coupling also agree well, showing the

widths are not affected by the spin-orbit interaction.

6 $7p^2$ and other high-lying resonances

Additional R -matrix calculations were done for the $J = 0^e - 2^e$ symmetries in order to take into account the mixing of the $7p^2$ levels with neighbouring levels pertaining to Rydberg series converging to the $7s$ threshold. In contrast with the calculations presented in the previous sections, R -matrix calculations are no longer restricted to open channels. More specifically, some channels treated as *strongly-closed* in the previous calculations are now treated as *weakly-closed* in order to describe Rydberg levels which are not included in the reaction volume. R -matrix calculations are carried out in LS coupling for the $^1S^e$, $^3P^e$ and $^1D^e$ symmetries and in jj coupling for the $J = 0^e - 2^e$ symmetries. For 1S and $J = 0^e, 1^e$ we treat the $7sns$ channel as weakly-closed and for 1D and $J = 1^e, 2^e$ the $7snd$. Each weakly-closed channel is described by adding in the R -matrix basis set three open-type two-electron functions. Let us emphasise the $6d^2$ and $7p^2$ levels are still assumed to be contained in the reaction volume, i.e. the channels converging to the $6d$ and $7p$ thresholds are still treated as strongly-closed channels. The procedure developed in this work is used to determine short-range scattering matrices referring to open and closed channels. Then, using standard MQDT procedures (Seaton 1983), we deduce from each short-range scattering matrix, the physical scattering matrix restricted to open channels and use it to calculate the time-delay matrix and its trace. We checked the results are almost insensitive to the choice of the value (theoretical or experimental) used for the energy associated with the $7s$ threshold. Inclusion of the weakly-closed $7sns$ and $7snd$ channels is essential for the description of the Rydberg levels located in the the same energy range than the $7p^2$ levels. Moreover, the comparison of results obtained by treating the $7sns$ channel as either weakly- or strongly-closed, shows that the energy position of the $7p^2$ 1S_0 level strongly depends on the correct description of its coupling with the Rydberg levels.

Figure 8 shows the energy profile of $\text{Tr}(\mathbf{Q})$ obtained for $J = 0$ in a large energy range including the $6d^2$ and $7p^2$ resonances as well as some $7sns$ 1S_0 resonances. The $7sns$ are well characterised by a quantum defect around 4.5. In contrast, the evolution of the autoionising width along the $7sns$ series deviates from a $1/(n^*)^3$ law, n^* being the effective quantum number associated with the $7s$ threshold. Indeed, the narrow resonance labelled $7s10s$ is degenerate with the $6d7d$ 3P_0 resonance and the $7s11s$ resonance is broader owing to its mixing with the neighbouring $6d7d$ 1S_0 resonance around 81450 cm^{-1} . The characteristics of the $7p^2$ resonances are given in table 4, and those obtained for some particular $7sns$ and $7snd$ autoionising Rydberg levels in table 5. In the energy profile of $\text{Tr}(\mathbf{Q})$ calculated, in jj coupling, for $J = 2$, the $7p^2$ 1D_2 level forms with the neighbouring $6d8s$ $^1,^3D_2$ levels a complex and broad resonance structure. Thus, the characteristics of the the $7p^2$ 1D_2 resonance given in table 4 are estimated from the energy dependence of the partial density of states associated with this level, i.e. using equation (57a).

Prediction on $7snd$ resonances concern only the $7s7d$ levels. Indeed, higher lying resonances are difficult to identify because, above 78000 cm^{-1} , levels are mixed with the $7p4f$ levels whose resonances are extremely broad and diffuse. When doubly excited levels are strongly coupled it becomes impossible to estimate the characteristics of each individual

resonance from the partial density of states. Such limitation was found for the pair of resonances $6d8s$ and $7p4f\ ^1D_2$ and for the pair $7s5g$ and $7p4f\ ^1G_4$. In addition, because in the R -matrix calculations carried out for obtaining predictions for the $7p^2$ resonances, we have not checked that the doubly excited states such as $6d8s$ and $6d7d$ are still enclosed in the R -matrix volume of radius $r_0 = 40$ au, our predictions for these levels should be viewed as estimation and thus are not included in table 5.

7 Conclusion

The procedures presented in this paper, based on a modification of the streamlined eigen-channel R -matrix formulation and on the time-delay matrix, have allowed us to analyse the resonances associated with $6d^2$ and $7p^2$ autoionising doubly excited levels of Ba by treating these levels as bound levels embedded in continua. The doubly excited states are identified with the eigenstates of an Hamiltonian built with a basis, all of whose functions vanish at $r_0 = 40$ au. Our formulation is close in spirit from the configuration interaction method introduced by Fano (1961).

For a given symmetry, the calculation consists in determining a R -matrix restricted to open channels, but accounting for the presence of doubly excited states enclosed in the reaction volume and deducing from the R -matrix a scattering S -matrix. Then we define a total density of states matrix, equivalent to the time-delay matrix introduced by Smith (1960), and partial density of states matrices, which characterise the spectral density of autoionising states and use them to obtain the positions and widths of the resonances. By performing additional R -matrix calculations dealing with open continua without interaction with the doubly excited states we construct a background scattering matrix referring to non resonant continua. The energy dependence of the eigenvalues of the scattering matrix transformed into the basis where the non resonant continua are diagonalised is considerably simpler than that of the initial S -matrix. Moreover, for isolated and quasi-isolated resonances, the eigenvalues of the time-delay matrix can be connected to a limited number of effective continua. The composition of the effective continua and thus quantitative information on the partial autoionising widths can be extracted from the eigenvectors of the time-delay matrix.

The procedures and results presented in this paper concern only spectral densities of autoionising levels, i.e. quantities independent of the means of exciting the resonances. The photoionisation spectra from low-lying levels cannot be compared directly with the traces of the time-delay matrix. Indeed, interferences between discrete and continuum excitation can result in Beutler-Fano profiles. Moreover, in some cases, the resonances fail to show up in the cross sections because of vanishing transition strength.

Experimental investigation of the autoionising energy range of Ba considered in the present paper has been recently performed (Carré 1993). The even-parity autoionising states are populated in one-photon laser excitation from low-lying odd-parity levels. This motivated us to extend the present work to the calculation of the excitation profiles from low-lying levels included in the reaction volume. The confrontation between the predicted and observed spectra is under progress and we already found a very good agreement between theory and experiment for the lowest lying $6d^2\ ^3F_2$ resonance. A more complete

comparison will be presented in a forthcoming paper.

Recently the energy positions of high-lying $4fnf$ $J = 5, 6$ autoionising levels of Ba, observed by de Graaff *et al* (1992), have been successfully reproduced by eigenchannel R -matrix calculations (Luc-Koenig and Aymar 1992). The extension of this latter work to low-lying $4fnf$ levels is in progress. Results obtained for the $4f^2$ levels with the standard eigenchannel R -matrix approach will be compared to those obtained with the method developed in the present paper.

FIGURE CAPTIONS

1. The 1G eigenquantum defects near the $6d^2$ resonance for the six channels occurring in LS -coupled R -matrix calculation: (a) eigenquantum defects μ_α of the total S matrix; (b) eigenquantum defects $\mu_\alpha^{(0)}$ of the background $S^{(0)}$ matrix; (c) eigenquantum defects $\tilde{\mu}_\alpha$ of the phase-shifted \tilde{S} matrix: (1) $6d^2$; (2) $7s5g$ and $7p4f$ overlapping resonances.

2. The $J = 4^e$ eigenquantum defects near the $6d^2 \ ^3F_4$ and 1G_4 resonances for the 18 channels occurring in jj -coupled R -matrix calculation: (a) eigenquantum defects μ_α of the total S matrix; (b) eigenquantum defects $\tilde{\mu}_\alpha$ of the phase-shifted \tilde{S} matrix.

3. Plots of charge density distribution in the (θ, α) plane at fixed R for the $6d^2 \ ^1S$ state: (a) total; (b) contribution of the $6d^2$ and $7p^2$ basis functions; (c) contribution of the $6d^2$ basis function; (d) contribution of the $7p^2$ basis function.

4. Energy profile of the eigenvalues q and trace of the time-delay matrix Q near the $6d^2 \ ^1G$ state. The full line corresponds to $\text{Tr}(Q)$ and the other lines to the eigenvalues q of the Q matrix. Note that the curves associated with four eigenvalues are almost superposed with the horizontal axis $q = 0$.

5. Energy profile of the eigenvalues q and trace of the time-delay matrix Q near the $6d^2 \ J = 4$ levels: (a) The full line corresponds to $\text{Tr}(Q)$ and the other lines to the eigenvalues of the Q matrix (Note that the curves associated with 16 eigenvalues are almost superposed with the horizontal axis $q = 0$); (b) $\text{Tr}(Q)$ calculated in jj coupling without the dielectronic polarisation term (full line) or including this correction (dashed line) and in LS coupling (dotted line); (c) partial densities of states calculated with equation (57a) for the 3F_4 (dashed line) and 1G_4 (dotted line) levels as well as their sum (full line).

6. The $6d^2 \ J = 0$ and $7s8s \ ^1S_0$ resonances: (a) eigenquantum defects $\tilde{\mu}_\alpha$ of the phase-shifted \tilde{S} matrix; (b) eigenvalues q and trace (full line) of the time-delay matrix Q (Note that the curves associated with three eigenvalues are almost superposed with the horizontal axis $q = 0$); (c) partial densities of states calculated with equation (57a) for the $6d^2 \ ^3P_0$ (dashed line) and 1S_0 (dotted line) levels as well as their sum (full line).

7. Energy profile of the eigenvalues q and trace of the time-delay matrix Q near the $6d^2 \ J = 2$ levels: The full line corresponds to $\text{Tr}(Q)$ and the other lines to the eigenvalues of the Q matrix. Note that the curves associated with 14 eigenvalues are almost superposed near the horizontal axis $q = 0$. The prominent peak is associated to the 3F_2 level while the 1D_2 and 3P_2 cannot be identified.

8. Energy profile of $\text{Tr}(Q)$ for the $J = 0^e$ spectrum: (1) $6d^2 \ ^1S$ and 3P ; (2) $7s8s \ ^1S$; (3) $7p^2 \ ^3P$; (4) $7s9s \ ^1S$; (5) $7p^2 \ ^1S$; (6) $7s10s \ ^1S$ and $6d7d \ ^3P$; (7) $6d7d \ ^1S$; (8) $7s11s \ ^1S$.

TABLE CAPTIONS

1. *LS*-coupled *R*-matrix calculations. The first columns indicate the *LS* symmetries supporting $6d^2$ resonances. The second column gives the open channels involved for a given *LS* symmetry. The third column displays the absolute square eigenvector components of the largest eigenvalue of the time-delay matrix *Q* of equation (60) at the energy corresponding to the maximum of the eigenvalue. These weights give the probabilities for the resonant states to decay into the different available continua.

2. Open channels included in the *jj*-coupled *R*-matrix calculations for $J = 0^e - 4^e$. The first column refers to the inner electron orbitals and the others to the outer electron orbitals. Each column corresponds to a given *J* value.

3. Characteristics of the $6d^2$ resonances. The energy positions relative to the Ba $6s^2$ ground state (in cm^{-1}), quantum defects and autoionisation widths predicted with *LS*-coupled *R*-matrix calculations are in columns 2 to 4 and predictions obtained in *jj*-coupling are given in columns 6 and 7. Most of the results are obtained from the energy dependence of $\text{Tr}(Q)$ (equation 60). Those derived from the partial densities of states of equation (57a) are marked with a (†).

4. Characteristics of the $7p^2$ resonances. The energy positions relative to the Ba $6s^2$ ground state (in cm^{-1}), quantum defects and autoionisation widths predicted with *LS*-coupled *R*-matrix calculations are in columns 2 to 4 and predictions obtained in *jj*-coupling are given in columns 6 and 7. Most of the results are obtained from the energy dependence of $\text{Tr}(Q)$ (equation 60). Those derived from the partial densities of states of equation (57a) are marked with a (†).

5. Characteristics of some $7sns$ and $7snd$ resonances. The energy positions relative to the Ba $6s^2$ ground state (in cm^{-1}), quantum defects and autoionisation widths are obtained with *jj*-coupled *R*-matrix calculations. Most of the results are obtained from the energy dependence of $\text{Tr}(Q)$ (equation 60). Those derived from the partial densities of states of equation (57) are marked with a (†). The $7s10s$ level marked with *a* is degenerate with the $6d7d\ ^3P_0$ level.

