

THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité : Physique Théorique

présentée à l'Observatoire de MEUDON

par

Olivier DULIEU

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Sujet: Etude des systèmes atomiques à deux électrons externes par la méthode de fonction d'onde corrélée de Pluinage. Application à l'étude des ions alcalins négatifs.

Soutenu le 26 Juin 1987 devant le Jury composé de :

M.	R. McCARROLL	Président
M.	J. BAUCHE	
Mme	M. CORNILLE	
Mme	M. FRECON	Examineurs
M.	J.C. GAY	
M.	C. LE SECH	
Mme	F. MASNOU-SEEUWS	

A mes parents, à ma famille.

Je suis arrivé au port U.A. 812, sur les côtes de MEUDON en septembre 1984, où j'ai été accueilli - je lui en suis très reconnaissant - par le capitaine de l'un des navires à quai, M. Claude LE SECH, qui me proposa une croisière à son bord. Avec l'accord de Mme Sylvie SAHAL, directrice du port, qui a accepté sans hésiter de me compter parmi son équipe, nous avons appareillé pour un long voyage incertain.

A la proue, on distingue la plaque qui porte le nom du navire, celui de M. le Professeur P. PLUVINAGE, avec qui j'ai pu correspondre durant ces années.

A l'arrivée au quai "Soutenance de Thèse", un certain nombre de navigateurs éprouvés m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner avec intérêt mon livre de bord: j'adresse toute ma gratitude à Mesdames Marguerite CORNILLE, Monique FRECON et Françoise MASNOU, ainsi qu'à Messieurs Jacques BAUCHE, Ron McCARROLL et Jean-Claude GAY.

Durant tout ce périple, de nombreuses personnes m'ont fait bénéficier de leur expérience et de leurs conseils, gonflant la voilure du navire de nouveaux souffles. Je remercie vivement Mesdames M. AYMAR, C. COURBIN-GAUSSORGUES, A. HENRIET, F. MASNOU, ainsi que Messieurs P. CAMUS, R. McCARROLL, M. CHERET, P. PILLET.

Une traversée en mer est ponctuée d'escales au cours desquelles on retrouve tous les navigateurs du port. Mesdames A. CHEVILLOT, M. CORNILLE, M. LOULERGUE, C. STEHLE ainsi que Messieurs J. DUBAU, N. TRAN-MINH, H. Van REGEMORTER, C.J. ZEIPPEN les ont rendues particulièrement intéressantes, enrichissantes et amicales.

Des bateaux, j'en ai pris beaucoup. Mais le seul qui ait tenu le coup, qui n'ait jamais viré de bord, il s'appelle "Les Copains d'abord" (BRASSENS 1964). L'équipage s'appelle Corinne, Rachida, Brahim, Eric, Gérard, Jean-Gabriel, Jean-Michel, Pascal.

A la recherche d'un Trésor...

TABLE DES MATIERES

<u>RESUMES.</u>	7
<u>INTRODUCTION.</u>	8
<u>CHAPITRE I: Le point sur les études expérimentales et théoriques existantes pour le problème des états doublement excités des systèmes atomiques à deux électrons: cas de l'Hélium.</u>	13
<u>I/ METHODES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX.</u>	15
◇ Excitation par impact de photons: photo-absorption, photoionisation.	15
◇ Excitation par impact électronique.	20
◇ Excitation par impact de particules lourdes: protons ions.	23
◇ Spectroscopie "Beam-Foil": interaction faisceau-feuille mince.	26
<u>II/ ETUDES THEORIQUES DES ETATS DOUBLEMENT EXCITES DE L'HELIUM.</u>	30
◇ Méthode "close-coupling".	32
◇ Formalisme des opérateurs de projection.	34
◇ Méthode de la matrice tronquée (TDM).	38
◇ Méthode de la rotation complexe.	40
◇ Méthode des coordonnées hypersphériques.	44
◇ Formalisme de la théorie des groupes.	48

<u>CHAPITRE II: Hypothèse d'un changement de fonction: Méthode de PLUVINAGE.</u>	56
I/ <u>CARACTERISTIQUES EXACTES DE LA FONCTION D'ONDE.</u>	57
◇ Séparation des angles dans la problème à deux électrons.	57
◇ "Cusp conditions" ou conditions de Kato.	60
◇ Développement de Fock.	61
◇ Remarques sur la forme asymptotique.	65
◇ Théorème du viriel.	65
II/ <u>HYPOTHESE D'UN CHANGEMENT DE FONCTION.</u>	66
III/ <u>METHODE DE PLUVINAGE.</u>	75
IV/ <u>RESULTATS NUMERIQUES: ETAT FONDAMENTAL DE He ET DE SA SERIE ISOELECTRONIQUE.</u>	93
<u>APPENDICE AII.1.</u>	
◇ Solution générale de la méthode de Pluvinage.	103
<u>APPENDICE AII.2.</u>	
◇ Fonction de collision à énergie complexe.	108
<u>CHAPITRE III: Application à He et H⁻: énergies des états doublement excités, largeurs d'autoionisation.</u>	110
I/ <u>ETATS SIMPLEMENT EXCITES.</u>	111
◇ Etats les plus bas dans chaque symétrie $L > 0$.	111
◇ Etats monoexcités supérieurs.	114
II/ <u>ETATS DOUBLEMENT EXCITES DE L'HELIUM.</u>	118
III/ <u>LARGEURS D'AUTOIONISATION.</u>	124

IV/ <u>L'ION H⁻</u> ,	128
◇ Energie de l'état fondamental.	128
◇ Etats autoionisants.	130
 <u>APPENDICE AIII.1:</u>	
◇ A propos des calculs numériques	135
 <u>APPENDICE AIII.2:</u>	
◇ Recouvrements pour les configurations de He.	136
 <u>APPENDICE AIII.3:</u>	
◇ Recouvrements pour les configurations de H ⁻ .	139
 <u>CHAPITRE IV: Application de la méthode de Pluvinage aux ions alcalins négatifs.</u>	141
 I/ <u>BILAN DES MESURES ET CALCULS DE L'AFFINITE ELECTRONIQUE DES IONS ALCALINS NEGATIFS.</u>	142
 II/ <u>INTRODUCTION D'UN POTENTIEL MODELE DANS LA METHODE DE PLUVINAGE.</u>	150
◇ Application: calcul des affinités électroniques.	152
 III/ <u>ETATS DOUBLEMENT EXCITES DES IONS ALCALINS NEGATIFS.</u>	156
 <u>CONCLUSION: Développements et Perspectives.</u>	166
 <u>ANNEXES: Graphes des fonctions numériques citées.</u>	170
 <u>REFERENCES.</u>	177

RESUME :

La méthode de fonction d'onde corrélée de Pluinage, déjà employée dans l'étude de systèmes moléculaires et collisionnels dans lesquels deux électrons jouent un rôle prépondérant, est présentée pour les systèmes atomiques à deux électrons.

Une étude détaillée des états excités et autoionisants de l'atome d'Hélium est réalisée par cette méthode. Les résultats sont comparés aux mesures expérimentales et aux calculs d'autres approches théoriques, permettant le test de la précision de notre approche.

La méthode de Pluinage est ensuite étendue à l'analyse des systèmes atomiques à deux électrons externes, notamment les ions alcalins négatifs Li^- , Na^- , K^- .

Un certain nombre de perspectives sont envisagées, en particulier en ce qui concerne l'étude de certains processus collisionnels à basse énergie.

ABSTRACT :

Until now, the Pluinage correlated wave function method was used to study two - electron molecular and collisional systems. In this thesis the Pluinage method is proposed for the study of two - electron atomic systems.

A detailed study of excited and autoionizing states of Helium atom have been performed using this method. A careful comparison with available experimental and theoretical results has been carried out to check the accuracy of the Pluinage method.

This approach is then extended to the analysis of two - external - electron systems such as alkali - negative ions Li^- , Na^- , K^- .

Further developments are discussed in conclusion, especially related to low energy collisional problems.

MOTS - CLES:

Systèmes à deux électrons; Etats doublement excités; Fonction d'onde corrélée; Autoionisation; Ions alcalins négatifs.

INTRODUCTION

La plupart des progrès réalisés dans la description de la matière est due sans aucun doute aux succès remarquables de modèles à particules indépendantes. Une illustration évidente en est la classification périodique des éléments interprétée comme le remplissage successif de "sous-couches" électroniques déterminées par le calcul de l'influence moyenne du noyau atomique et d'un certain nombre d'électrons sur un électron supplémentaire.

Le travail présenté dans cette thèse constitue un pas supplémentaire dans une étude des systèmes à deux électrons entamée en 1981: AUBERT-FRECON et LE SECH (1981) ont développé une approche proposée par PLUVINAGE (1950) pour le calcul de l'état fondamental des molécules et ions moléculaires à deux électrons H_2 , He_2^{2+} , HeH^+ , qu'ils ont ensuite prolongée aux états simplement et doublement excités de ces systèmes (AUBERT-FRECON et al. 1981, 1983, 1984, LE SECH et AUBERT-FRECON 1982). L'exploration de la méthode dite de Pluvinage s'est poursuivie dans plusieurs thèses et publications, notamment par l'étude des molécules et ions moléculaires à deux électrons externes comme Li_2 , Na_2 , K_2 , LiH ... (HENRIET 1983, ALIKACEM 1986; HENRIET et al. 1984, 1985 HENRIET et MASNOU-SEEUWS 1987). De récents travaux ont été consacrés à l'extension aux problèmes d'échange de charge dans les collisions d'ions multichargés du type $He^{2+} + He \rightarrow He^+ + He^{2+}$ (CROTHERS et McCARROLL 1987) ou $N^{5+} + He \rightarrow N^{4+} + He^+$ (ALIKACEM 1986).

Nous nous proposons d'aborder ici le problème atomique, qui outre les publications originales de PLUVINAGE, a donné lieu à une récente publication (DULIEU et LE SECH 1987).

L'atome d'Hélium a depuis longtemps été l'objet d'études intensives, car il fournit l'opportunité d'examiner l'influence de la répulsion interélectronique dans le système atomique le plus simple à plus d'un électron. La présence de deux électrons permet de réaliser le test des modèles à particules indépendantes.

La fonction d'onde totale Ψ de l'atome d'Hélium vérifie l'équation de Schrödinger

(cas non relativiste)

$$H\Psi = [- \nabla_1^2/2 - \nabla_2^2/2 - Z/r_1 - Z/r_2 + 1/r_{12}] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

écrite en unités atomiques (u.a.) définies par : $m_e = c = h/2\pi = 1$.