REFERENCES

- Aymar M 1989 J. Phys. B **22** 2359
 Aymar M 1990 J. Phys. B **23** 2697
 Aymar M, Luc-Koenig E and Watanabe S 1987 J. Phys. B **20** 4325
 Aymar M and Telmini M 1991, J. Phys. B **24** 4935
 Aymar M, Camus P and El Himdy A 1982 J. Phys. B. **15** L759
 Blatt J M and Weisskopf V F 1952 *Theoretical Nuclear Physics*, (New York, John Wiley and Sons)
 Burke P G 1968 Adv. Atom. Molec. Phys. **4** 173
 Burke P G, Gallaher D F and Geltman S 1969a, J. Phys. B **12** 1142
 Burke P G, Cooper J W and Ormonde S 1969b Phys. Rev. **183** 245
 Carré B 1993 private communication
 Dalitz R H, Moorhouse F R S and R G 1970 Proc. Roy. Soc. Lond. A **318** 279
 de Graaff R J, Ubachs W and Hogervorst W 1992 Phys. Rev. A **45** 166
 Ezra F S and Berry R S 1983 Phys. Rev. A **28** 1974
 Fano U 1961 Phys. Rev. **124** 1866
 Fano U 1983 Rep. Prog. Phys **46** 97
 Fano U and Rau A R P 1986 *Atomic Collisions and Spectra* (Academic, Orlando)
 Giusti-Suzor A and Fano U 1984 J. Phys. B **17** 4267
 Goebel C and McVoy K W 1967 Phys. Rev. **164** 1932
 Greene C H 1983 Phys. Rev. A **28** 2209
 Greene C H 1988 *Fundamental Processes of Atomic Dynamics*, edited by J. Briggs, H. Kleinpoppen, and H. Lutz (Plenum, New York).
 Greene C H and Aymar M 1991 Phys. Rev. A **44** 1773
 Greene C H Fano U and Strinati G 1979 Phys. Rev. A **19** 1485
 Greene C H and Kim L 1987 Phys. Rev. A **36** 2706
 Greene C H and Kim L 1988 Phys. Rev. A **38** 5953
 Ho Y K 1983 Phys. Rep. **99** 1
 Kim L and Greene C H 1988, Phys. Rev. A **38** 2361
 Lane A M and Thomas R G 1958 Rev. Mod. Phys. **30** 257
 Lecomte J-M 1987 J. Phys. B **20** 3645
 Lin C D 1986 Adv. Atom. Molec. Phys. **22** 77
 Luc-Koenig E and Aymar M 1991 J. Phys. B **24** 4323
 Luc-Koenig E and Aymar M 1992, J. Phys. II France **2** 865
 Macek H 1970 Phys. Rev. A **2** 1101
 Morita N and Suzuki T 1990 Phys. Rev. A **41** 2375
 Robicheaux F 1991 Phys. Rev. A **43** 5946
 Robicheaux F and Greene C H 1993 Phys. Rev. A **47** 4908
 Sandner W 1987 Com. At. Mol. Phys. **20** 171
 Seaton M J 1983, Rep. Prog. Phys. **46** 167
 Seaton M J 1982 J. Phys. B **15** 3899
 Smith F T 1960, Phys. Rev. **118** 349
 Telmini M, Aymar M and Lecomte J-M 1993 J. Phys. B **26** 233
 Victor G A and Laughlin C 1972 Chem. Phys. Lett. **14** 74

Wigner E P and Eisenbud L 1947 Phys. Rev. 72 29

Wood R P, Greene C H and Armstrong D 1993 Phys. Rev. A 47 229

Table 1.

	continua	weight
1S	6ses	.02
	5ded	.29
	6pep	.69
3P	5ded	.56
	6pep	.44
1D	6sed	.02
	5des	.01
	5ded	.26
	5deg	.24
	6pep	.45
	6pef	.02
3F	5ded	.78
	5deg	.10
	6pef	.12
1G	6seg	.58
	5ded	.12
	5deg	.13
	5dei	<.01
	6pef	.09
	6peh	.07

Table 2.

	J=0	J=1	J=2	J=3	J=4
$6s_{1/2}$	$\epsilon s_{1/2}$	$\epsilon s_{1/2}$			
		$\epsilon d_{3/2}$	$\epsilon d_{3/2}$		
			$\epsilon d_{5/2}$	$\epsilon d_{5/2}$	
				$\epsilon g_{7/2}$	$\epsilon g_{7/2}$
					$\epsilon g_{9/2}$
$5d_{3/2}$		$\epsilon s_{1/2}$	$\epsilon s_{1/2}$		
	$\epsilon d_{3/2}$	$\epsilon d_{3/2}$	$\epsilon d_{3/2}$	$\epsilon d_{3/2}$	
		$\epsilon d_{5/2}$	$\epsilon d_{5/2}$	$\epsilon d_{5/2}$	$\epsilon d_{5/2}$
			$\epsilon g_{7/2}$	$\epsilon g_{7/2}$	$\epsilon g_{7/2}$
				$\epsilon g_{9/2}$	$\epsilon g_{9/2}$
					$\epsilon i_{11/2}$
$5d_{5/2}$			$\epsilon s_{1/2}$	$\epsilon s_{1/2}$	
		$\epsilon d_{3/2}$	$\epsilon d_{3/2}$	$\epsilon d_{3/2}$	$\epsilon d_{3/2}$
	$\epsilon d_{5/2}$	$\epsilon d_{5/2}$	$\epsilon d_{5/2}$	$\epsilon d_{5/2}$	$\epsilon d_{5/2}$
		$\epsilon g_{7/2}$	$\epsilon g_{7/2}$	$\epsilon g_{7/2}$	$\epsilon g_{7/2}$
			$\epsilon g_{9/2}$	$\epsilon g_{9/2}$	$\epsilon g_{9/2}$
				$\epsilon i_{11/2}$	$\epsilon i_{11/2}$
					$\epsilon i_{13/2}$
$6p_{1/2}$	$\epsilon p_{1/2}$	$\epsilon p_{1/2}$			
		$\epsilon p_{3/2}$	$\epsilon p_{3/2}$		
			$\epsilon f_{5/2}$	$\epsilon f_{5/2}$	
				$\epsilon f_{7/2}$	$\epsilon f_{7/2}$
				$\epsilon h_{9/2}$	
$6p_{3/2}$		$\epsilon p_{1/2}$	$\epsilon p_{1/2}$		
	$\epsilon p_{3/2}$	$\epsilon p_{3/2}$	$\epsilon p_{3/2}$	$\epsilon p_{3/2}$	
		$\epsilon f_{5/2}$	$\epsilon f_{5/2}$	$\epsilon f_{5/2}$	$\epsilon f_{5/2}$
			$\epsilon f_{7/2}$	$\epsilon f_{7/2}$	$\epsilon f_{7/2}$
				$\epsilon h_{9/2}$	$\epsilon h_{9/2}$
					$\epsilon h_{11/2}$

Table 3.

<i>LS</i> coupling			<i>jj</i> coupling			
	energy cm^{-1}	μ	width cm^{-1}		energy cm^{-1}	width cm^{-1}
1S	72480	3.35	1225	1S_0	72600 [†]	1300
3P	72370	3.36	850	3P_0	72120 [†]	930
				3P_1	72280	860
				3P_2	72363 [†]	800
1D	72530	3.34	840	1D_2	72582 [†]	815
3F	72180	3.37	210	3F_2	72045	250
				3F_3	72140	240
				3F_4	72240	220
1G	73274	3.28	870	1G_4	73260	810

Table 4

		<i>LS</i> coupling			<i>jj</i> coupling		
		energy cm ⁻¹	μ	width cm ⁻¹			width cm ⁻¹
					energy cm ⁻¹		
	¹ S	79845	3.98	258	¹ S ₀	79849	270
1cm	³ P	77016	4.28	155	³ P ₀	76807	172
					³ P ₁	76904	145
					³ P ₂	77097	169
	¹ D	78079	4.18	415	¹ D ₂	78049 [†]	368

Table 5

level		position cm^{-1}	width cm^{-1}	μ
7s8s	1S_0	75240	710	4.53
7s8s	3S_1	74305	~ 20	4.71
7s9s	1S_0	78860	260	4.54
7s9s	3S_1	78610	<10	4.65
7s10s ^a	1S_0	80730	<75	4.52
7s11s	1S_0	81880	~ 150	4.39
7s7d	3D_1	76435	~ 90	3.29
7s7d	1D_2	76440 [†]	180	3.29
7s7d	3D_2	76485 [†]	90	3.28