La présence du terme d'interaction électronique $1/r_{12}$ interdit la séparation des variables dans cette équation, qui doit être résolue de manière approchée. Dans le cadre du modèle à électrons indépendants, plusieurs approches célèbres sont envisageables (nous nous limitons à l'état fondamental pour simplifier les écritures):

- Résolution par la méthode des perturbations: si le terme $1/r_{12}$ est assimilé à une perturbation, la solution à l'ordre 0 Ψ_0 vérifie une équation séparable et s'écrit comme le produit d'orbitales hydrogénoïdes du type $\exp(-Zr)$. L'énergie de l'état fondamental vaut:

$$E = -Z^2/2 - Z^2/2 + \langle \Psi_0 | 1/r_{12} | \Psi_0 \rangle = -2.75 \text{ u.a.}$$

tandis que la valeur expérimentale s'établit à -2.904 u.a. . L'hypothèse de départ n'est donc pas adaptée.

- Le pas suivant consiste à utiliser le principe variationnel de Ritz, en construisant Ψ à partir d'orbitales "écrantées" $\exp(-\sigma r)$ (σ paramètre d'écran), puis à minimiser la valeur moyenne de l'hamiltonien total $\langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$ par rapport à σ . L'énergie obtenue est:

$$E = -(Z - 5/16)^2 = -2.847 \text{ u.a.}$$

L'amélioration est évidemment très sensible, mais la valeur approchée est encore très supérieure à l'énergie expérimentale.

- L'approche la plus raffinée et la plus performante dans ce cadre du modèle à électrons indépendants est constituée par la méthode de champ moyen self-consistant de Hartree-Fock. Chaque électron d'un système multiélectronique est supposé pouvoir être décrit par sa propre fonction d'onde; autrement dit, chaque électron est soumis à un potentiel moyen et local traduisant l'interaction avec le noyau et les autres électrons. La fonction d'onde orbitale de l'atome d'Hélium est écrite sous la forme simple (la fonction d'onde de spin, correspondant à un état singulet - $S = 0$ - n'est pas écrite ici) :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \quad (\text{que l'on suppose normalisée})$$

L'électron 1 (ou 2) est soumis au potentiel moyen :

$$V(r_1) = -Z/r_1 + \int |\phi(\vec{r}_2)|^2 (1/r_{12}) d\vec{r}_2$$

(de même pour l'électron 2 en échangeant 1 et 2)

Si E est rendue stationnaire par rapport aux fonctions $\phi(r_i)$, chacune d'entre elles vérifie une équation de Schrödinger ce qui conduit à la résolution d'un système d'équations intégral-différentielles couplées (à dérivées partielles) très difficile à résoudre. La simplification consiste à considérer $V(r_i)$ comme un champ central, ce qui permet de séparer la partie angulaire dans les fonctions $\phi(r_i)$:

$$\phi(\vec{r}_i) = R(n l ; r_i) Y(l m ; \theta_i, \phi_i) / r_i \quad ; \quad Y(l m ; \theta_i, \phi_i) \text{ harmoniques sphériques.}$$

et d'aboutir à un système ordinaire d'équations intégral-différentielles pour les fonctions radiales $R(n l ; r_i)$. La procédure est ensuite itérative: l'introduction des fonctions d'essai initiales $R(n l ; r_i)$ permet de calculer une à une de nouvelles fonctions d'onde qui sont ensuite réintroduites dans le système et ainsi de suite. La valeur de l'énergie obtenue est par exemple donnée par FROESE-FISCHER (1969) : $E = - 2.86168$ u.a. par une résolution numérique des équations de Hartree-Fock. Une calcul de type analytique (la fonction d'onde est développée sur une base de fonctions de Slater) est proposé par ROOHTAAN et al.(1960) dans le cadre de la méthode du champ self-consistant, et donne un résultat identique: $E = - 2.86168$ u.a. .

Ces résultats ne semblent encore pas satisfaisants, et il est facile de se rendre compte qu'une amélioration des méthodes passe par une meilleure prise en compte de la corrélation électronique. Intuitivement, celle-ci joue sûrement un rôle très important qui peut être décrit comme suit: la situation où les électrons sont proches l'un de l'autre est très défavorable puisqu'elle conduit à un accroissement important de l'énergie du système quand $r_{12} \rightarrow 0$. Chaque électron s'entoure d'un "trou coulombien" ("Coulomb Hole") que ne peut pénétrer l'autre électron.

D'autres résultats expérimentaux ont également motivé l'élaboration de méthodes performantes pour décrire l'atome d'Hélium et ce type de systèmes. Un phénomène essentiel est l'autoionisation de l'Hélium correspondant à l'émission spontanée d'un électron par l'atome après excitation. Ce phénomène survient lorsqu'un état lié est situé dans une région d'états continus , la dégénérescence de ces deux états provoquant l'ionisation de l'atome. C'est le cas pour les états doublement excités de l'Hélium, situés à une énergie supérieure au premier seuil d'ionisation de He.

L'existence de ces états est connue depuis les travaux de COMPTON et BOYCE (1928) et KRUGER (1930) qui ont suggéré que la raie d'émission de He à 320 Å pouvait être attribuée à la transition $1s2p\ ^3P^o - 2p^2\ ^3P^e$, ce qui a été confirmé plus tard par les calculs de WU (1944).

Ces états se manifestent dans les spectres de photons ou d'électrons comme des résonances assez larges nécessitant une bonne résolution expérimentale. Ce sont des états liés de durée de vie finie ($\approx 10^{-14}$ s) qui se désexcitent par autoionisation, mais la désexcitation radiative peut également être compétitive, voire dominante.

Les états doublement excités de l'Hélium ont été abondamment étudiés expérimentalement par des approches très diverses; la première partie du chapitre I essaye de retracer les principales étapes accomplies dans ce domaine.

Dans le même temps, de nombreux modèles théoriques de plus en plus fins ont été proposés pour interpréter les observations et faire de nouvelles prédictions. Le modèle à particules indépendantes y a été remplacé par des méthodes d'interaction de configurations ou des méthodes de fonctions d'onde corrélées (c'est-à-dire contenant explicitement une dépendance en r_{12}). Un bilan non exhaustif des principaux modèles théoriques fait l'objet de la seconde partie du chapitre I.

Le second chapitre est consacré à l'exposé dans la cas atomique de la méthode de fonction d'onde corrélée introduite par PLUVINAGE (1950) pour l'état fondamental de l'atome d'Hélium, qui fournit une alternative intéressante pour la description des systèmes où deux électrons sont fortement corrélés. Nous replaçons la méthode de Pluvinage dans le cadre plus large de l'"hypothèse d'un changement de fonction" qui permet de définir une classe générale de fonctions corrélées. Nous montrons en particulier qu'un certain nombre de caractéristiques de la fonction d'onde exacte sont reproduites par la méthode de Pluvinage.

Dans le troisième chapitre, la méthode de Pluvinage est généralisée pour la première fois à l'étude du spectre des états excités de l'Hélium. Les fonctions d'onde corrélées issues d'un "changement de fonction" sont rarement employées pour la description des états doublement excités de l'Hélium et de leurs propriétés d'autoionisation. Nous montrons que la méthode de Pluvinage s'avère être un outil maniable et performant pour ces états pour lesquels existe une forte corrélation électronique. Le traitement de l'autre système atomique à deux électrons le plus simple - l'ion H^- - est également effectué.

L'extension de la méthode de Pluvinage aux systèmes atomiques à deux électrons actifs (dans le sens où deux électrons sont beaucoup moins liés que les autres) est réalisée dans le chapitre IV sur les ions alcalins négatifs Li^- , Na^- , K^- , qui sont traités pour la première fois à l'aide d'une méthode de fonction d'onde corrélée. L'intérêt de l'utilisation

d'une telle approche est notamment illustré par le calcul des énergies des nombreux états doublement excités des ces ions .

Un certain nombre de perspectives sont envisagées en conclusion, en relation avec les études moléculaires et collisionnelles mentionnées au début de cette introduction.

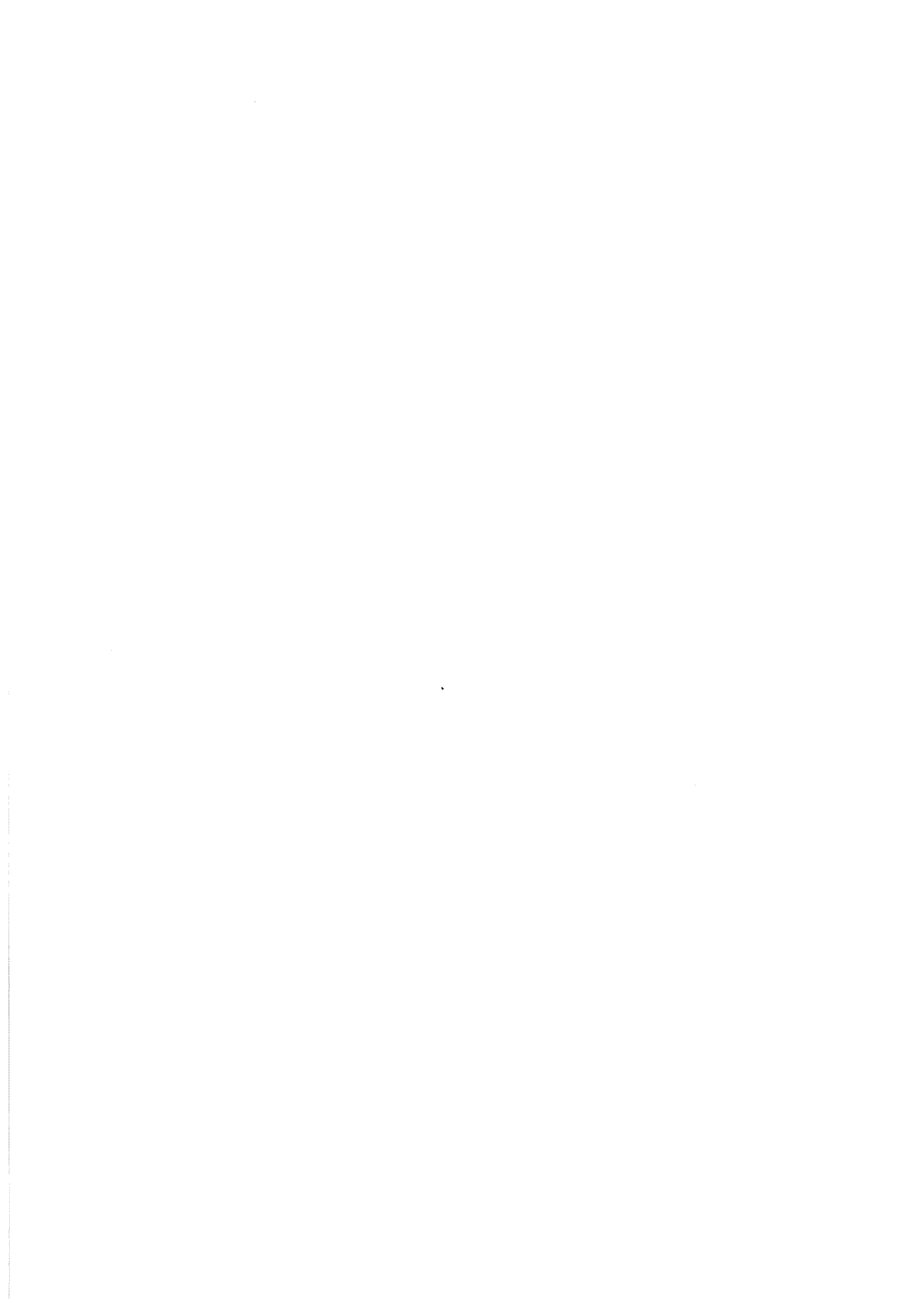
Notes:

Dans tout ce travail le système d'unités de Hartree (unités atomiques) défini plus haut est employé pour exprimer les énergies, sauf spécification contraire. L'origine correspondante est alors le seuil de double ionisation du système à deux électrons considéré.

Nous travaillons dans un cadre non relativiste, et nous négligeons notamment les couplages spin - orbite. Cela sera tout à fait justifié pour les systèmes légers qui nous intéresserons.

Le facteur de conversion u.a. \leftrightarrow eV est pris égal à : 1 u.a. = 27.2116 eV.

Dans l'écriture des fonctions d'onde, la partie représentant le spin est systématiquement omise, puisque nous ne manipulerons aucun opérateur agissant sur le spin des électrons. Mais l'état de spin sera bien sûr pris en compte par l'intermédiaire de la symétrisation appropriée de la fonction d'onde d'espace.



CHAPITRE I

Le point sur les études expérimentales et théoriques existantes pour le problème des états doublement excités des systèmes atomiques à deux électrons: cas de l'Hélium.

Dans cette partie, nous ne nous attardons pas à l'étude du spectre des états simplement excités de l'Hélium, que l'on peut trouver par ailleurs (voir par exemple EIDELSBURG 1975).

Comme nous l'avons signalé précédemment, le phénomène d'autoionisation de l'Hélium, provenant d'états non stationnaires doublement excités, est connu depuis les années 1930, mais son étude ne possédait pas de caractère systématique tant sur le plan expérimental (notamment en raison d'une résolution expérimentale insuffisante ne permettant pas l'isolation correcte des nombreuses raies des spectres) que sur le plan théorique (moyens de calcul insuffisants).

Ce n'est qu'à partir des années '60 (MADDEN and CODLING 1963,1965) que les expériences ont démarré sur l'Hélium, puis sur les systèmes à deux électrons "actifs" - c'est à dire comprenant deux électrons nettement moins liés et les autres restant spectateurs (par ex. atomes alcalino-terreux, ions héliumoides) .

Le schéma I.O ci-dessous montre sur un diagramme en énergie sommaire la diversité des processus possibles intervenant dans l'Hélium : des continua d'excitation caractérisés par un seuil d'excitation n deviennent accessibles à des transitions optiques ou non, tandis électrons, en terme de configurations d'électrons indépendants.

Nous présentons dans ce premier chapitre les principaux procédés expérimentaux permettant l'observation des états doublement excités de l'Hélium et de leur éventuelle

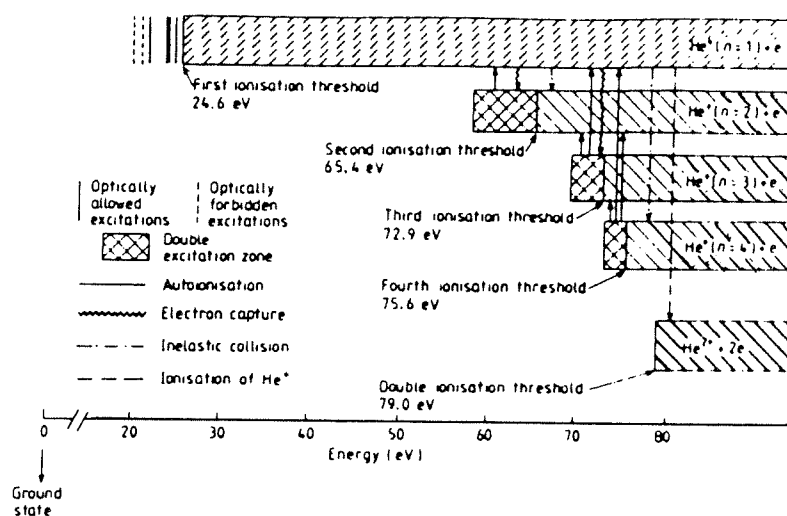


Figure I.0
Diagramme d'énergie simplifié de l'Hélium (FANO 1969).

	1Se	3Se	1pe	3pe	1po	3po	1De	3De	1Dc	3Dc	1Fe	3Fe	1Fo	3Fo	1Ge	3Ge
2s2s	*															
2s2p					*	*										
2p2p	*		*				*									
2s3s	*	*														
2s3p					*	*										
2s3d							*	*								
2p3s			*	*			*	*								
2p3p	*	*	*	*			*	*							*	*
2p3d					*	*			*	*					*	*
2s4s	*	*														
2s4p					*	*										
2s4d							*	*								
2s4f													*	*		
2p4s			*	*			*	*								
2p4p	*	*	*	*			*	*							*	*
2p4d					*	*			*	*					*	*
2p4f							*	*			*	*				
3s3s	*															
3s3p					*	*										
3s3d							*	*								
3p3p	*		*													
3p3d				*	*				*	*				*	*	
3d3d	*		*				*									

Tableau I.0
Symétries possibles formées à partir des configurations de He, pour les premiers états situés sous les seuils d'excitation n = 2, 3 de He+.

qu'à chaque continuum est associée une zone d'états doublement excités dégénérés avec un état de ce continuum. Le tableau I.0 illustre la multitude des termes spectraux $2S+1L^\pi$ (L: moment angulaire total, S: spin total, π : parité), découlant de l'association des deux autoionisation, ainsi que les différentes approches théoriques développées souvent simultanément, et ayant permis les investigations les plus complètes de ces systèmes.

🍏 I. METHODES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Etant donnée leur multitude, nous nous sommes volontairement limités aux travaux cités dans les tables de W.C.MARTIN (1973) et W.SHEARER-IZUMI (1977), en essayant d'isoler pour chaque approche les auteurs qui ont proposé une étude complète, systématique ou très poussée. Nous allons évoquer en particulier les méthodes d'excitation par impact de photons, d'électrons, de protons ou d'ions et enfin par interaction "faisceau-feuille mince" ("beam-foil spectroscopy"); l'analyse du processus sera alors effectuée par détection soit de l'électron éjecté par autoionisation, soit de l'électron diffusé ou du photon émis par désexcitation vers un état stationnaire de la cible ou encore de l'ion résultant.

1/ Excitation par impact de photons: photo-absorption, photo-ionisation.

Les méthodes d'excitation optique présentent l'intérêt de fournir une bonne résolution expérimentale, mais leur emploi est limité par les règles de sélection qui ne permettent d'atteindre à partir de l'état fondamental ($1s^2 1S^e$) de He que les états $1P^o$.

Dans leur expérience pionnière, MADDEN et CODLING (1963,1965) ont réalisé la première étude spectroscopique de la structure très riche en résonances du spectre de photoabsorption de l'hélium, dû aux états doublement excités et avec une résolution environ vingt fois supérieure aux premières expériences par impact électronique décrites plus loin. Les états sont excités optiquement à partir de l'état fondamental ($1s^2 1S^e$) à l'aide d'une source synchrotron dans le domaine 165-200 Å (soit 69.5-73.0eV; tous les états observés se situent alors au moins à 35 eV au dessus de la première limite d'ionisation); 21 résonances ont ainsi été identifiées, se regroupant en 4 séries convergeant vers les seuils d'ionisation $n = 2, 3$ ou 4 de He^+ (figure I.1). Les états de symétrie $1P^o$ atteints interagissent alors avec le continuum adjacent de même symétrie avec une durée de vie de l'ordre de 10^{-13} - 10^{-14} s.

Ces résultats expérimentaux ont immédiatement été interprétés par COOPER et al.(1963), qui ont ainsi présenté les caractéristiques essentielles de ces états.

Dans le cadre d'un modèle à particules indépendantes, l'état le plus bas correspond sans aucun doute à la transition $1s^2 1S^e - 2s2p 1P^o$; mais l'on s'attendrait plutôt à observer 2 séries de transitions avec des taux d'excitation comparables, puisque aussi bien l'électron "s" que l'électron "p" peuvent progresser vers des nombres quantiques principaux supérieurs pour donner les états $(2snp, 2pns) 1P^o$, chacune de ces deux séries ayant le niveau $2s2p$ en commun. Or la partie inférieure de la figure I.1 montre une série de raies intenses et une autre beaucoup plus faible, révélant des états aux taux de transition différents.

COOPER et al. ont alors suggéré que ces deux séries étaient mélangées, et ont proposé de les représenter par la fonction d'onde:

$$\Psi (sp, 2n\pm) = [U(2snp) \pm U(2pns)] / \sqrt{2} ,$$

définissant des séries de type "+" et "-" ; en fait ces états sont quasi-dégénérés, la dégénérescence étant alors levée par la forte corrélation électronique aboutissant au mélange des deux configurations. COOPER, et al. ont énuméré quelques propriétés qualitatives de tels états soit:

- l'indice "+" ("-") correspond au mouvement radial des deux électrons en phase (en opposition de phase).
- l'état $2s2p$ appartient à la série "+".
- l'état "+" de chaque paire se trouve au-dessus de l'état "-".
- la transition optique de $1s^2$ vers l'état "-" est quasi-interdite.
- la transition non radiative de ces états vers le continuum est quasi-interdite.

Cela permet de conclure que les raies étroites observées sont classées dans la série "+", tandis que la série "-" doit donner lieu à des transitions faibles et encore plus étroites.

Suivant ce modèle, les spectres de MADDEN and CODLING comprennent la série " $sp, 2n+ 1P^o$ " de manière évidente, et quelques états de " $sp, 2n- 1P^o$ ", " $sp, 3n+ 1P^o$ ", " $sp, 4n+ 1P^o$ ". Ils ont réalisé une étude détaillée du profil de la raie de la transition $2s2p 1P^o - 1s^2 1S^e$ mettant en évidence un profil asymétrique caractéristique de l'interférence entre un état discret et un continuum, conformément à la théorie de FANO (1961,1965) .