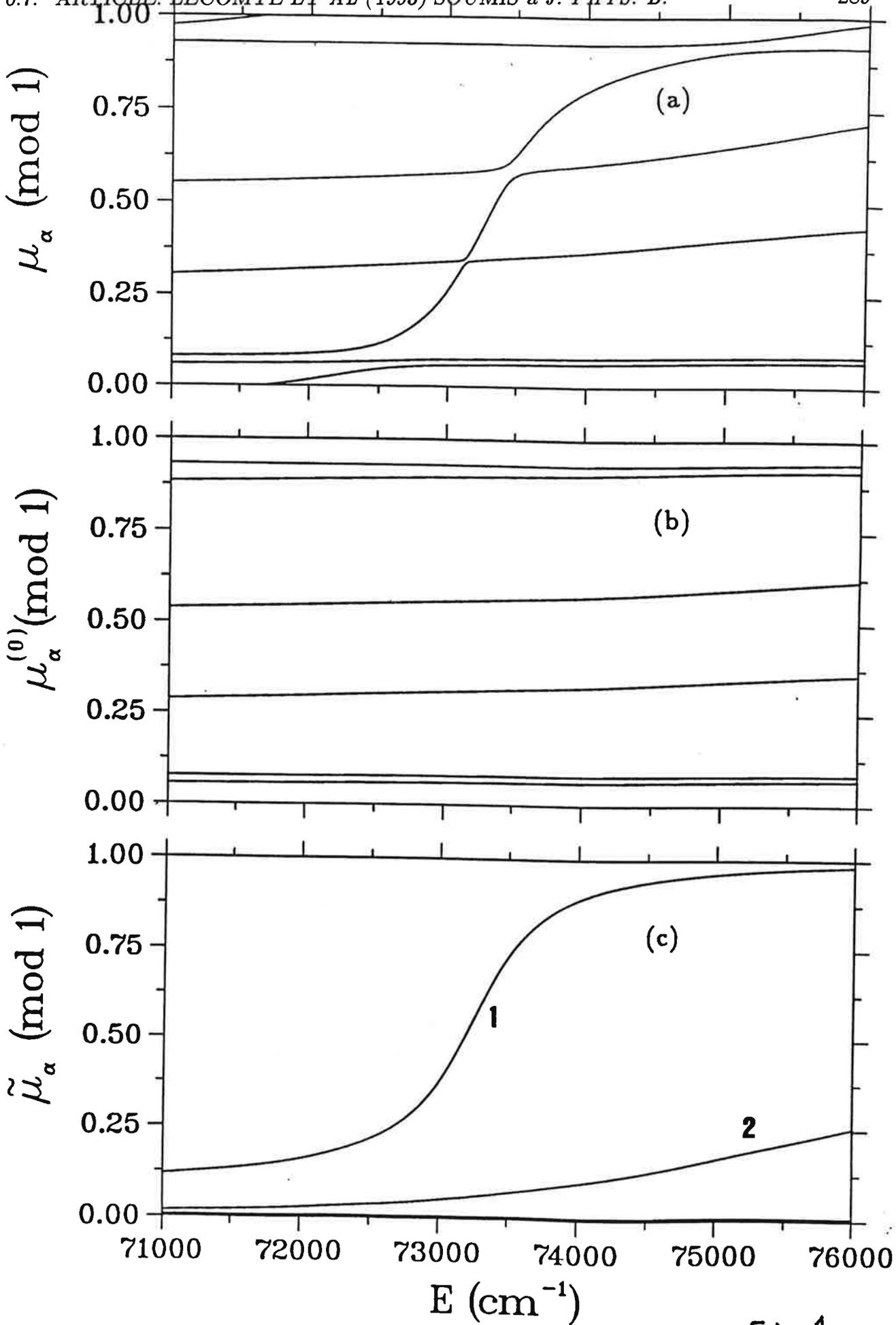


Fig 1

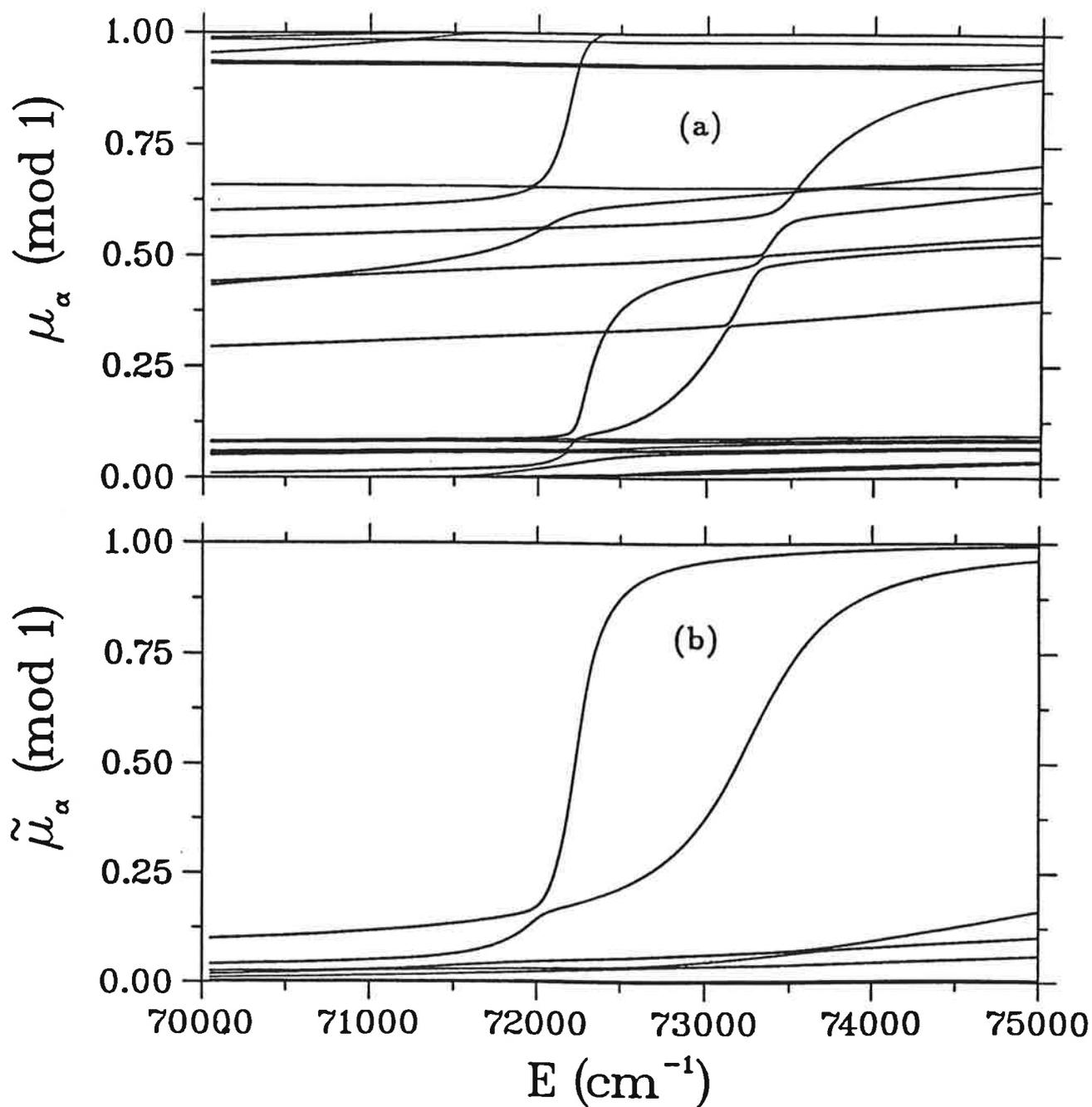


Fig 2

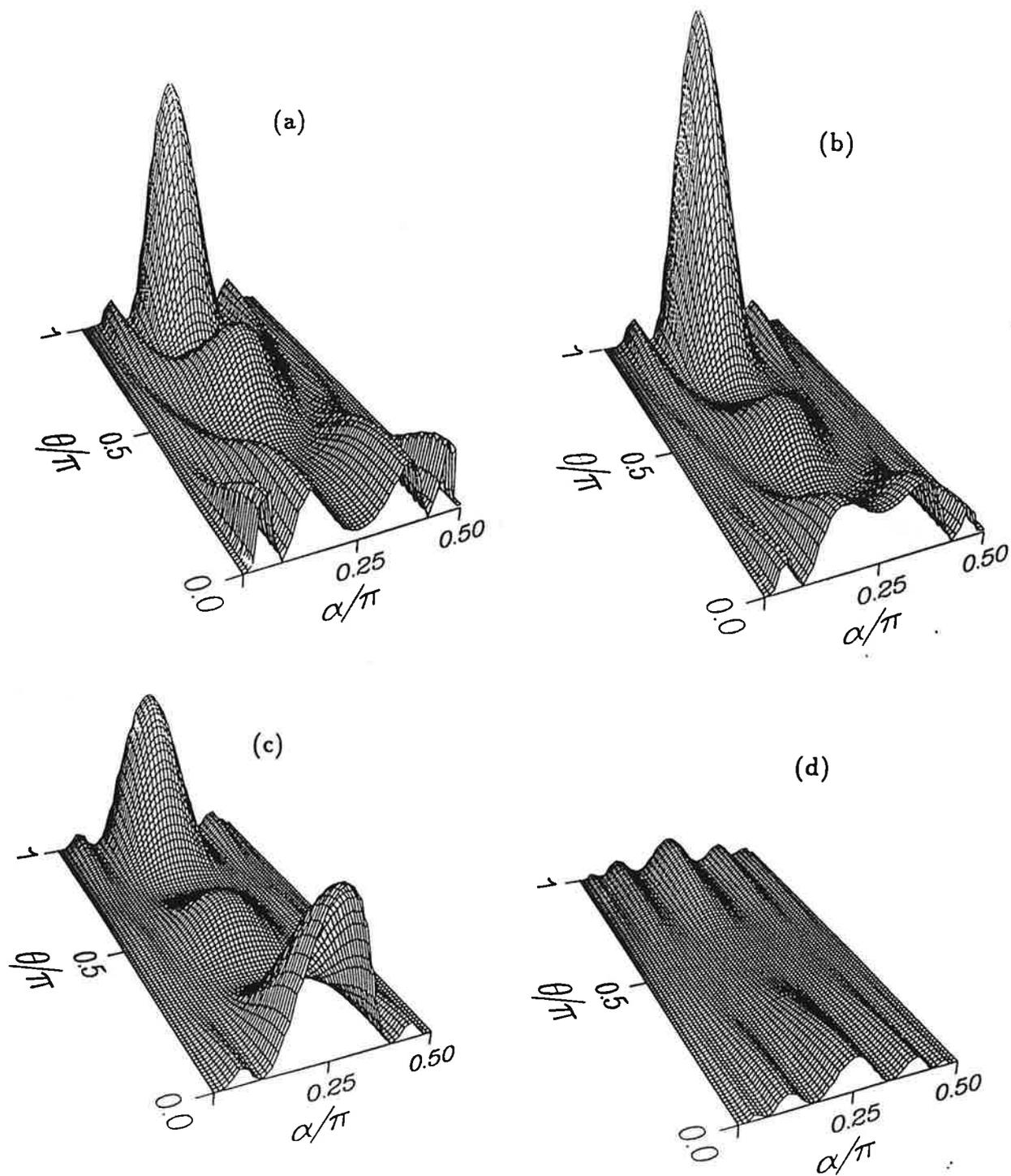


Fig 3

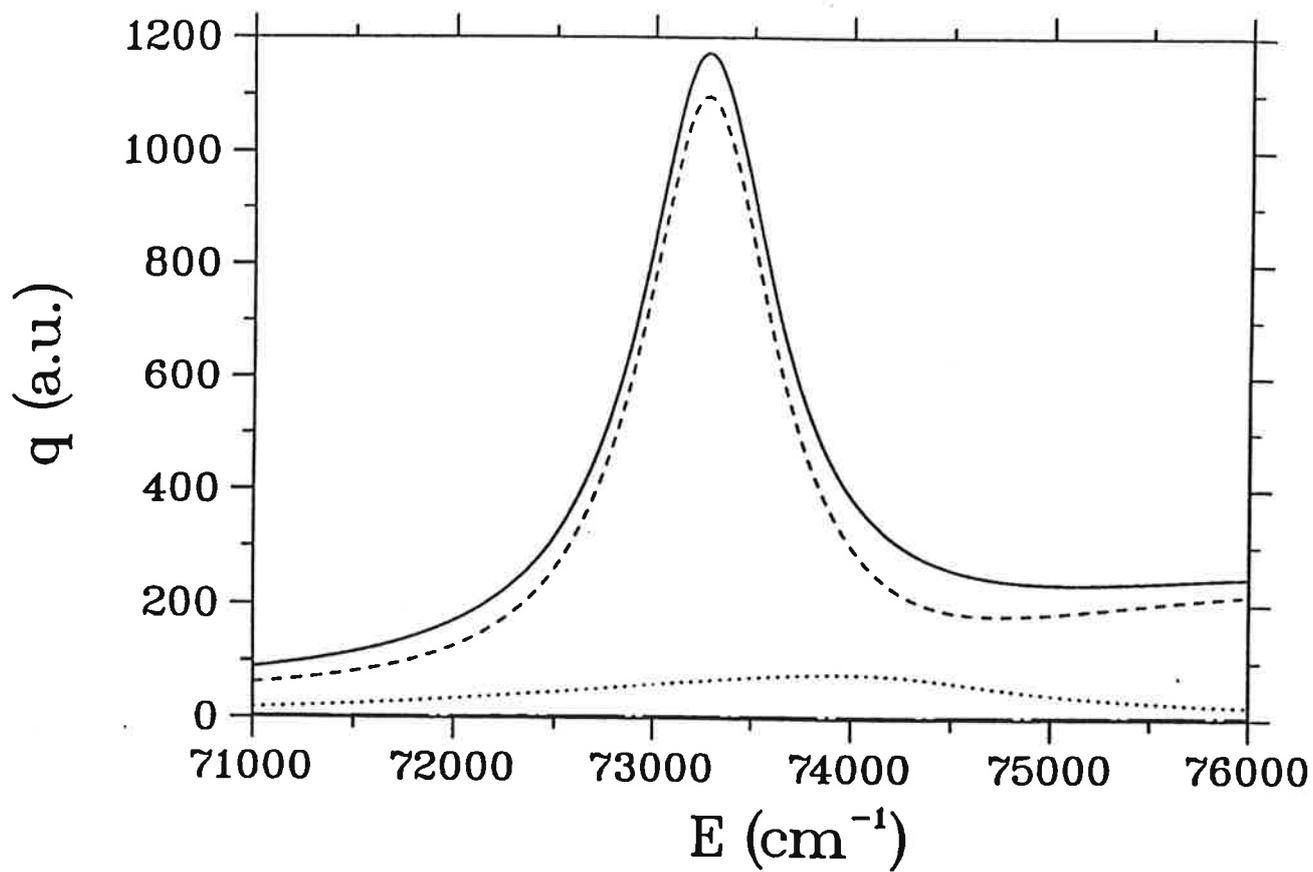


Fig 4

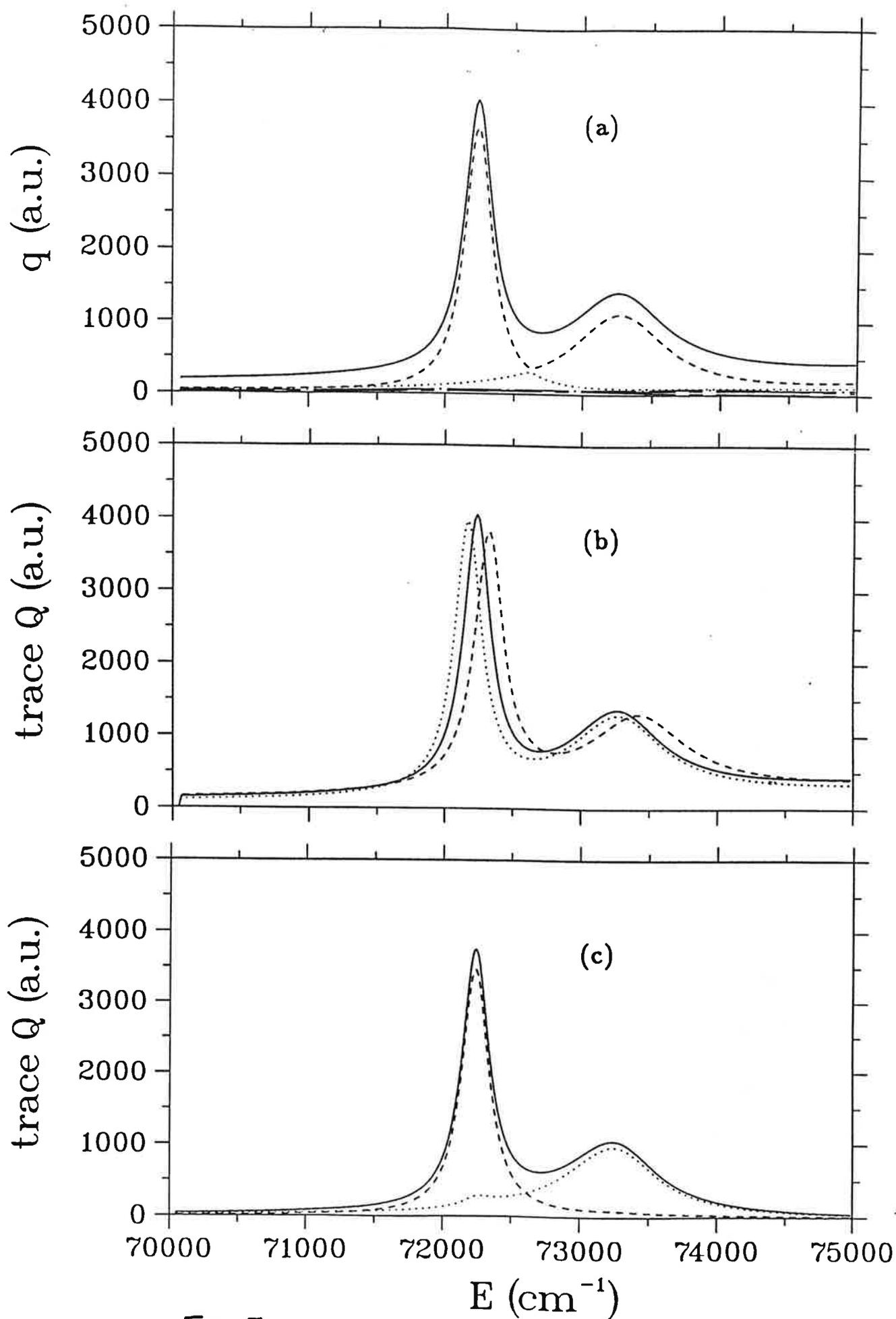


Fig 5

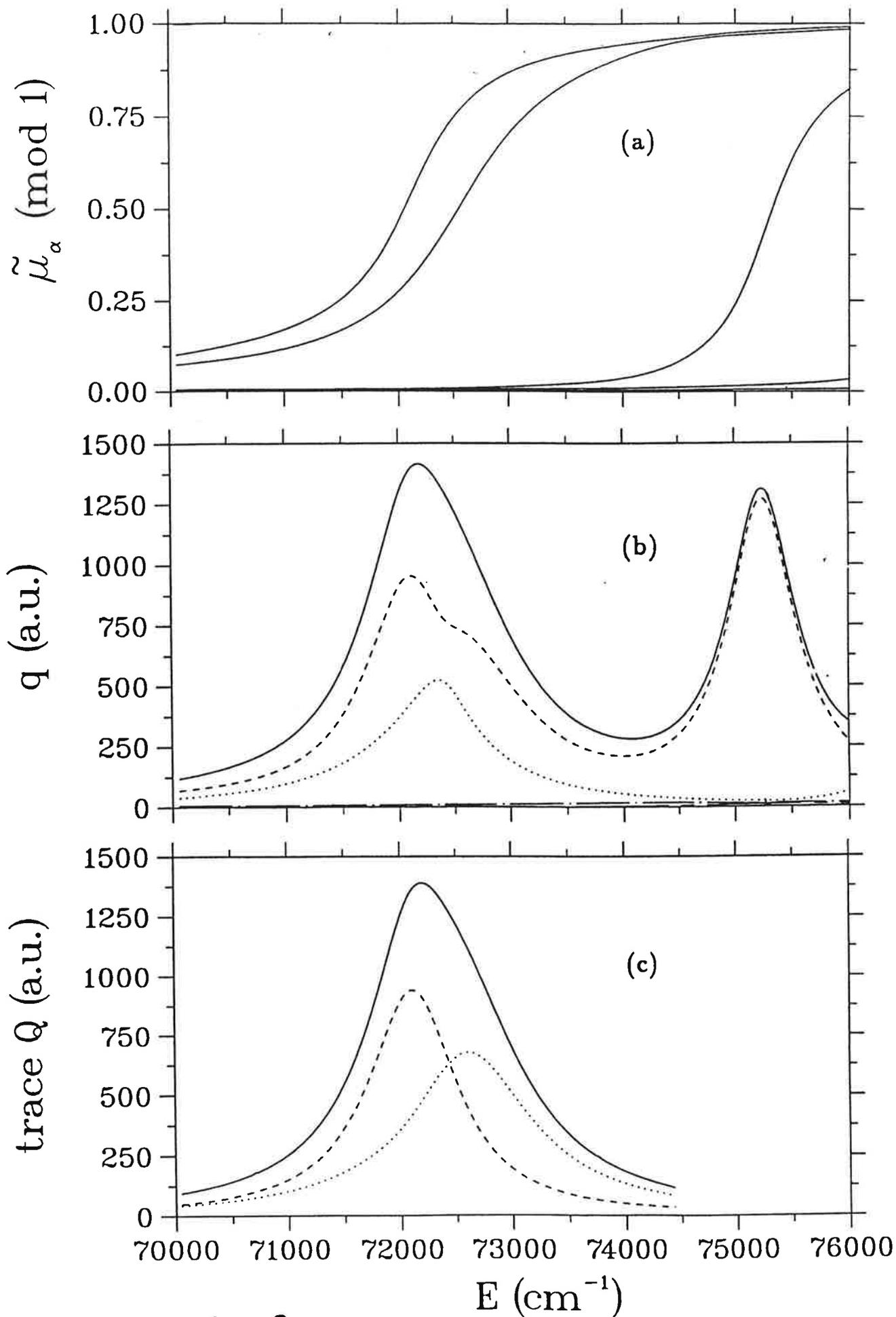


Fig 6

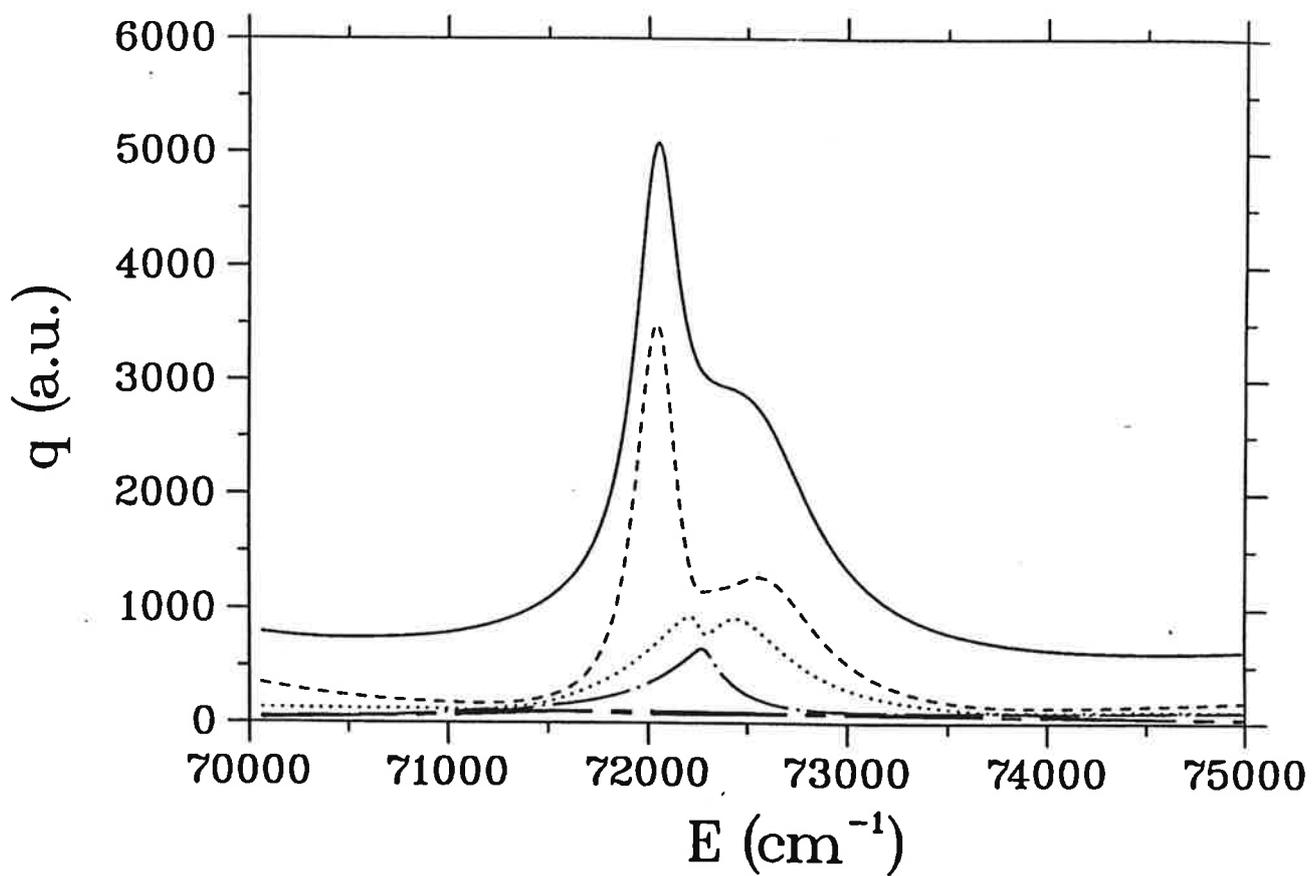


Fig 7

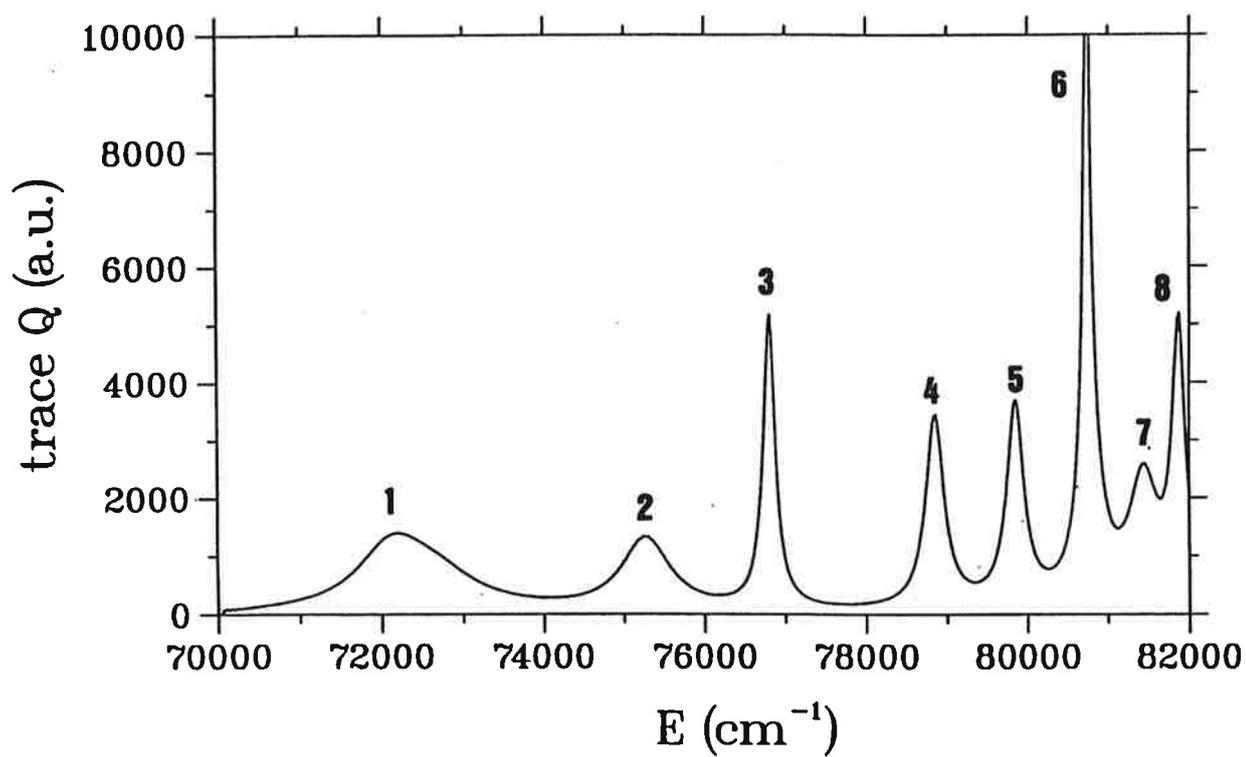


Fig 8

Partie IV

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce mémoire, nous avons présenté trois études théoriques concernant les états doublement excités du calcium et du baryum [125,161,162]. Toutes ces études, basées sur la méthode de matrice R directe aux voies propres, confirment que celle-ci forme un outil puissant et fiable pour étudier des états doublement excités des alcalino-terreux. Le fil conducteur de ces travaux est l'extension de la méthode à des états de plus en plus hauts en énergie ainsi que l'étude des états doublement excités nl^2 à paire d'électrons équivalents.

Lorsqu'il s'agit de séries de Rydberg liées ou autoionisantes, la méthode, déjà considérée comme classique, combinant la méthode de matrice R aux voies propres et la théorie du défaut quantique à plusieurs voies (MQDT) est particulièrement adaptée. C'est le cas des séries $4sns$, $4snd$, $3dns$ et $3dnd$ du calcium (chapitre 4) et des séries $6pnf$ et $6pnp$ du baryum (chapitre 5). En revanche, l'étude des états doublement excités autoionisants $6d^2$ et $7p^2$ du baryum a nécessité la reformulation de la méthode directe de matrice R sans pour autant en changer le principe général (calcul variationnel d'une matrice R à la surface d'un volume de réaction fini). La matrice R est maintenant restreinte aux seuls continuums, les états $6d^2$ et $7p^2$ étant contenus dans le volume de réaction.

Dans la première étude (chapitre 4), nous avons utilisé la méthode directe de matrice R en couplage LS pour décrire les spectres pairs du calcium. Les effets de spin-orbite ont été pris en compte par l'utilisation de la technique du changement de repère ($jj - LS$) et l'utilisation des seuils expérimentaux de structure fine dans le traitement MQDT. En ce qui concerne le spectre lié, pour lequel des résultats expérimentaux existaient déjà, nous avons obtenu un très bon accord entre théorie et expérience. En plus, nos prédictions concernant les spectres pairs autoionisants $J = 0, 2$ du calcium sous le seuil $3d$ (deuxième seuil d'ionisation) ont suscité une expérience qui les a confirmées. Cette même expérience a permis d'observer d'autres spectres, associés à d'autres valeurs de J , dont nous avons abordé l'étude théorique. Un résultat particulièrement satisfaisant de cette étude est l'identification des états singulets doublement excités $3d^2$ et $4p^2$ à paire d'électrons

équivalents. Ces niveaux sont très fortement corrélés comme le montre le très fort mélange $3d^2 - 4p^2$.