Pour l'essentiel, le modèle de FANO propose une paramétrisation du profil des raies d'absorption dans les spectres du continuum atomique et moléculaire. La section efficace est décrite par une formule du type:

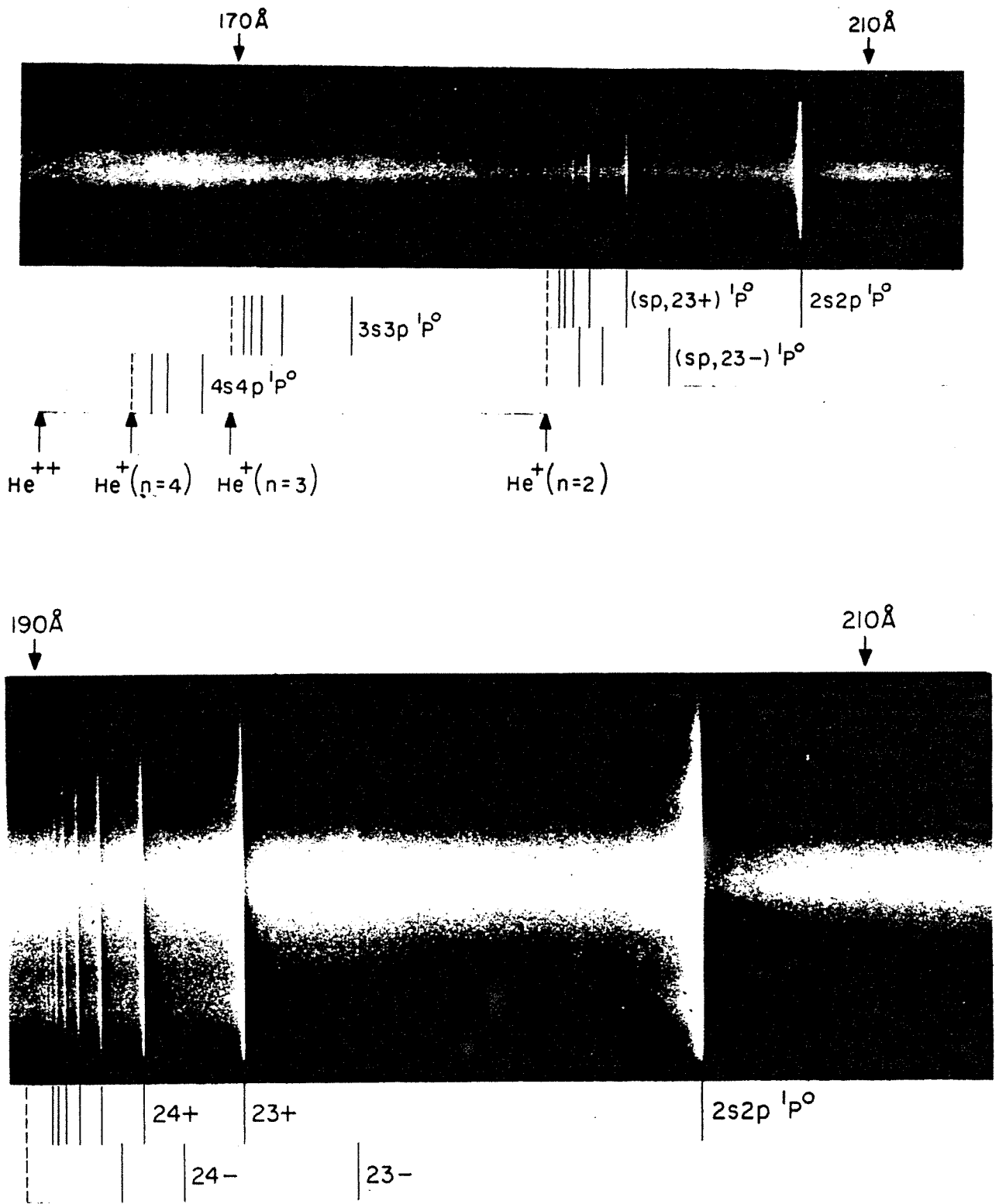


Figure I.1: Le spectre de photoabsorption de l'Hélium entre 160 et 215 \AA , et un grossissement pour la région 190 - 210 \AA . (MADDEN ET CODLING 1965)

$$\sigma(\varepsilon) = \sigma_a \left[\frac{(q+\varepsilon)^2}{1+\varepsilon^2} \right] + \sigma_b, \quad \text{avec } \varepsilon = (E - E_r) / (\Gamma/2);$$

ε est l'écart à l'énergie de résonance E_r de l'énergie E du photon incident, exprimée en unités $(\Gamma/2)$ dépendant de la largeur d'autoionisation de l'état. σ_a et σ_b désignent respectivement les contributions à la section efficace des transitions vers les états du continuum qui interagissent ou non avec l'état discret autoionisant. L'indice q se rapporte à la nature du profil. Tous ces paramètres sont supposés indépendants de l'énergie au voisinage d'une raie. La figure I.2 montre le fit des données expérimentales de MADDEN et CODLING et la prédiction du modèle de FANO, en très bon accord. La résolution de leur expérience (< 0.01 eV) a permis la détermination des durées de vie moyennes Γ des états doublement excités les plus bas, mesurées à partir de ce type de profil.

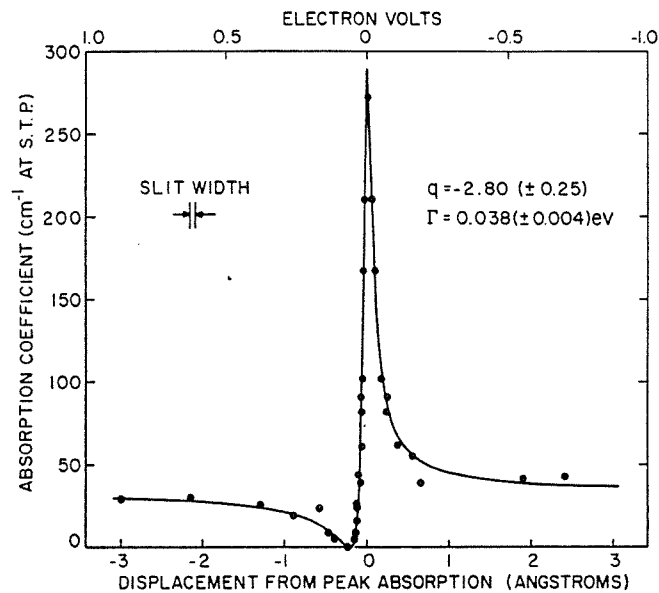


Figure I.2
Profil d'absorption de la résonance de l'état $2s2p^1P^0$, fité par le modèle de Fano.
(MADDEN et CODLING 1965)

Les résultats de MADDEN and CODLING, par leur précision et par leur nombre, dépassaient alors de loin les calculs théoriques existants et ont servi pendant longtemps de test aux nouveaux modèles.

Il s'avère à ce stade que la notion de configuration telle qu'elle découle du modèle à électrons indépendants n'est plus adaptée à une identification stricte des états doublement excités. Malgré cela cette dénomination reste souvent utilisée, et nous nous conformerons

photoionisation. L'avantage de cette technique est que l'on a ainsi accès directement aux différents états finaux de l'ion résiduel, puisqu'à chacun d'entre eux correspond une énergie cinétique de l'électron sortant. WUILLEMIER et al. (1980) et LINDLE et al. (1985) se sont concentrés sur l'étude de la photoionisation de l'hélium au-dessus du seuil d'excitation $n = 2$ de He^+ , fournissant ainsi aux états doublement excités la possibilité de se désexciter vers plusieurs continua; l'ion résiduel est laissé dans les états $1s$, $2s$ ou $2p$. Par contre, MORGAN et EDERER (1984) se sont intéressés exclusivement à la série de Rydberg ($sp, 2n\pm$) $^1P^o$, convergeant vers le seuil $n = 2$ de l'ion, proposant ainsi une étude complémentaire à celle de MADDEN et CODLING; les paramètres de résonance (énergies, largeurs...) des dix états les plus bas de cette série ont été déterminés; une attention particulière a été portée à la résonance $2s2p$ $^1P^o$ pour la comparer aux calculs les plus récents de BHATIA et TEMKIN (1984), qui ont été confirmés dans la limite des erreurs expérimentales.

2/ Excitation par impact électronique.

Dans les méthodes d'impact de photons, les règles de sélection n'autorisent que les transitions $1s^2$ $^1S^e$ - $nsn'p$ $^1P^o$. Parallèlement de nombreux travaux se sont concentrés sur les mécanismes d'excitation par impact électronique, qui présente l'atout principal de permettre l'observation des transitions optiquement interdites; l'analyse résulte de la détection de l'électron diffusé, de l'électron éjecté ou de l'ion résiduel. Cependant la résolution expérimentale est longtemps restée inférieure à celle disponible par mesure de rayonnement.

Au moment de l'expérience de MADDEN and CODLING (1963, 1965), le travail de SILVERMAN and LASSETRE (1964) était le plus récent utilisant ce type d'excitation. C'est au cours de la mesure de la section efficace de collision de la transition $1s$ 2S - $2p$ 2P dans He^+ que SILVERMAN and LASSETRE ont mis en évidence deux pics à 60.0 eV et 63.5 eV (± 0.01 eV) dans la distribution des électrons diffusés avec perte d'énergie ("energy-loss experiment"). Ces structures déjà observées par WHIDDINGTON et al. (1935,1937) ont été interprétées par MADDEN et CODLING dans leur propre expérience comme les deux premiers états doublement excités de la série $^1P^o$ sous le seuil $n = 2$. Par la suite l'excitation par collision aussi bien sur He^+ que sur He a été abondamment étudiée.

DALY et POWELL (1967) ont utilisé un dispositif de jets croisés d'ions He^+ et d'électrons (d'énergie comprise entre 40 et 55 eV). En détectant le courant résiduel d'ions He^{++} , ils ont discerné 3 résonances 1S , 1P et 1D dans la section efficace de la transition

1^1S-2^1S , attribuées - en se basant sur des calculs de ORMONDE et al. (1967) - à des états doublement excités de He sous le seuil $n = 3$.

L'excitation d'un état autoionisant par impact électronique entraîne l'apparition de deux électrons: l'un est diffusé avec une perte d'énergie, l'autre est éjecté par autoionisation avec une énergie indépendante des conditions initiales - ce qui élimine la nécessité de disposer de jets d'électrons incidents très monocinétiques -.

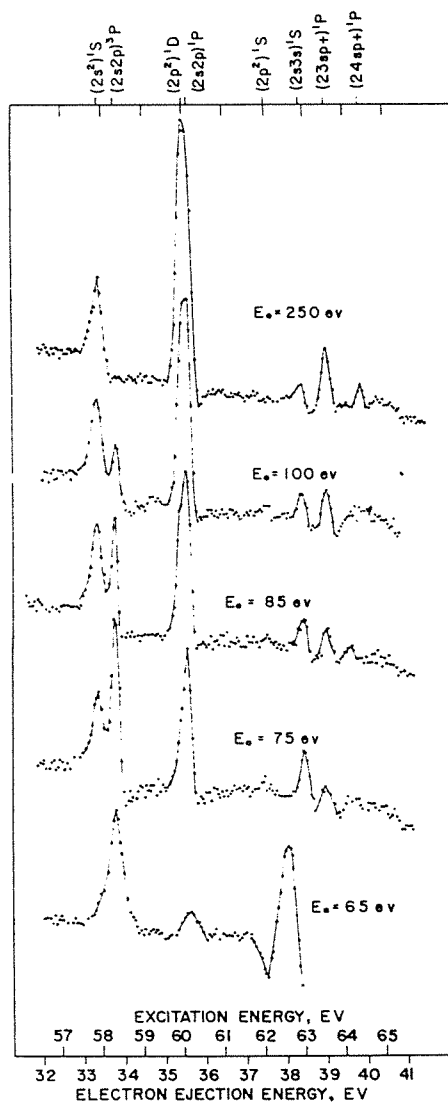


Figure I.4: Spectre d'énergie (échelle arbitraire) d'électrons éjectés à 140° de l'hélium excité par impact électronique. (ODA et al. 1970).

ODA et al. (1970) ont mesuré le spectre d'électrons éjectés après collision sur une cible d'Hélium, à l'aide d'un faisceau de basse énergie (65-250 eV) avec une résolution de

l'ordre de 0.05 eV; la figure I.4 montre leurs résultats concernant la région d'excitation sous le seuil $n = 2$, où l'on observe en particulier une dépendance de la hauteur des pics avec l'énergie d'excitation; QUEMENER et al. (1971) ont mené une étude analogue, obtenant une résolution de 0.03 eV, et ont détecté quelques résonances supplémentaires dans la même région.

L'analyse spectroscopique à haute résolution (≈ 0.03 eV) des électrons éjectés dans l'expérience de HICKS et COMER (1975) a été réalisée en utilisant un dispositif de jets croisés d'électrons lents (10 - 200 eV) et d'Hélium. Quinze résonances situées sous le seuil $n = 2$ ont été déterminées (figure I.5) en particulier un faible pic correspondant à une énergie d'excitation de 62.06 eV qui est dû probablement à l'état $2p^2\ ^1S^e$ déjà observé par ODA et al.. Ce spectre très complet illustre l'avantage de cette technique. Leur résolution leur a également permis de mesurer la largeur des résonances les plus basses ($2s^2\ ^1S^e$, $2s2p\ ^3P^o$, $2p^2\ ^1D^e$, $2s2p\ ^1P^o$, $2s3s\ ^1S^e$; à ± 0.01 eV près) qui demeurent aujourd'hui parmi les valeurs de référence.

GELEBART et al. (1976) ont reproduit les mêmes résultats, en s'intéressant plus particulièrement à la distribution angulaire des électrons éjectés.

En reprenant le même dispositif expérimental qu'en 1970, ODA et al. (1977) ont fourni l'étude la plus complète concernant les valeurs des énergies des niveaux situés sous le seuil $n = 2$, jusqu'à des états très excités, en analysant la dépendance du flux d'électrons éjectés d'une part en fonction de l'énergie incidente (entre 65-1000 eV) et d'autre part en fonction de l'angle d'éjection (figure I.6).

Ces travaux utilisent à la fois le modèle de COOPER et al. et le modèle à électrons indépendants pour l'identification des raies. Celle-ci est déduite notamment à partir des calculs théoriques d'interaction de configuration, dans lesquels les états sont repérés par la configuration majoritaire quand elle existe.

Une remarque s'impose à l'examen de tous ces travaux: aucun des spectres optiques ou électroniques ne présente l'état $2p^2\ ^3P^e$; en effet, cet état ne peut être excité optiquement à partir de l'état fondamental (transition interdite par parité), et il est stable par rapport à l'autoionisation car il n'est dégénéré avec aucun continuum. WESTERVELD et al. (1979) ont étudié l'excitation de cet état par impact électronique: ils ont détecté pour cela la radiation XUV (320 Å) issue de la transition $2p^2\ ^3P^e - 1s2p\ ^3P^o$; ce travail a mis alors en évidence l'inaptitude des théories existantes à reproduire les résultats de WESTERVELD et al. et à décrire les résonances de ce type, en particulier en ce qui concerne les sections efficaces d'excitation $1s^2\ ^1S \rightarrow 2p^2\ ^3P^e$ qui étaient surestimées. Expérimentalement, la spectroscopie "beam-foil" sera beaucoup mieux adaptée à l'étude de ce type de résonances (voir paragraphe suivant).

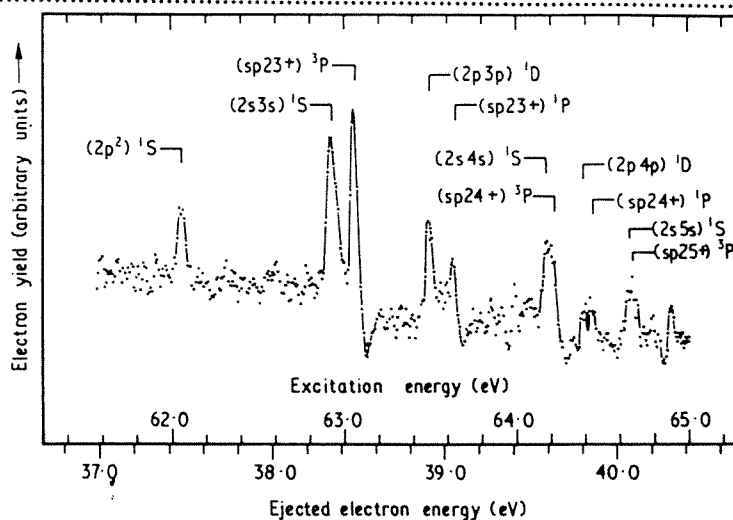
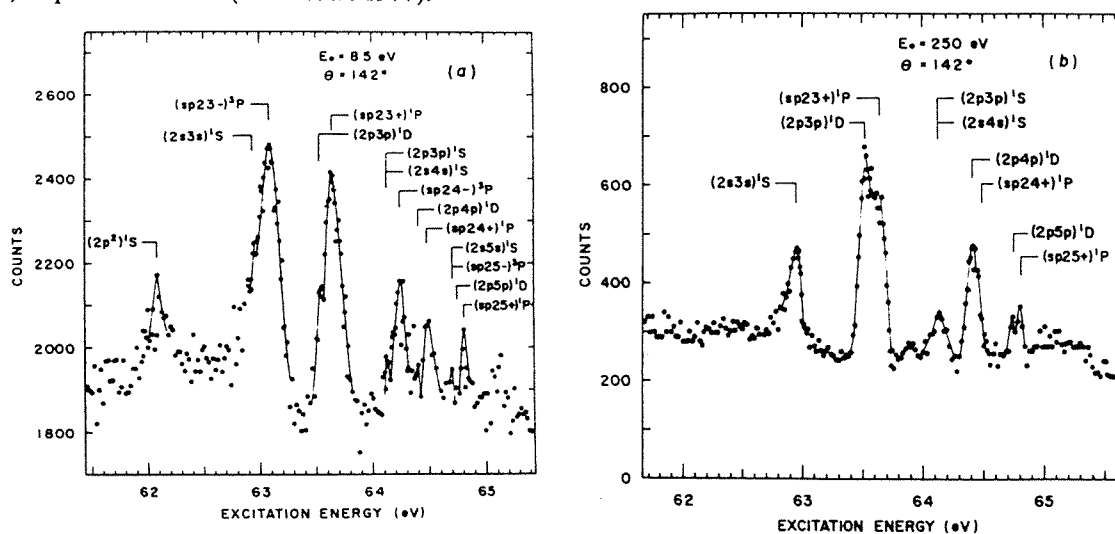


Figure I.5: Spectre d'électrons éjectés à 110° dans le domaine d'énergie d'excitation 61-65 eV de l'Hélium. (HICKS et COMER 1975).

Figure I.6: Spectre d'électrons éjectés issus d'états très excités de l'Hélium : (a) impact de 85 eV ; (b) impact de 250 eV (ODA et al. 1977).



3/ excitation par impact de particules lourdes: protons ou ions.

Contrairement à la méthode d'impact électronique, l'excitation par impact de protons ne peut induire des transitions vers des états triplets à partir du fondamental $1s^2\ ^1S^e$, (règle

de conservation du spin, puisque l'échange d'un électron entre la cible et le projectile est impossible), ce qui sera en revanche réalisable avec des particules plus lourdes (par ex. des ions positifs). Cette circonstance va être mise à profit lors de l'interprétation des spectres.

La fiabilité de ce moyen d'investigation a été très vite établie par RUDD (1964,1965) avec tout d'abord une résolution en énergie modeste (0.3-0.6 eV) par rapport aux expériences évoquées auparavant. Une cible d'Hélium est bombardée par deux types de projectiles: des protons et des ions moléculaires H_2^+ , d'énergie incidente 75 keV; les résultats fournis par le spectre d'électrons éjectés (correspondant aux résonances sous le seuil $n = 2$) sont reproduits dans la figure I.7 avec l'identification des pics, qui illustrent la remarque précédente.

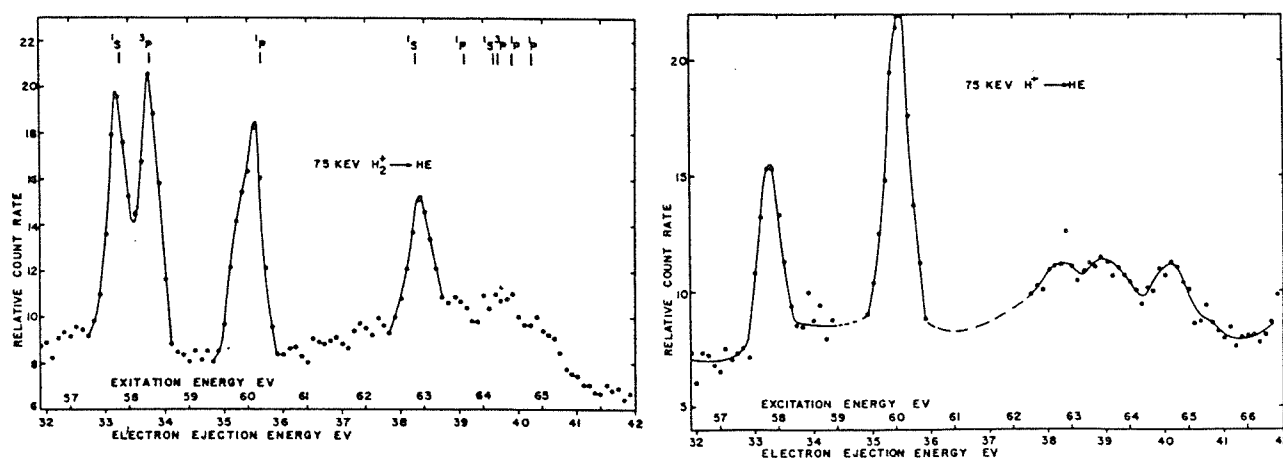


Figure I.7: Spectre d'électrons éjectés par impact de particules lourdes de 75 keV sur l'Hélium.