La deuxième étude (chapitre 5) concerne les séries de Rydberg autoionisantes $6p_{n\ell}$ du baryum qui convergent vers le seuil $6p$ (troisième seuil). Elle a été particulièrement motivée par publication la récente de résultats expérimentaux de très bonne qualité concernant ces séries. Ceux-ci concernent les spectres de photoionisation à partir des états profonds $5d6p$. Les effets de spin-orbite, plus importants dans le baryum que dans le calcium, ont été traités par deux variantes de la méthode de matrice R : construction d'une matrice R en couplage LS suivie du changement de repère ($jj - LS$) et construction directe d'une matrice R en couplage jj . Nous avons montré que ces deux variantes donnent des résultats très voisins pour les états finals $6p_{n\ell}$. En revanche, des phénomènes d'annulation dans le calcul des sections efficaces de photoionisation n'ont pu être décrits que par la méthode de matrice R en couplage jj . Ceux-ci reflètent l'importance des effets de couplage intermédiaire dans les niveaux initiaux, en particulier dans le niveau $5d6p$ 3F_2 . Dans cette même étude, nous avons calculé des paramètres MQDT 'déphasés' que nous avons comparés aux paramètres empiriques utilisés par les expérimentateurs pour l'interprétation des spectres. Ceci nous a permis d'effectuer une analyse critique des hypothèses que les expérimentateurs ont introduites pour simplifier leurs modèles empiriques. L'accord entre les paramètres empiriques et les paramètres calculés est bon. En revanche, nous avons montré que la prise en compte de la variation en énergie des paramètres MQDT et de l'excitation directe des continuums, effets négligés dans les modèles empiriques, modifie de façon significative les spectres théoriques. Enfin, nous avons pu donner une explication de la très grande largeur des niveaux $6p_{n\ell}$ en termes d'oscillations et de recouvrement des fonctions radiales de l'électron externe dans l'état autoionisant et le continuum.

La troisième étude (chapitre 6) concerne les états doublement excités $6d^2$ et $7p^2$ du baryum. Ces états à paires d'électrons équivalents sont situés entre les seuils $6p$ (troisième seuil) et $7s$ (quatrième seuil). Ce travail constitue un prolongement suggéré par l'étude des états $3d^2$ et $4p^2$ du calcium. En même temps, cette troisième étude peut être aussi considérée comme une extension au dessus du seuil $6p$ de celle réalisée sur les séries autoionisantes $6p_{n\ell}$ de même parité. Cependant, et contrairement aux travaux précédents, cette

étude a nécessité l'adaptation de la méthode de la matrice R aux voies propres puisque son application directe à ces états n'a pas été concluante. En effet, en considérant les niveaux $6d^2$ comme les membres les plus bas des séries de Rydberg autoionisantes $6dn_d$, les calculs MQDT se sont révélés être très sensibles à des petits changements des énergies des seuils $6d$. Ceci démontre clairement l'inadéquation de la méthode 'usuelle' (matrice R + MQDT) pour la description des états $6d^2$ et $7p^2$.

La nouvelle méthode que nous avons développée traite les états $6d^2$ et $7p^2$ comme des états liés couplés à plusieurs continous. Du point de vue conceptuel, elle est proche du traitement des résonances introduit par Fano: Une résonance est caractérisée par la position d'un niveau lié en l'absence d'interaction avec les continous, et par un déplacement et une largeur dus au couplage de l'état lié avec les continous. En choisissant un volume de réaction assez grand pour inclure les états $6d^2$, nous avons montré qu'il est possible de calculer les principales observables spectroscopiques (positions, largeurs, rapports de branchement) en construisant une matrice R et par la suite une matrice de collision physique S définies uniquement sur les continous. Les états doublement excités apparaissent alors comme des résonances dans les courbes de variation en énergie des défauts quantiques propres. La construction d'une matrice R en l'absence de l'interaction entre les continous et les niveaux doublement excités permet de définir une matrice de collision non résonante qui décrit les continous diagonalisés. La matrice de collision totale s'écrit alors comme la somme d'un terme non résonant et d'un terme résonant, rendant l'analyse des résonances très simple. Nous avons également utilisé le formalisme de la matrice de retard Q ('time-delay matrix' de Smith) et nous avons relié simplement celle-ci à une densité d'états.

L'étude des résonances $7p^2$ qui interagissent avec les séries de Rydberg $7sns$ et $7snd$ a nécessité une autre extension de la nouvelle méthode afin de prendre en compte ces interactions.

En conclusion à ce travail, nous avons montré que la méthode 'usuelle' reste parfaitement adaptée à l'étude des séries de Rydberg autoionisantes $nlml'$ ($m > n$) convergeant vers des seuils nl moyennement excités et pour lesquelles le moment cinétique orbital de l'électron externe a de faibles valeurs $l' \leq 4$. La difficulté posée par les niveaux profonds

de ces séries peut être résolue avec la nouvelle approche.

Une étude en cours concerne les états $4f^2$ du baryum qui se situent dans une zone d'énergie où des spectres compliqués ont été récemment enregistrés. Le but de cette étude est de voir si la nouvelle approche permet de décrire les états $4f^2$ qui interagissent avec un grand nombre de séries de Rydberg.

D'une façon plus générale, les études envisageables à moyen terme concernent des séries de Rydberg autoionisantes $nlml'$ convergeant vers des seuils nl de plus en plus hauts en énergie et mettant en jeu des moments cinétiques de l'électron externe l' élevés. Pour décrire ces séries et leurs niveaux les plus bas dont les états de Wannier, il est nécessaire de tenir compte des termes multipolaires de l'interaction biélectroniques sur plusieurs dizaines voir plusieurs centaines d'unités atomiques. Dans ce cas, il n'est plus raisonnable de prendre des volumes de réaction de très grande taille puisque d'une part, il faut utiliser d'énormes bases de fonctions, et d'autre part les problèmes liés à la divergence des fonctions de Coulomb pour des énergies négatives risquent de s'amplifier de façon dramatique. Une alternative est d'utiliser un volume de réaction de taille modérée (≤ 100 u.a.) et de résoudre au delà du volume de réaction un système d'équations différentielles couplées.

L'étude des graphes de densité de probabilité en trois dimensions met en évidence des effets de corrélation angulaire et radiale. Nous avons pu interpréter qualitativement les topologies des ces graphes en terme de mélange d'un petit nombre de configurations. En particulier, nous avons montré que les figures de corrélation avec des maxima au 'point de selle de Wannier' ($r_1 = r_2$ et $\theta_{12} = \pi$), obtenus pour des états singulets, sont essentiellement dues aux mélanges entre les états à paire d'électrons équivalents ($3d^2 - 4p^2$ pour le calcium et $6d^2 - 7p^2$ pour le baryum). En revanche, nous n'avons pas cherché à associer quantitativement ces diagrammes de corrélation à des schémas de classification autres que ceux du modèle à électrons indépendants, comme cela a été réalisé sur l'hélium [155]. Une étude plus extensive des états nl^2 des alcalino-terreux lourds devrait permettre d'analyser les différences de comportement par rapport aux systèmes à deux électrons (He, H^- , ...) dues à la présence du coeur ionique et de rechercher un schéma de classification adapté à ces atomes.

Pour décrire les effets de spin-orbite nous avons utilisée une approche perturbative. Celle-ci s'est révélée être très satisfaisante même pour un atome aussi lourd que le baryum. Pour des atomes encore plus lourds, tels que le radium, il est envisageable de réaliser un calcul de matrice R aux voies propres complètement relativiste basé sur l'équation de Breit-Dirac.

Au delà des alcalino-terreux, quelques études ont montré que la méthode de matrice R aux voies propres (non-relativiste) peut être utilisée pour l'étude de systèmes atomiques compliqués tels que les halogènes et autres atomes à couche ouverte ainsi que pour l'étude des petites molécules, ou celle de systèmes atomiques en présence de champs électriques et magnétiques externes. Ces travaux ponctuels ouvrent la porte à un vaste champ d'exploration théorique.

the 1990s, the number of people in the UK who are employed in the public sector has increased from 10.5 million to 12.5 million, and the number of people in the public sector who are employed in health care has increased from 2.5 million to 3.5 million (Department of Health 2000).

There are a number of reasons for the increase in the number of people employed in the public sector. One of the main reasons is the increase in the number of people who are employed in the public sector who are employed in health care. This is due to the fact that the number of people who are employed in the public sector who are employed in health care has increased from 2.5 million to 3.5 million (Department of Health 2000).

Another reason for the increase in the number of people employed in the public sector is the increase in the number of people who are employed in the public sector who are employed in education. This is due to the fact that the number of people who are employed in the public sector who are employed in education has increased from 1.5 million to 2.5 million (Department of Health 2000).

A third reason for the increase in the number of people employed in the public sector is the increase in the number of people who are employed in the public sector who are employed in social care. This is due to the fact that the number of people who are employed in the public sector who are employed in social care has increased from 0.5 million to 1.5 million (Department of Health 2000).

There are a number of reasons for the increase in the number of people employed in the public sector who are employed in health care, education, and social care. One of the main reasons is the increase in the number of people who are employed in the public sector who are employed in health care, education, and social care. This is due to the fact that the number of people who are employed in the public sector who are employed in health care, education, and social care has increased from 2.5 million to 3.5 million, 1.5 million to 2.5 million, and 0.5 million to 1.5 million (Department of Health 2000).

Another reason for the increase in the number of people employed in the public sector who are employed in health care, education, and social care is the increase in the number of people who are employed in the public sector who are employed in health care, education, and social care. This is due to the fact that the number of people who are employed in the public sector who are employed in health care, education, and social care has increased from 2.5 million to 3.5 million, 1.5 million to 2.5 million, and 0.5 million to 1.5 million (Department of Health 2000).

A third reason for the increase in the number of people employed in the public sector who are employed in health care, education, and social care is the increase in the number of people who are employed in the public sector who are employed in health care, education, and social care. This is due to the fact that the number of people who are employed in the public sector who are employed in health care, education, and social care has increased from 2.5 million to 3.5 million, 1.5 million to 2.5 million, and 0.5 million to 1.5 million (Department of Health 2000).

There are a number of reasons for the increase in the number of people employed in the public sector who are employed in health care, education, and social care. One of the main reasons is the increase in the number of people who are employed in the public sector who are employed in health care, education, and social care. This is due to the fact that the number of people who are employed in the public sector who are employed in health care, education, and social care has increased from 2.5 million to 3.5 million, 1.5 million to 2.5 million, and 0.5 million to 1.5 million (Department of Health 2000).

the 1990s, the number of publications on the topic of the present review has increased steadily (see Figure 1).

The present review is organized as follows. Section 2 describes the epidemiology of the disease. Section 3 discusses the pathogenesis of the disease. Section 4 describes the clinical picture of the disease. Section 5 discusses the differential diagnosis. Section 6 describes the management of the disease. Section 7 discusses the prognosis of the disease. Section 8 discusses the prevention of the disease. Section 9 discusses the future of the disease. Section 10 discusses the conclusion of the review.

2. Epidemiology

The disease is a common condition, with a prevalence of approximately 1% in the general population (van't Hof *et al.*, 1998). The prevalence is higher in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998).

The disease is more common in men than in women (van't Hof *et al.*, 1998). The prevalence is higher in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998).

The disease is more common in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998). The prevalence is higher in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998).

The disease is more common in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998). The prevalence is higher in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998).

The disease is more common in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998). The prevalence is higher in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998).

The disease is more common in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998). The prevalence is higher in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998).

The disease is more common in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998). The prevalence is higher in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998).

The disease is more common in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998). The prevalence is higher in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998).

The disease is more common in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998). The prevalence is higher in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998).

The disease is more common in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998). The prevalence is higher in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998).

The disease is more common in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998). The prevalence is higher in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998).

The disease is more common in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998). The prevalence is higher in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998).

The disease is more common in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998). The prevalence is higher in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998).

The disease is more common in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998). The prevalence is higher in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998).

The disease is more common in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998). The prevalence is higher in the elderly and in the institutionalized population (van't Hof *et al.*, 1998).

Annexe A

Les fonctions hypergéométriques dégénérées

La fonction Coulomb régulière $f(\epsilon, \lambda, r)$ s'exprime en fonction de la fonction de Kummer M comme (14.1.3)¹ :

$$f(\epsilon, \lambda, r) = 2^\lambda e^{\pi\eta/2} \frac{|\Gamma(\lambda + 1 + i\eta)|}{\Gamma(2\lambda + 2)} r^{\lambda+1} e^{-ir} M(l + 1 - i\eta, 2\lambda + 2, 2ir). \quad (\text{A.1})$$

où $\eta = -i\nu$ si $\epsilon < 0$ et $\eta = -1/k$ si $\epsilon > 0$.

La fonction de Kummer est une solution de l'équation différentielle (13.1.1)

$$z \frac{d^2 w}{dz^2} + (b - z) \frac{dw}{dz} - aw = 0. \quad (\text{A.2})$$

La fonction de Kummer peut avoir la représentation intégrale suivante (13.2.1):

$$M(a, b, z) = \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(b-a)\Gamma(a)} \int_0^1 e^{zt} t^{a-1} (1-t)^{b-a-1} dt. \quad (\text{A.3})$$

Γ est la fonction d'Euler qui vérifie la relation de récurrence,

$$\Gamma(z + 1) = z\Gamma(z). \quad (\text{A.4})$$

En particulier, si $z = n$ entier, la fonction Γ se réduit à une simple factorielle

$$\Gamma(n + 1) = n! \quad (\text{A.5})$$

¹numéros de la référence [87].

La deuxième solution de l'équation (A.2) est

$$U(a, b, z) = \frac{\pi}{\sin \pi b} \left(\frac{M(a, b, z)}{\Gamma(1+a-b)\Gamma(b)} - z^{1-b} \frac{M(1+a-b, 2-b, z)}{\Gamma(a)\Gamma(2-b)} \right). \quad (\text{A.6})$$

D'autres fonctions reliées aux fonctions de Kummer sont également connues sous le nom de fonctions hypergéométriques dégénérées. Il s'agit des fonctions de Whittaker

$$M_{\kappa, \mu}(z) = e^{-z/2} z^{\mu+1/2} M\left(\frac{1}{2} + \mu - \kappa, 1 + 2\mu, z\right), \quad (\text{A.7})$$

$$W_{\kappa, \mu}(z) = e^{-z/2} z^{\mu+1/2} U\left(\frac{1}{2} + \mu - \kappa, 1 + 2\mu, z\right). \quad (\text{A.8})$$

Pour a, b et $z = x$ réels, les fonctions de Kummer ont les formes asymptotiques suivantes pour $x \rightarrow \infty$:

$$M(a, b, x) \simeq \Gamma(b) \sin(a\pi) \exp\left[(b-2a)\left(\frac{1}{2} \sinh 2\theta - \theta + \cosh^2 \theta\right)\right] \\ \left[(b-2a) \cosh \theta\right]^{1-b} \left[\pi\left(\frac{1}{2}b - a\right) \sinh 2\theta\right]^{-1/2} \quad (\text{A.9})$$

$$U(a, b, x) \simeq \exp\left[(b-2a)\left(\frac{1}{2} \sinh 2\theta - \theta + \cosh^2 \theta\right)\right] \\ \left[(b-2a) \cosh \theta\right]^{1-b} \left[\pi\left(\frac{1}{2}b - a\right) \sinh 2\theta\right]^{-1/2}, \quad (\text{A.10})$$

où θ est défini par

$$\cosh^2 \theta = \frac{x}{(2b-4a)}. \quad (\text{A.11})$$

Ces formes asymptotiques sont valables pour

$$x \gg 2b - a > 1. \quad (\text{A.12})$$

Annexe B

Expressions analytiques de $\rho(\theta_{12})$

Pour les états d^2 ($l_1 = l_2 = 2$), l'expression de $\rho(\theta_{12})$ en couplage LS est

$$\rho(\theta_{12}) = \sum_{k=0,2,4} (-1)^{L-k} \begin{pmatrix} 2 & 2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{Bmatrix} 2 & k & 2 \\ 2 & L & 2 \end{Bmatrix} P_k(\cos \theta_{12}). \quad (\text{B.1})$$

Sachant que les polynômes de Legendre pour $k = 0, 2$ et 4 sont:

$$P_0(\cos \theta_{12}) = 1 \quad (\text{B.2})$$

$$P_2(\cos \theta_{12}) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta_{12} - 1) \quad (\text{B.3})$$

$$P_4(\cos \theta_{12}) = \frac{1}{8}(35 \cos^4 \theta_{12} - 30 \cos^2 \theta_{12} + 3), \quad (\text{B.4})$$

On déduit les expressions suivantes pour $L = 0, 1, 2, 3$ et 4 :

$$\rho_0(\theta_{12}) = \frac{1}{20}(3 \cos^2 \theta_{12} - 1)^2 \quad (\text{B.5})$$

$$\rho_1(\theta_{12}) = \frac{1}{1050}(-35 \cos^4 \theta_{12} + 39 \cos^2 \theta_{12} + 42) \quad (\text{B.6})$$

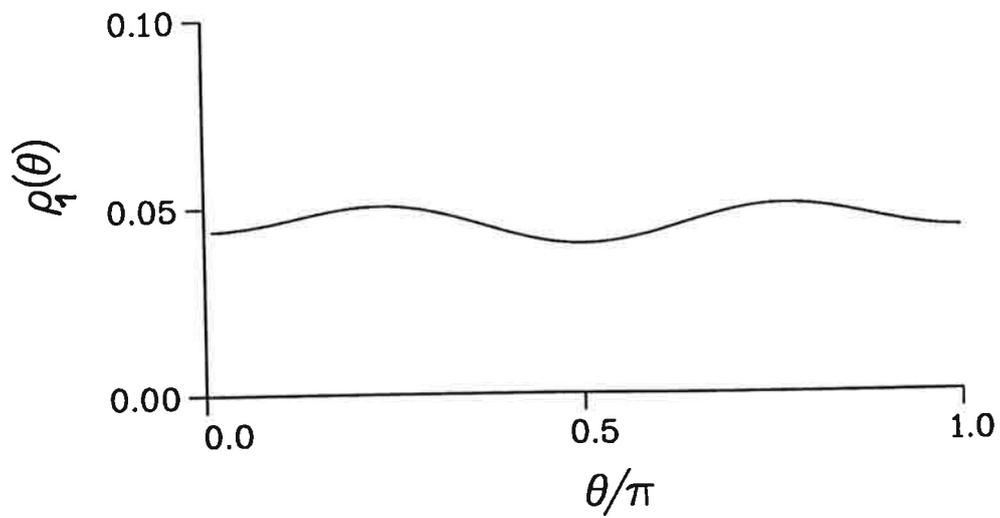
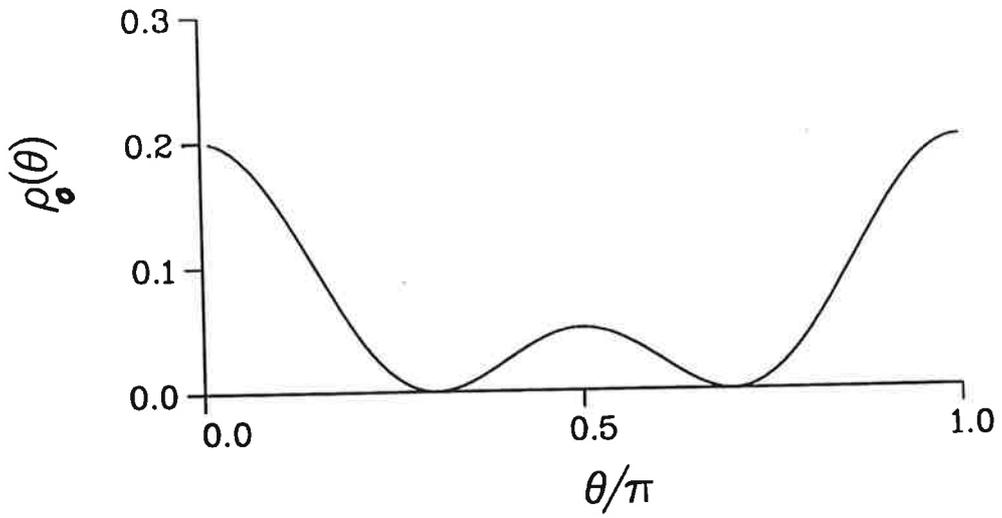
$$\rho_2(\theta_{12}) = \frac{1}{2450}(35 \cos^4 \theta_{12} - 39 \cos^2 \theta_{12} + 104) \quad (\text{B.7})$$

$$\rho_3(\theta_{12}) = \frac{1}{2450}(-35 \cos^4 \theta_{12} + 6 \cos^2 \theta_{12} + 103) \quad (\text{B.8})$$

$$\rho_4(\theta_{12}) = \frac{1}{2540600}(175 \cos^4 \theta_{12} + 124266 \cos^2 \theta_{12} + 974607) \quad (\text{B.9})$$

Les fonctions $\rho_L(\theta_{12})$, représentées sur les figures B.1, sont symétriques par rapport à $\theta_{12} = \pi/2$:

$$\rho_L(\pi/2 + \theta_{12}) = \rho_L(\pi/2 - \theta_{12}).$$



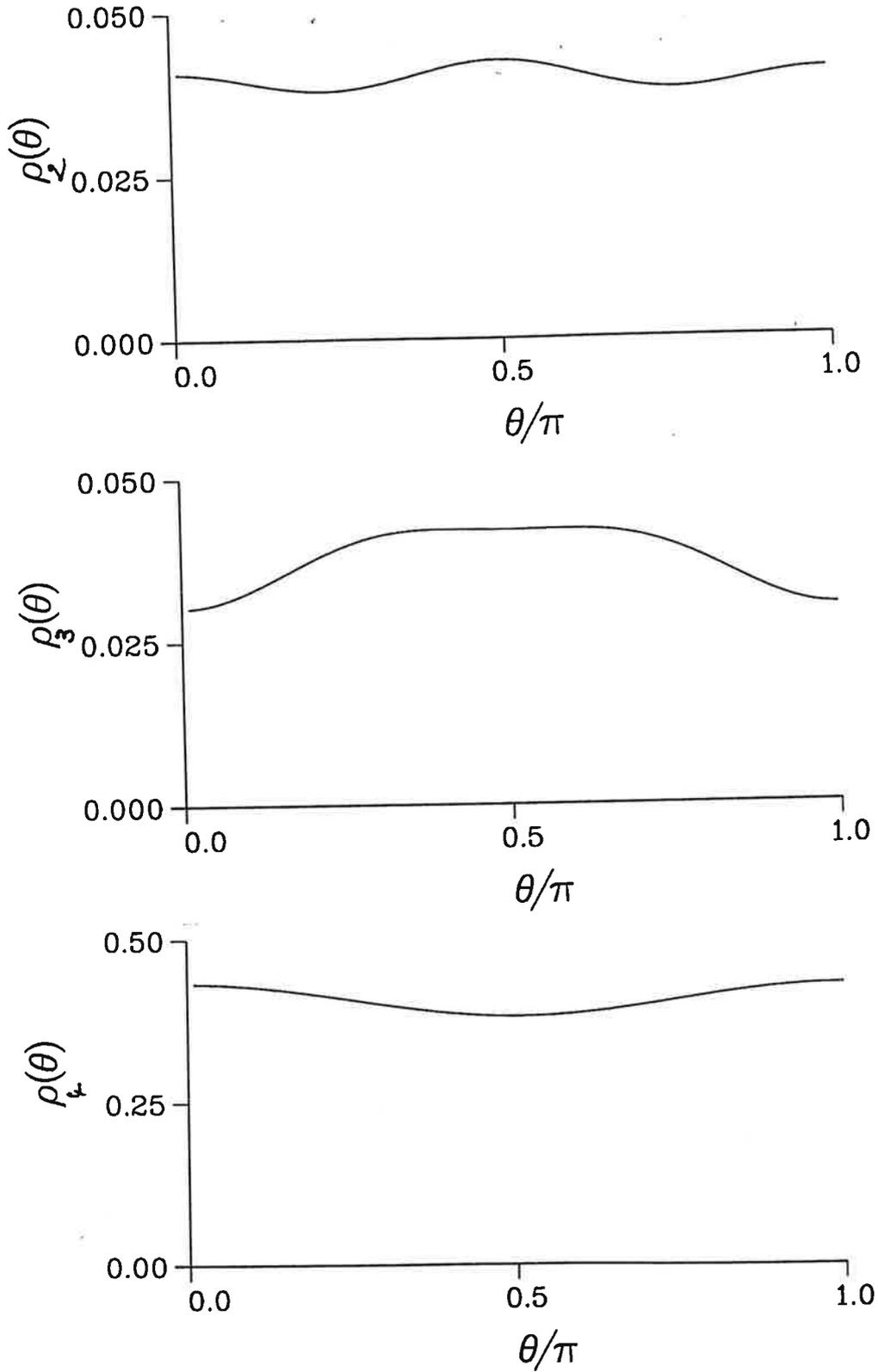


Figure B.1: Les fonctions $\rho_L(\theta_{12})$

Bibliographie

- [1] M Aymar E Luc-Koenig and S Watanabe. *R*-matrix calculation of eigenchannel multichannel quantum defect parameters for strontium. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **20**:4325, 1987.
- [2] M Aymar. Eigenchannel *R*-matrix calculation of the photoabsorption spectrum of strontium. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **20**:6507, 1987.
- [3] M Aymar and J M Lecomte. *R*-matrix calculation of photoionisation from Rydberg states in strontium. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **22**:223, 1988.
- [4] M Aymar. Eigenchannel *R*-matrix calculation of the $J = 1$ odd-parity spectrum of barium. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **23**:2697, 1990.
- [5] E Luc-Koenig and M Aymar. Eigenchannel *R*-matrix calculation of the even-parity $6pnp$ and $6prf$ $J = 0, 1, 2$ autoionizing levels of barium. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **24**:4323, 1991.
- [6] C H Greene and M Aymar. Spin-orbit effects in the heavy alkaline-earth atoms. *Phys. Rev. A*, **44**:1773, 1991.
- [7] R P Madden and K Codling. New autoionizing atomic energy levels in He, Ne and Ar. *Phys. Rev. Lett.*, **10**:516, 1963.
- [8] J W Cooper U Fano and F Prats. Classification of two-electron excitation levels of helium. *Phys. Rev. Lett.*, **10**:518, 1963.