(a) cas de l'ion H_2^+ . (b) cas de protons H^+ . (RUDD 1964).

BORDENAVE-MONTESQUIEU et BENOIT-CATTIN (1971) ont reproduit le même type d'expérience en utilisant les projectiles H^+ , H_2^+ , H_3^+ d'énergie incidente 140 keV, avec une meilleure résolution (0.06 eV). Les pics obtenus lors de la collision avec les protons présentent l'asymétrie caractéristique décrite par la théorie de FANO. Ce dernier point a été repris par BORDENAVE-MONTESQUIEU et al. (1973) pour l'analyse des trois états doublements excités les plus bas sous le seuil $n = 2$

Une autre caractéristique importante de cette technique expérimentale est mise en évidence par BURCH et al. (1975, 1976). Un faisceau diffus d'Hélium est bombardé par

différents jets ioniques de haute énergie, à savoir O^{5+} (30 MeV), O^{4+} (15 MeV), O^{8+} (30 MeV) et Cl^{2+} (3 MeV). L'invariance du spectre en énergie des électrons éjectés par rapport à la charge nucléaire est ainsi établie. En revanche ils observent une différence essentielle par rapport aux expériences par impact de protons: les pics ne présentent plus le profil asymétrique caractéristique, ce qui indique l'absence d'interférence entre l'ionisation directe et l'ionisation par l'intermédiaire d'une résonance autoionisante. L'interprétation de ce point est suggérée par des résultats de BURCH (1973) concernant la collision d'ions lourds et rapides où, contrairement à l'impact de protons, l'ionisation multiple s'avère plus probable que l'ionisation simple; autrement dit les états non résonants du continuum sont dominés par la double ionisation de He. Aucun recouvrement important ne peut donc être observé

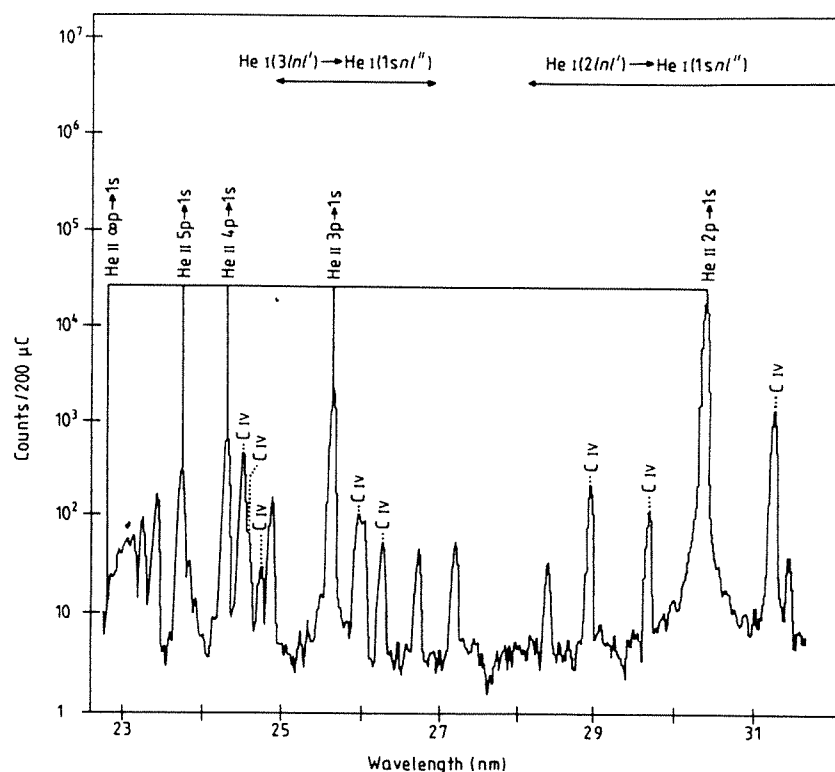


Figure I.8: Spectre XUV de la collision C^{4+} (5 MeV) - He. (BRUCH et al. 1984).

entre les états du continuum et les états autoionisants. Il en résulte des raies symétriques qui simplifient considérablement la détermination précise de l'énergie de résonance. Par

exemple, BORDENAVE-MONTESQUIEU et al.(1975) ont exploité cette remarque pour déterminer la population des sous-niveaux magnétiques de l'état $2p^2\ ^1D^e$ produits dans la collision He^+-He .

Signalons enfin que l'analyse par détection de photons a également été entreprise dans le cadre de ces expériences d'impact ionique. BRUCH et al. (1984) ont déterminé le spectre à haute résolution de la collision d'ions C^{4+} (2 et 5 MeV d'énergie) avec l'Hélium. La figure I.8 montre ce spectre dans le domaine XUV (228-317 Å), structuré en raies satellites autour des raies parentes des transitions de HeII 2p-1s, 3p-1s, 4p-1s, 5p-1s. Les positions de quinze transitions de désexcitation vers des états simplement excités ont été mesurées, mettant en jeu des états doublement excités convergeant vers le seuil $n = 3$; mais plusieurs états supérieurs peuvent être attribués à ces raies à l'aide des calculs théoriques, révélant la nécessité d'une résolution expérimentale supérieure. Cependant, un tel spectre confirme l'existence de raies étroites et "super-étroites" non observées jusqu'ici, dues à des effets d'annulation dans les probabilités de transition (BRUCH 1982), et dont la "quasi-métastabilité" pourrait être mise à profit dans la conception de lasers XUV.

4/ Spectroscopie "beam-foil" (faisceau feuille mince).

Dans ce qui précède, les techniques expérimentales décrites n'étaient pas adaptées à l'observation précise des états doublement excités stables par rapport à l'autoionisation (ou états "exactement quantifiés", HOLØIEN 1970); en effet les états doublement excités étaient produits soit par excitation électromagnétique à partir du fondamental, soit par collision électronique ou ionique suivi de l'analyse du spectre d'électrons éjectés. Le premier cas interdisait la production de tels états "exactement quantifiés", le second en excluait la détection puisqu'il n'y a pas d'émission d'électron. Par ailleurs, il existe en général un grand manque de données expérimentales précises concernant les durées de vie des états doublement excités, ce qui est illustré dans les tables de SHEARER-IZUMI (1977) par la mention de 399 résultats théoriques contre seulement 18 expérimentaux.

La technique dite d'excitation "beam-foil" va modifier cette situation. Un faisceau d'ions incidents (Hélium dans le cas présent) est accéléré jusqu'à des énergies de l'ordre de 100 keV à 1 MeV; il traverse alors une feuille très mince d'un corps donné (par exemple de carbone, typiquement de $10\mu g/cm^2$) et donne naissance à un faisceau de particules doublement excitées ; les photons émis sont alors détectés. Cette technique permet l'excitation efficace des états doublement excités à cause essentiellement des collisions multiples au cours de la traversée de la feuille. Les mesures sont limitées essentiellement

aux états non-autoionisants (qui se désexcitent par émission de photons). En revanche, un élargissement Doppler non négligeable intervient souvent et masque la largeur naturelle, entraînant dans un certain nombre de cas une résolution expérimentale inférieure à celle d'autres procédés. Dans la plupart des travaux, la détection des photons est réalisée à un angle de 85° par rapport au faisceau incident, pour minimiser cet effet.

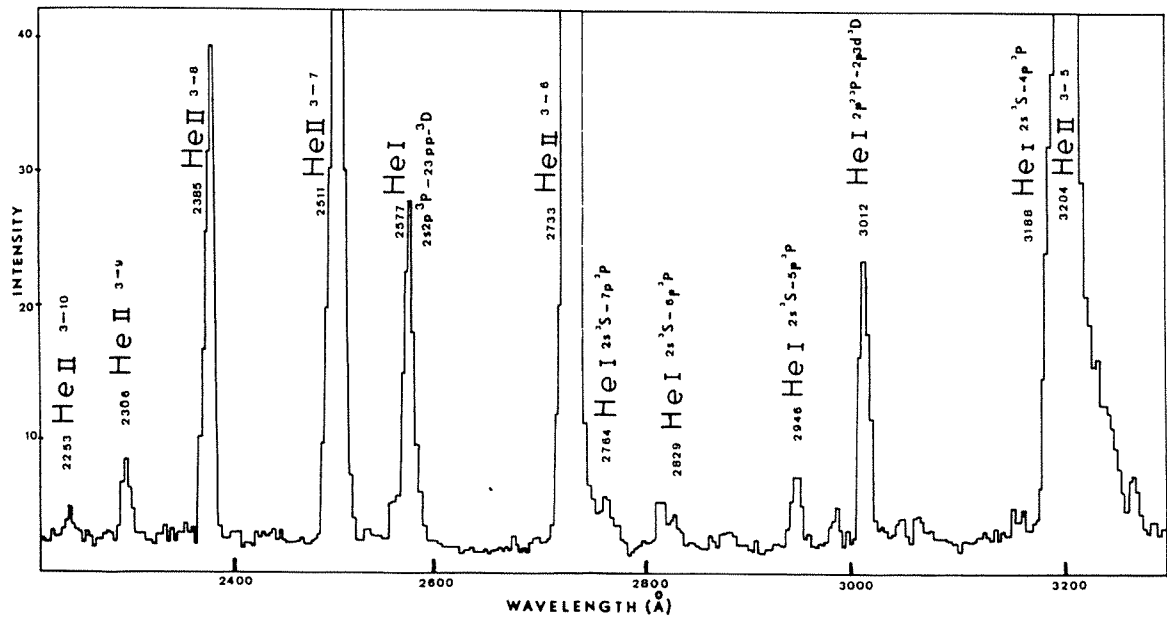


Figure I.9: Spectre "beam-foil" de l'Hélium, pour un faisceau de 300 keV. (BERRY et al.1972)

BERRY et al. (1971,1972) ont rapidement exploité cette technique pour l'Hélium. Dans leur première expérience, un jet ionique de 500keV a été utilisé; les mesures ont été réalisées dans le domaine XUV(280-320 Å) afin de détecter les transitions vers les états simplement excités. La mesure des durées de vie s'est effectuée en suivant la décroissance de l'intensité des raies en fonction de la position de la feuille ; les durées de vie de trois niveaux supérieurs ($2p^2\ ^3P^e$, $sp23\text{-}\ ^3P^o$, $2p3p\ ^1P^e$) ont ainsi été déterminées à ≈ 0.02 ns (3.10^{-5} eV) près. Dans leur seconde expérience, les auteurs se sont intéressés au spectre "beam-foil" dans la région UV et visible (2000-6000 Å), afin d'isoler des transitions entre états doublement excités. Un spectre typique est reproduit en figure I.9, où certaines transitions sont identifiées. Les transitions attendues doivent mettre en jeu des états de faible probabilité d'ionisation. La position de douze niveaux "exactement quantifiés" a ainsi

été déterminée avec une incertitude inférieure à 0.005 eV. De plus des largeurs supplémentaires ($2p3d\ ^3D^o$, $2p3d\ ^3P^o$, $2p3p\ ^3P^e$) ont pu être mesurées à ≈ 0.03 ns près.

L'étude des transitions entre états doublement excités a motivé plusieurs travaux dont le but était d'accroître la précision des mesures de durées de vie des états initial et final de la transition. Nous citons ci-dessous un certain nombre d'entre eux, par ordre chronologique.

ISHII et TOMITA (1978) ont identifié huit transitions entre états doublements excités dans le domaine spectral 2000-6000 Å, retombant sur les états $2p^2\ ^3P^e$ et $2s2p\ ^3P^o$ et dont certaines avaient déjà été trouvées dans les travaux précédents. L'erreur expérimentale était ici inférieure à 0.01 ns ($\approx 10^{-5}$ eV); six durées de vie ont pu être évaluées en suivant la courbe de décroissance de population des états ($2p4d\ ^3D^o$ est analysé pour la première fois), ou en traitant directement la raie du spectre "beam-foil" pour l'un d'entre eux.

BROOKS et PINNINGTON (1980) ont présenté un spectre acquis à une énergie relativement faible (160 keV) entre 2050 et 3000 Å (figure I.10). Ces auteurs ont donné, à l'aide de onze transitions entre états doublement excités, la position en énergie d'états proches du seuil $n = 2$ (par exemple $2p5d\ ^3D^o$, $2p6d\ ^3D^o$, $2p7d\ ^3D^o$) avec une précision de l'ordre de 0.002 eV. Une étude particulièrement poussée de l'état $2p3p\ ^3D^e$ leur a permis de fixer une limite à sa largeur ($\approx 6 \cdot 10^{-6}$ eV) sur laquelle il existait jusque là un léger désaccord entre différents travaux.

Aucune transition entre états singulets n'avait pu être détectée dans les expériences citées jusqu'à maintenant, principalement à cause de la rapide autoionisation des possibles états singulets inférieurs (issus des configurations $2s\ ^2$, $2p^2$, $2s2p$) d'une telle transition. BERRY et al. (1982) ont alors découvert une très large raie, assez faible, attribuée à la transition $2p^2\ ^1D^e - 2p3d\ ^1D^o$.

Accroissant encore la précision des expériences, CEDERQUIST et al. (1983) ont discuté de l'élargissement des raies sous l'influence de l'autoionisation du niveau inférieur de la transition. L'analyse s'est portée sur 3 transitions de même niveau inférieur $2s2p\ ^3P^o$ (i.e. relié aux niveaux supérieurs $2p3p\ ^3P^e$, $2p3p\ ^3D^e$, $2p4p\ ^3D^e$). Les états $^3D^e$ possèdent une largeur extrêmement faible ($\approx 6 \cdot 10^{-6}$ eV, BROOKS et PINNINGTON 1980), tandis que l'état $2p3p\ ^3P^e$ est non-autoionisant. Cela permet de déduire immédiatement la largeur du niveau inférieur $2s2p\ ^3P^o$ à partir de chaque transition, donnant les valeurs contradictoires:

$$7.12 \pm 0.12, 8.36 \pm 0.08, 8.32 \pm 0.15 \text{ meV}$$

L'interprétation de cette anomalie, attribuée tout d'abord à la structure fine de l'état $2p3p\ ^3D^e$ qui s'est en fait révélée insuffisante (ASPROMALLIS et al 1984), demeure encore inexplicée. Ce travail a entraîné la publication d'un certain nombre de calculs théoriques tentant d'interpréter cette anomalie (cf partie suivante).

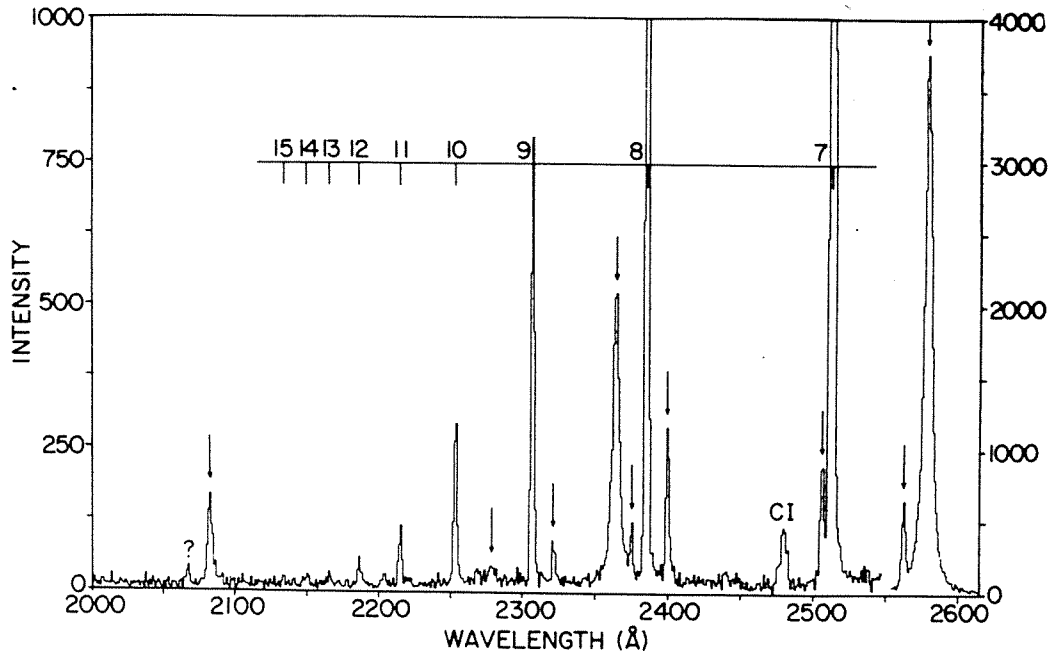


Figure I.10:

Spectre "beam-foil" de He pour un faisceau de 150 keV. Les barres verticales indiquent les transitions du type HeII 3d-nf; les flèches identifient les transitions entre états doublement excités de HeI. (changement d'intensité au-dessus 2550 Å). (BROOKS 1980).

Nous concluons ici cet exposé non exhaustif des principales techniques expérimentales développées depuis les années '60, qui illustre les méthodes possibles d'excitation et de détection adaptées aux différentes situations rencontrées dans le problème de la double excitation de l'Hélium. Nous assistons en particulier à un effort constant pour améliorer la résolution expérimentale; les effets observés sont de plus en plus fins, et par conséquent les contraintes imposées aux modèles théoriques deviennent de plus en plus strictes.

Signalons enfin, pour ne pas sous-estimer la valeur de ces investigations que ces approches ne sont bien sûr pas limitées à l'étude de l'Hélium, et que de nombreux autres systèmes atomiques ont souvent fait l'objet de telles expériences tels que l'ion H^- , les atomes alcalino-terreux, les ions alcalins négatifs (voir chapitre IV), mais également des systèmes à plus de deux électrons actifs (Li, Ar...).

II . ETUDES THEORIQUES DES ETATS DOUBLEMENT EXCITES DE L'HELIUM.

Des progrès théoriques considérables ont été réalisés dans la description des atomes par l'utilisation du modèle à électrons indépendants, en particulier en ce qui concerne leur état fondamental. Cependant, l'amélioration des données expérimentales dans les vingt-cinq dernières années a mis en avant le fait suivant: la description des atomes à plusieurs électrons demande l'élaboration de méthodes plus sophistiquées qui doivent prendre en compte le rôle fondamental joué par la corrélation interélectronique. Ces méthodes seront bien sûr testées en priorité sur de petits systèmes, en particulier sur les systèmes atomiques à deux électrons.

Depuis le travail classique de MADDEN et CODLING (1965) déjà cité , l'intense activité expérimentale s'est accompagnée de la publication d'un grand nombre de modèles théoriques, proposant diverses approches en vue d'interpréter le spectre d'états doublement excités de l'Hélium, et d'étendre ces investigations aux systèmes héliumoïdes, aux atomes alcalino-terreux ou aux ions alcalins négatifs.

Nous avons déjà décrit dans la partie I/ le premier modèle proposé par COOPER et al.(1963) : rappelons que les auteurs proposaient de décrire les résonances observées par un mélange en proportion égale de configurations quasi-dégénérées dans le modèle à électrons indépendants, pour donner naissance à des séries de Rydberg se distinguant par leurs propriétés vis-à-vis de la corrélation interélectronique.

Dans cette partie, nous passons en revue les principales méthodes qui ont participé ou qui ont été créées pour la description la plus fidèle possible des propriétés de ces états. Nous citerons successivement la méthode "close-coupling", le formalisme des opérateurs de projection de Feschbach (approches collisionnelles), la méthode de la matrice tronquée (TDM), de la rotation complexe (approches "stationnaires", dans le sens où la description se fait indépendamment du mécanisme d'excitation), la méthode des coordonnées hypersphériques, le formalisme de la théorie des groupes (approches "dynamiques", c'est-à-dire construites à partir de la nature même des corrélations électroniques).

Les performances de ces différentes approches sont illustrées dans le tableau I.1, où nous avons reporté les énergies d'un certain nombre d'états doublement excités de l'Hélium parmi les états de plus basse énergie sous les seuils d'excitation $n = 2, 3$, pour lesquels des résultats expérimentaux existent pour la plupart.