- [9] D R Herrick and O Sinanoglu. Comparison of doubly-excited helium energy levels, isoelectronic series, autoionization lifetimes, and group- theoretical configuration-mixing predictions with large- configuration-interaction calculations and experimental spectra. *Phys. Rev. A*, **11**:97, 1975.
- [10] C D Lin. Classification and supermultiplet structure of doubly excited states. *Phys. Rev. A*, **29**:1019, 1984.
- [11] C D Lin. Correlations of excited electrons. The study of channels in hyperspherical coordinates. *Phys. Rev. A*, **10**:1986, 1974.
- [12] Y K Ho. Doubly excited $^1S^e$ resonance states of helium atom below the N hydrogenic threshold $N \leq 6$. *Phys. Rev. A*, **34**:4402, 1986.
- [13] T N Rescigno. Atomic photoionization by the complex-basis-function expansion method: Application to ground-state and metastable Mg. *Phys. Rev. A*, **31**:607, 1985.
- [14] A K Bhatia and A Temkin. Calculation of autoionization of He and H^- using the projection-formalism. *Phys. Rev. A*, **11**:2018, 1975.
- [15] D H Oza. Phase shifts and resonances for electron scattering by He^+ below the $N = 2$ threshold. *Phys. Rev. A*, **33**:824, 1986.
- [16] C J Mendoza and C J Zeippen. Radiative atomic data for neutral magnesium II. Photoionization cross sections. *Astron. and Astrophys.*, **179**:346, 1987.
- [17] H S Chi K N Huang and K T Cheng. Photoionization of beryllium in the multiconfiguration relativistic random-phase approximation. *Phys. Rev. A*, **43**:4742, 1991.
- [18] Z Altun. Photoionization of atomic magnesium including double- electron resonances. *Phys. Rev. A*, **40**:4968, 1989.
- [19] T N Chang. Photoionization of quasi-two-electron atoms dominated by the doubly-excited autoionization states. *Phys. Rev. A*, **37**:4090, 1988.

- [20] C Froese Fisher and P Saha. Photoionization of magnesium. *Can. Jour. Phys.*, **65**:772, 1987.
- [21] J A Armstrong P Esherick and J J Wynne. Bound even-parity $J=0$ and 2 spectra of Ca: A multichannel quantum defect theory analysis. *Phys. Rev. A*, **15**:180, 1977.
- [22] P Esherick. Bound, even-parity $J=0$ and $J=2$ spectra of Sr. *Phys. Rev. A*, **15**:1920, 1977.
- [23] P Camus and C Morillon. Experimental study of high-lying even-parity states in barium by two-photon absorption spectroscopy. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **10**:L133, 1977.
- [24] P Camus T F Gallagher J-M Lecomte P Pillet and L Pruvost. Observation of an electronic correlation for double- Rydberg states of barium. *Phys. Rev. Lett.*, **62**:2365, 1989.
- [25] U Eichmann V Lange and W Sandner. Dipole structure of planetary atoms. *Phys. Rev. Lett.*, **68**:21, 1992.
- [26] M J Seaton. Quantum defect theory I. General formulation. *Proc. Phys. Soc.*, **88**:801, 1966.
- [27] M J Seaton. Quantum defect theory. *Rep. Prog. Phys.*, **46**:167, 1983.
- [28] U Fano and R P Rau. *Atomic collisions and spectra*. Academic Press, Orlando, 1986.
- [29] M Aymar. Rydberg series of alkaline-earth atoms Ca through Ba. The interplay of laser spectroscopy and multichannel quantum defect analysis. *Phys. Rep.*, **110**:163, 1984.
- [30] U Fano. Quantum defect theory of l uncoupling in H_2 as an example of channel-interaction treatment. *Phys. Rev. A*, **2**:353, 1970.

- [31] C Froese Fischer. Comparison of multichannel quantum defect theory and multi-configuration Hartree-Fock wave functions for alkaline-earth atoms. *Phys. Rev. A*, **24**:631, 1981.
- [32] C Froese Fischer and J E Hansen. MCHF calculations for 1S and 1P Rydberg states in Ca I. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **18**:4031, 1985.
- [33] N Vaecq M Godefroid and J E Hansen. Multiconfigurational Hartree-Fock calculations for singlet terms in neutral strontium. *Phys. Rev. A*, **38**:2830, 1988.
- [34] S J Rose N C Pyper and I P Grant. Studies in multiconfiguration Dirac-Fock theory II. The even-parity low-lying spectrum of Ba I. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **11**:755, 1978.
- [35] Z Altun S L Carter and H P Kelly. Photoionization cross section of neutral calcium including double electron resonances. *Phys. Rev. A*, **27**:1943, 1983.
- [36] D Frye and H P Kelly. Calculation of strontium photoionisation including double-electron resonances. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **20**:L677, 1987.
- [37] P Scott A E Kingston and A Hibbert. Photoionization of neutral calcium. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **16**:3945, 1983.
- [38] K Bartschat M R H Rudge and P Scott. Photoionization of barium. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **19**:2469, 1986.
- [39] K Bartschat B McLaughlin and D Hoversten. Photoabsorption and excitation of atomic barium from the $(6s6p) ^1P_1^o$ state. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **24**:3359, 1991.
- [40] C H Greene. Variational calculation of channel interaction parameters. In J Briggs H Kleinpoppen and H Lutz, editors, *Fundamental Process of Atomic Dynamics*. Plenum New York, 1988.
- [41] P F O'Mahony and S Watanabe. Channel coupling in the $^1D^e$ spectrum of beryllium. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **18**:L239, 1985.

- [42] P F O'Mahony and C H Greene. Doubly excited states of beryllium and magnesium. *Phys. Rev. A*, **31**:250, 1985.
- [43] P F O'Mahony. Electron correlations in atomic valence shells: magnesium and aluminium. *Phys. Rev. A*, **32**:908, 1985.
- [44] B Yoo. *Theoretical description of doubly excited states of molecular hydrogen*. PhD thesis, Louisiana State University USA, 1990.
- [45] C H Greene. Atomic photoionization in a strong magnetic field. *Phys. Rev. A*, **28**:2209, 1983.
- [46] G Breit. Scattering matrix of radioactive states. *Phys. Rev.*, **58** :1068, 1940.
- [47] J A Wheeler. On the mathematical description of light nuclei by the method of resonating group structure. *Phys. Rev.*, **52**:1107, 1937.
- [48] E P Wigner. Resonance reactions and anomalous scattering. *Phys. Rev.*, **70**:15, 1946.
- [49] E P Wigner. Resonance reactions. *Phys. Rev.*, **70**:606, 1946.
- [50] E P Wigner and L Eisenbud. Higher angular momenta and long range interaction in resonance reactions. *Phys. Rev.*, **72**:29, 1947.
- [51] G Breit and E P Wigner. Capture of slow neutrons. *Phys. Rev.*, **49**:519, 1936.
- [52] V F Weisskopf and E P Wigner ¹. Berechnung der natürlichen linienbreite auf grund der Diracschen lichttheorie. *Z. Physik*, **63**:54, 1930.
- [53] L D Landau and E M Lifschitz. *Quantum mechanics. non relativistic theory. volume 3*. Pergamon Press, 1962.
- [54] Kapur and Peierls. The dispersion formula for nuclear reactions. *Proc. Roy. Soc. (London) A*, **166**:277, 1938.

¹je remercie P Nosbaum de m'avoir traduit cet article

- [55] A M Lane and R G Thomas. R - matrix theory of nuclear reactions. *Rev. Mod. Phys.*, **30**:257, 1958.
- [56] E P Wigner. On the statistical distribution of the widths and spacings of nuclear resonance levels. *Proc. Cambridge. Phil. Soc.*, **47**:790, 1951.
- [57] E P Wigner. On a class of analytic functions from the quantum theory of collisions. *Ann. Math.*, **53**:36, 1951.
- [58] E P Wigner. On the connection between the distribution of poles and residues for an R function and its invariant derivative. *Ann. Math.*, **55**:7, 1952.
- [59] E P Wigner. Simplified derivation of the properties of elementary transcendentals. *Amer. Math. Monthly.*, **59**:669, 1952.
- [60] E P Wigner and J V Neumann. Significance of Loewner's theorem in the quantum theory of collisions. *Ann. Math.*, **59**:418, 1954.
- [61] N G van Kampen. S matrix and causality condition. I. Maxwell field. *Phys. Rev.*, **89**:1072, 1953.
- [62] N G van Kampen. S matrix and causality condition. II. Nonrelativistic particles. *Phys. Rev.*, **91**:1267, 1953.
- [63] W Schützer and J Tiomno. On the connection of the scattering and derivative matrices with causality. *Phys. Rev.*, **83**:249, 1951.
- [64] J D Jackson. A variational approach to nuclear reactions. *Phys. Rev.*, **83**:301, 1951.
- [65] W Kohn. Variational methods in nuclear collision problems. *Phys. Rev.*, **74**:1763, 1948.
- [66] M Danos and W Greiner. Eigenchannel theory of nuclear reactions. *Phys. Rev.*, **146**:708, 1966.
- [67] P G Burke A Hibbert and W D Robb. Electron scattering by complex atoms. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **4**:153, 1971.

- [68] P G Burke and W D Robb. The R -matrix theory of atomic processes. *Adv. At. Mol. Phys.*, **11**:143, 1975.
- [69] U Fano and C M Lee. Variational calculation of R matrices. Application to Ar photabsorption. *Phys. Rev. Lett.*, **31**:1573, 1973.
- [70] C M Lee. Spectroscopy and collision theory. III. Atomic eigenchannel calculation by a Hatree-Fock-Roothaan method. *Phys. Rev. A*, **10**:584, 1974.
- [71] C M Lee. Spin polarization and angular distribution of photoelectrons in the Jacob-Wick helicity formalism. Application to autoionization resonances. *Phys. Rev. A*, **10**:584, 1974.
- [72] C M Lee. Multichannel photodetachment theory. *Phys. Rev. A*, **10**:584, 1974.
- [73] G Raseev and H Le Rouzo. Electronic ab initio quantum-defect theory. Low-resolution H_2 photoionization spectrum. *Phys. Rev. A*, **27**:268, 1983.
- [74] H Le Rouzo and G Raseev. Finite-volume variational method: First application to direct molecular photoionization. *Phys. Rev. A*, **29**:1214, 1984.
- [75] G Breit. Theory of resonance reactions and allied topics. *Handbuch der Physics*, **XLI/1**:1, 1959.
- [76] C Mahaux and H A Weidenmüller. Comparison between the R -matrix and eigenchannel methods. *Phys. Rev.*, **170**:847, 1968.
- [77] P J A Buttle. Solution of coupled equations by R -matrix techniques. *Phys. Rev.*, **160**:719, 1967.
- [78] M Le Douneuf Vo Ky Lan P G Burke and K T Taylor. The photoionization of neutral aluminium. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **8**:2640, 1975.
- [79] R F Barrett L C Biedenharn M Danos P P Delsanto W Greiner and H G Wahsweiler. The eigenchannel method and related theories for nuclear physics. *Rev. Mod. Phys.*, **45**:44, 1973.

- [80] C Cohen-Tannoudji B Diu et F Laloë. *Mécanique quantique. tome I*. Hermann, 1977.
- [81] L Chambadal. *Dictionnaire de Mathématiques*. Hachette, 1981.
- [82] C H Greene and L Kim. Streamlined eigenchannel treatment of open-shell spectra. *Phys. Rev. A*, **38**:5953, 1988.
- [83] F Robicheaux. Driving nuclei with resonant electrons: Ab initio study of $(e + H_2) \ ^2\Sigma_v^+$. *Phys. Rev. A*, **43**:5946, 1991.
- [84] K Bartschat and C H Greene. Short-range correlation and relaxation effects on the $(6p^2) \ ^1S_0$ autoionizing state of atomic barium. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **26**:L109, 1993.
- [85] F Robicheaux and C H Greene. Valence shell photoabsorption spectra of C, Si, Ge and Sn. .
- [86] F S Ham. The quantum defect theory. *Solid St. Phys.*, **1**:127, 1955.
- [87] M Abramowitz and I Stegun. *Handbook of mathematical functions*. Dover Publications INC. New York, 1972.
- [88] C Greene U Fano and G Strinati. General form of quantum defect theory. *Phys. Rev. A*, **19**:1485, 1979.
- [89] A Messiah. *Mécanique quantique. Tome I*. Dunod, 1969.
- [90] M Gailitis. Behavior of cross sections near threshold of a new reaction in the case of a Coulomb attraction field. *Sov. Phys. JETP*, **17**:1328, 1963.
- [91] C H Greene and C Jungen. Molecular applications of quantum defect theory. *Adv. At. Mol. Phys.*, **21**:51, 1985.
- [92] K T Lu. Spectroscopy and collision theory. The Xe absorption spectrum. *Phys. Rev. A*, **4**:579, 1971.

- [93] C H Greene. Photoabsorption spectra of the heavy alkali-metal negative ions. *Phys. Rev. A*, **42**:1405, 1990.
- [94] K T Lu and U Fano. Graphic analysis of perturbed Rydberg series. *Phys. Rev. A*, **2**:81, 1970.
- [95] J J Wynne and J A Armstrong. Systematic behavior in alkaline earth spectra: A multichannel quantum defect analysis. *IBM J. Res. Dev.*, **23**:490, 1979.
- [96] W E Cooke T F Gallagher S A Edelstein and R M Hill. Doubly excited autoionizing Rydberg states of Sr. *Phys. Rev. Lett.*, **40**:178, 1978.
- [97] P Camus P Pillet and J Boulmer. Spectroscopic studies of $9dn'd$ doubly excited autoionising states of neutral barium. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **18**:L481, 1985.
- [98] U Fano. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Phys. Rev.*, **124**:1866, 1961.
- [99] A Giusti-Suzor and U Fano. Alternative parameters of channel interactions: I Symmetry analysis of the two-channel coupling. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **17**:215, 1984.
- [100] W E Cooke and C L Cromer. Multichannel quantum defect theory and an equivalent N -level system. *Phys. Rev. A*, **32**:2725, 1985.
- [101] J M Lecomte. Parametrisation of resonance structures in the multichannel quantum defect theory. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **20**:3645, 1987.
- [102] G Herzberg and Ch Jungen. *J. Mol. Spectrosc.*, **41**:425, 1972.
- [103] L Pruvost. Thèse de Doctorat. *Corrélations Electroniques des Etats Double-Rydberg du Baryum: Contributions Expérimentales et Théoriques*. Université de Paris-sud, centre d'Orsay, 1990.

- [104] W Eissner H Nussbaumer H E Saraph and M J Seaton. Resonances in cross sections for excitation of forbidden lines in O^{2+} . *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **2**:341, 1969.
- [105] J M Lecomte. Thèse Doctorat de troisième cycle. *Etude générale du couplage de plusieurs états discrets avec plusieurs continus: applications aux spectres de photoionisation Stark d'atomes alcalins et aux effets d'un rayonnement intense sur l'ionisation multiphotonique et l'autoionisation*. Université de Paris-sud, centre d'Orsay, 1983.
- [106] J Neukammer H Rinneberg G Jönsson W E Cooke H Hieronymus A König and K Vietze. Autoionization inhibited by internal interferences. *Phys. Rev. Lett.*, **55**:1979, 1985.
- [107] Y Zhu E Xu and T F Gallagher. Energy and angular distribution of autoionization electrons and channel interaction effects for the Sr $5pns$ $J=1$ autoionizing series. *Phys. Rev. A*, **36**:3751, 1987.
- [108] J P Desclaux. Hartree Fock Slater self consistent field calculations. *Comp. Phys. Comm.*, **1**:216, 1969.
- [109] C H Greene and L Kim. Two-electron excitation in atomic calcium. I. *Phys. Rev. A*, **36**:2706, 1987.
- [110] M Klapisch. Thèse de doctorat. *Le potentiel paramétrique: Une nouvelle méthode pour le calcul des fonctions d'onde atomiques*. Université de Paris, Faculté des sciences d'Orsay, 1969.
- [111] B R Judd. *Operator techniques in atomic spectroscopy*. Mc Graw Hill, 1963.
- [112] D W Norcross. Photoabsorption by cesium. *Phys. Rev. A*, **7**:606, 1973.
- [113] M Aymar and M Crance. Two-photon ionisation of caesium ground state: theoretical calculation of the interference minimum near the $7p$ threshold. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **15**:719, 1982.

- [114] R D Cowan. *The theory of atomic structure and spectra*. University of California Press, 1981.
- [115] C M Brown S G Tilford and M L Ginter. Absorption spectrum of Ca I in the 1580-2090 Å region. *J. Opt. Soc. Am.*, **63**:1454, 1973.
- [116] C H Greene and L Kim. Two-electron excitation in atomic calcium. II. Fine-structure effects. *Phys. Rev. A*, **36**:4272, 1987.
- [117] C H Greene and L Kim. Two-electron excitation in atomic calcium. III. High-lying resonances above the 4p threshold. *Phys. Rev. A*, **38**:2368, 1988.
- [118] R F Bacher. The interaction of configurations: sd-p². *Phys. Rev.*, **43**:264, 1933.
- [119] K T Lu. Quantum-defect analysis of the effects of np² terms on the singlet terms of alkaline earths and of their isoelectronic sequences. *J. Opt. Soc. Am.*, **64**:706, 1974.
- [120] P Esherick J A Armstrong R W Dreyfus and J J Wynne. Multiphoton ionization spectroscopy of high-lying even- parity states in calcium. *Phys. Rev. Lett.*, **36**:1296, 1976.
- [121] H Friedrich and E Trefftz. Configuration mixing and oscillator strengths for some two-electron spectra (Ca i, Ba i, and others). *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **9**:333, 1968.
- [122] T Nomura and H Tatewaki. Electronic structure of calcium Rydberg series. the 4sns ¹S and ³S series. *Phys. Rev. A*, **26**:1516, 1982.
- [123] R K Nesbet and H W Jones. Calculations of oscillator strengths and excitation energies for valence-shell states of Mg and Ca. *Phys. Rev. A*, **16**:1161, 1977.
- [124] K S Bhatia J P Connerade and Y Makdisi. New study of the even-parity spectrum of Ca I and of the influence of collisions on high Rydberg states. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **23**:3475, 1990.

- [125] M Aymar and M Telmini. Eigenchannel R -matrix study of the $J=0$ and $J=2$ even-parity spectra of calcium below the $3d_{3/2} \text{Ca}^+$ threshold. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **24**:4935, 1991.
- [126] A Bolvinos A Jimoyiannis S Assimopoulos and P Tsekeris. Laser optogalvanic spectroscopy of the even-parity $3dnl$ $J = 0$ and $J = 2$ autoionizing Rydberg states of calcium. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **25**:L533, 1992.
- [127] J Sugar and C Corliss. Atomic energy levels of potassium through nickel. *J. Phys. Chem. Data*, **14**:51, 1985.
- [128] A W Weiss. Correlation in excited states of atoms. *Adv. At. Mol. Phys.*, **9**:1, 1973.
- [129] C E Moore. *Atomic Energy Levels I*. Nat'l. Bureau Stnds. (U.S.) Circ. 467 (U.S.G.P.O., Washington, D.C., 1949.
- [130] M E Kellman and D R Herrick. Rotor-like spectra for some doubly excited two-electron states. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **11**:L755, 1978.
- [131] M E Kellman and D R Herrick. Ro-vibrational collective interpretation of supermultiplet classifications of intrashell levels of two-electron atoms. *Phys. Rev. A*, **22**:1536, 1980.
- [132] D R Herrick and M E Kellman. Novel supermultiplet energy levels for doubly excited He. *Phys. Rev. A*, **21**:418, 1980.
- [133] J M Rost and J S Briggs. Diabatic molecular description of symmetric doubly excited atomic states. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **21**:L233, 1988.
- [134] N Morita and T Suzuki. Laser spectroscopic observation and large-scale configuration-interaction calculation of doubly excited $msns$ $^1S^e$ states of Ca atoms. *Phys. Rev. A*, **41**:2370, 1990.
- [135] R Kachru N H Tran P Pillet and T F Gallagher. Angular distributions and branching ratios of the electrons ejected from the $[6p_{1/2(3/2)}n_s_{1/2}]_{J=1}$ autoionizing states. *Phys. Rev. A*, **31**:218, 1985.

- [136] R Kachru H B van Liden van den Heuvel and T F Gallagher. Resolution of the $ba (6p;nd_j)_1$ and $(6p;nd_j)_3$ autoionizing states and their mixing with the $(6p;ns_{1/2})_1$ and $(6p;ng_j)_3$ states. *Phys. Rev. A*, **31**:700, 1985.
- [137] R J de Graaff W Ubachs W Hogervorst and M Abutaleb. Narrow $6p_{1/2,3/2}npJ = 1$ autoionizing Rydberg series in barium and their interaction with $6p_{3/2}nf$ states. *Phys. Rev. A*, **42**:5473, 1990.
- [138] J G Story E G Yap and W E Cooke. Spectroscopy of the $6p_{3/2}np$ states of barium. *Phys. Rev. A*, **39**:5127, 1989.
- [139] B Carré P d'Oliveira P R Fournier F Gounand and M Aymar. $6p_{1/2,3/2}np; J = 0, 1, 2$ autoionizing series in atomic barium. *Phys. Rev. A*, **42**:6545, 1990.
- [140] S A Bhatti C L Cromer and W E Cooke. Analysis of the Rydberg character of the $5d7d \ ^1D_2$ state of barium. *Phys. Rev. A*, **24**:161, 1981.
- [141] F Gounand T F Gallagher W Sandner K A Safinya and R Kachru. Interaction between two Rydberg series and autoionizing levels in barium. *Phys. Rev. A*, **27**:1925, 1983.
- [142] O C Mullins Y Zhu E Y Xu and T F Gallagher. Channel interaction of the three $6pndJ = 3$ autoionizing series in barium. *Phys. Rev. A*, **32**:2234, 1985.
- [143] S M Jaffe R Kachru H B van Linden van den Heuvel and T F Gallagher. Ba $6png$, $J=3$ and $J=5$ autoionizing states. *Phys. Rev. A*, **32**:1480, 1985.
- [144] E A J M Bente and W Hogervorst. $6pnf[J=2,3,4]$ and $6pnh[J=4,5,6]$ autoionising series of Ba. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **23** :1403, 1990.
- [145] R R Jones and T F Gallagher. Autoionization of high- l Ba $6p_{1/2}nl$ states. *Phys. Rev. A*, **38**:2846, 1988.
- [146] R R Jones C J Dai and T F Gallagher. Ba $6p;nf_j$ autoionizing series. *Phys. Rev. A*, **41**:316, 1990.

- [147] X Wang J G Story and W E Cooke. Intraconfiguration interactions in barium $6p_{1/2}nf$ autoionizing states. *Phys. Rev. A*, **43**:3535, 1991.
- [148] M Abutaleb R J de Graaff W Ubachs and W Hogervorst. $6p_{1/2,3/2}nfJ = 1 - 5$ autoionizing series of barium. *Phys. Rev. A*, **44**:4187, 1991.
- [149] P Grundevik H Lundberg L Nilsson and G Olsson. Hyperfine structure in the $6p5d$ configuration and isotope shifts in transitions between the $6s5d$ and $6p5d$ configuration in Ba I. *Z. Phys. A*, **306**:195, 1982.
- [150] E Luc-Koenig and M Aymar. *R*-matrix calculation of the energy-positions of highly lying $4fnf J = 5, 6$ autoionising levels of barium. *J. Phys. II France*, **2**:865, 1992.
- [151] J Macek. Behavior of eigenphases near a resonance. *Phys. Rev. A*, **2**:1101, 1970.
- [152] C J Goebel and K W McVoy. Eigenphases and the generalized Breit-Wigner approximation. *Phys. Rev.*, **164**:1932, 1967.
- [153] F T Smith. Lifetime matrix in collision theory. *Phys. Rev.*, **118**:349, 1960.
- [154] R H Dalitz and R G Moorhouse. What is resonance ? *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **318**:279, 1970.
- [155] C D Lin. Doubly excited states, including new classification schemes. *Adv. At. Mol. Phys.*, **22**:77, 1986.
- [156] C D Lin. Classification of doubly excited states of two-electron atoms. *Phys. Rev. Lett.*, **51**:1348, 1983.
- [157] J H Macek. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **1**:831, 1983.
- [158] G S Ezra and R S Berry. Quantum states of two particles on concentric spheres. *Phys. Rev. A*, **28**:1989, 1983.
- [159] G S Ezra and R S Berry. Collective and independent-particle motion in doubly excited two-electron atoms. *Phys. Rev. A*, **28**:1974, 1983.

- [160] S Watanabe and C D Lin. Demonstration of moleculelike modes of doubly excited states in hyperspherical coordinates. *Phys. Rev. A*, **34**:823, 1986.
- [161] M Telmini M Aymar and J-M Lecomte. Eigenchannel R -matrix calculation of the even- parity 6pnf $J=2,3,4$ autoionizing states of barium. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, **26**:233, 1993.
- [162] J-M Lecomte M Telmini M Aymar and E luc Koenig. R -matrix analysis of the $6d^2$ and $7p^2$ resonances of barium. soumis à. *J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys.*, , 1993.

Nom: TELMINI
Prénom: Mourad
Titre: Contributions à l'étude théorique des états doublement excités des alcalino-terreux.

Résumé:

Cette thèse présente trois études théoriques d'états doublement excités d'alcalino-terreux (calcium et baryum). Toutes ces études utilisent la méthode de matrice R aux voies propres.

Dans la première étude, nous nous sommes intéressés aux spectres pairs liés et autoionisants de $J = 0$ et 2 du calcium sous le seuil d'ionisation $3d$. Nous avons montré que la méthode 'classique' qui combine la méthode de matrice R à celle du défaut quantique à plusieurs voies est bien adaptée à la description de ces spectres dominés par la présence des niveaux doublement excités $3d^2$ et $4p^2$ très fortement corrélés. Les prédictions concernant des niveaux autoionisants ont suscité une expérience qui les a confirmées.

La deuxième étude concerne les séries de Rydberg autoionisantes $6p_{n\ell}$ du baryum. Nous avons présenté une interprétation des très grandes largeurs d'autoionisation des niveaux $6p_{n\ell}$ et parfaitement reproduit les spectres de photoionisation expérimentaux. Cette étude a permis de comparer deux traitements différents de l'interaction spin-orbite, importante dans cet atome lourd.

Enfin, dans la troisième étude nous avons montré que la méthode 'classique' utilisée dans les deux études précédentes ne permet pas de décrire correctement les états autoionisants à paires d'électrons équivalents $6d^2$ et $7p^2$ du baryum. Nous avons développé une nouvelle méthode basée sur la construction d'une matrice R n'agissant que sur les continus et sur l'analyse des caractéristiques des résonances (positions, largeurs,...) à partir de la matrice de retard ('time-delay matrix'). Les premières comparaisons avec des résultats expérimentaux très récents sont encourageantes.

Mots clés

États doublement excités	Corrélations électroniques	Alcalino-terreux
Matrice R aux voies propres	Théorie de défaut quantique	Matrice de retard
Séries de Rydberg perturbées	Spectres de photoionisation	Autoionisation