L'atome d'Hélium est décrit dans toute la suite par une fonction d'onde totale Ψ qui

ETAT	OMG65	BMc65	OL67	BT66-69	M68	O72	BhT75	HS75	LC77	HO81	EXP
2s ² 1S	57.824	57.8649	-	57.842	57.955	-	57.8435	57.92	57.9202	57.879	57.82
2p ²	62.154	62.8082	-	62.134	62.584	-	62.0911	62.78	62.2671	62.091	62.06
2s2p 1p ^o	60.182	60.2687	-	-	60.138	-	60.1450	60.33	60.2744	60.154	60.129
2s2p 3p ^o	-	58.3599	-	-	58.226	-	58.3209	58.39	58.3717	58.329	58.30
2p ² 3p ^e	-	-	-	-	-	-	-	-	59.7705	-	59.64
2p ² 1D ^e	-	-	-	59.911	-	-	59.9146	60.09	60.0263	59.964	59.89
2s3s 1S	62.952	63.0088	-	62.975	63.094	-	62.9624	63.05	63.0016	62.962	62.94
2p3p	64.033	64.1822	-	-	64.218	-	64.1010	64.18	64.1228	64.100	64.12
2s3s 3S	62.609	62.6205	-	-	62.686	-	62.6173	62.63	62.6217	-	-
2p3p	63.751	63.8222	-	-	63.856	-	63.7831	63.82	63.7862	-	63.81
23sp- 1p ^o	62.810	62.7726	-	-	62.881	-	62.7594	62.78	62.7725	62.767	62.758
23sp+	63.873	63.6905	-	-	63.751	-	63.6610	63.70	63.6979	63.667	63.656
"2p3d"	64.424	64.1716	-	-	64.195	-	-	64.17	64.1288	64.132	-
23sp+ 3p ^o	-	64.1412	-	-	63.163	-	63.1066	63.16	63.1319	63.105	63.07
23sp-	-	63.2757	-	-	63.433	-	63.2595	63.28	63.2637	63.258	63.246
"2p3d"	-	64.1211	-	-	64.210	-	-	64.12	64.0794	64.080	-
3s ² 1S	-	-	69.390	69.397	-	69.362	-	69.38	69.3761	69.395	-
3p ²	-	-	70.391	70.41	-	70.405	-	70.47	70.4215	70.377	-
3d ²	-	-	-	72.06	-	72.002	-	72.23	71.3617	72.013	-
3s3p 1p ^o	-	-	-	-	-	69.874	-	69.90	69.8901	69.882	69.946
3s3p 3p ^o	-	-	-	-	-	69.438	-	69.46	69.4503	69.479	-

Tableau I.1

Energies d'un certain nombre d'états doublement excités de l'Hélium (en eV)
calculées par différents travaux mentionnés dans la partie II.

Les états sont repérés par la notation du modèle à électrons indépendants.

Des valeurs expérimentales sont également reportées pour comparaison.

OMG65: O'MALLEY et GELTMAN (1965)	LC77: LIPSKY et CONNEELY (1977)
BMc65: BURKE et McVICAR (1965)	HO81: HO (1981)
OL67: ORMONDE et al.(1967)	MC65: MADDEN et CODLING (1965)
BT66-69: BURKE et TAYLOR (1966, 1969)	M73: MARTIN (1973)
M68: MACEK (1968)	HC75: HICKS et COMER (1975)
O72: OBEROI (1972)	ODA77: ODA et al.(1977)
BhT75: BHATIA et TEMKIN (1975)	Q77: QUEMENEUR et al.(1977)
HS75: HERRICK et SINANOGLU (1975)	

vérifie l'équation de Schrödinger:

$$(H - E)\Psi = [-\Delta_1/2 - \Delta_2/2 - Z/r_1 - Z/r_2 + 1/r_{12} - E]\Psi = 0 \quad (I.0)$$

correspondant au mouvement des deux électrons dans le champ du noyau de masse infinie de charge Z (en unités atomiques).

1/ la méthode "close-coupling".

Cette approche, proposée par BURKE et SMITH (1963) et décrite en détail par exemple par LE DOURNEUF (1976), a été introduite dans le cadre de l'étude des collisions élastiques et inélastiques à basse énergie (excitation, ionisation) d'électrons avec l'hydrogène - système pour lequel une étude très poussée a été réalisée (BURKE et al. 1967, et références citées à l'intérieur). Dans le même temps, cette méthode fut employée pour le processus $\text{He}^+ + e$, qui se distingue du précédent par la contribution de l'interaction coulombienne dans la région asymptotique (BURKE et al. (1963), BURKE et McVICAR (1965), COOPER et al. (1967), ORMONDE et al. (1967)).

L'hypothèse de base consiste à supposer que la fonction d'onde totale du système électron-cible se développe sur la base des fonctions propres des états stationnaires de la cible ϕ_v , avec des coefficients inconnus. Ceux-ci sont ensuite déduits de la résolution numérique variationnelle de l'équation de Schrödinger.

Le développement est construit pour obtenir un état propre "i" du moment orbital total et du spin total L et S du système électron-cible:

$$\Psi_{LS}^{(i)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = A[\sum_v R(nl, r_1)Y(L 1 1' | \Omega_1, \Omega_2)F_v^{(i)}(r_2)]; \quad (I.1)$$

$$\phi_v = R(nl, r_1)Y(L 1 1' | \Omega_1, \Omega_2); \quad v = (nl 1')$$

Dans cette équation, n désigne le nombre quantique principal de l'état stationnaire de la cible, l est le moment angulaire de l'électron de la cible, l' celui de l'électron diffusé. Les fonctions $R(nl, r_1)$ sont les fonctions d'onde radiales hydrogénoïdes ($Z = 2$).

$Y(L 1 1' | r_1, r_2)$ est le terme de couplage qui décrit l'état angulaire du système électron-cible. A est l'opérateur d'antisymétrisation de la partie orbitale de la fonction d'onde dans l'échange des deux électrons (A tient donc compte de l'état de spin du système).

Les coefficients inconnus $F_v^{(i)}(r_2)$ se rapportent à l'électron incident: si une forme

asymptotique en termes de fonctions coulombienne leur est imposée, il s'agira effectivement d'une diffusion. Une forme asymptotique exponentiellement décroissante pourra également être envisagée, pour décrire les éventuelles résonances intervenant dans la collision.

La fonction d'onde exacte du système satisfait à:

$$\int \Psi^{(i)} (H - E) \Psi^{(i)} d\tau = 0$$

où l'intégration est effectuée sur toutes les variables sauf r_2 .

Le développement I.1 est substitué dans l'équation ci-dessus, aboutissant par projection sur les états ϕ_v au système infini d'équations integro-différentielles couplées vérifié par les fonctions radiales $F_v^{(i)}(r)$:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l'(l'+1)}{r^2} + k_n^2 \right] F_v^{(i)}(r) = 2 \sum_{v'} (V_{vv'} - W_{vv'}) F_{v'}^{(i)}(r) \quad (I.2)$$

avec $k_n^2/2 = E - E_n$ et $E_n = -Z^2/2n^2$

où $V_{vv'}$ et $W_{vv'}$ regroupent les termes d'interaction direct et d'échange des deux électrons.

La qualité de l'approximation dépend du nombre de fonctions propres de la cible introduites dans le développement (I.1), qu'il faut évidemment tronquer, en espérant que seul un petit nombre d'états vont contribuer au développement. Deux types de développements ont été principalement retenus: tout d'abord l'approximation à 3 états (1s, 2s, 2p, "three-states close-coupling", où l'on ne retient que les 3 états inférieurs de la cible) a été employée par BURKE et al. (1963), BURKE et McVICAR (1965), COOPER et al. (1967). Les énergies des états les plus bas de chaque série de Rydberg $1,3S^e$, $1,3P^o$, $1,3D^o$ ont ainsi été calculées; en particulier, BURKE et McVICAR ont retrouvé les énergies expérimentales de MADDEN et CODLING à quelques centièmes d'eV près pour les résonances $1P^o$. COOPER et al. ont montré de leur côté que les résonances $1,3D^o$ se groupaient en séries "+" et "-" de la même manière que pour les séries $1,3P^o$.

Une approximation plus fine consiste à retenir les six états les plus bas de la cible (1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, "six-states close-coupling") afin de rendre compte des résonances intervenant sous le seuil $n = 3$ de He^+ . ORMONDE et al. (1967) ont présenté les premiers calculs en accord avec l'expérience concernant ces états, en définissant également des séries de Rydberg de type "+" et "-".

Mais la nécessité de reproduire plus précisément les sections efficaces d'excitation

à basse énergie et donc les résonances les plus basses, ainsi que la démonstration de la lente convergence de cette méthode (BURKE 1963) ont incité BURKE et TAYLOR (1966,1969) à introduire explicitement la corrélacion interélectronique dans leur description. En effet, le phénomène de résonance en lui-même est dû à la partie à longue portée de l'interaction, tandis que la contribution à courte portée gouverne les détails de la résonance et l'amplitude de la section efficace. C'est ce dernier aspect qui était mal pris en compte auparavant. La fonction d'onde totale est donc modifiée comme suit:

$$\Psi_{LMS}^{(i)}(r_1, r_2) = A [\sum_v R(nl, r_1) y(L_1 l_1' M | \Omega_1, \Omega_2) F_v^{(i)}(r_2) + \sum_k a_k \xi_k^{LM}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)] \quad (I.3)$$

avec des notations identiques à celles de la formule I.1. Les fonctions de corrélation sont choisies de la forme:

$$\xi_k^{LM}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = r_1^{p(i)} r_2^{q(i)} r_{12}^{s(i)} \exp[-K(r_1 + r_2)/2] y(L_1 l_1' l_2' M | \Omega_1, \Omega_2)$$

où K est un paramètre d'échelle identique pour toutes les fonctions, et où la somme sur i est réalisée avec un certain nombre de contraintes (BURKE et TAYLOR 1965).

En utilisant l'approximation à trois états accompagnée de 16 fonctions de corrélation ϕ , puis en comparant leurs valeurs pour l'énergie avec celles des travaux cités plus haut, ces auteurs ont constaté malgré tout la faible convergence de cette méthode.

Signalons le calcul récent de OZA (1985) qui a effectué un développement à 18 états incluant des "pseudo-états" (pour une définition précise de tels états fictifs, voir par exemple LE DOURNEUF 1975), avec lequel il a retrouvé la largeur expérimentale du niveau $2s2p^3P^o$ de CEDERQUIST et al (1983).

Finalement, un des principaux avantages de l'approche "close-coupling" est de donner une information complète sur une résonance (sections efficaces élastiques ou d'excitation, énergie, durée de vie), tout en donnant une description unifiée des états discrets et continus, puisqu'elle est construite à partir d'une approche collisionnelle; mais les calculs deviennent très ardues quand on désire examiner les états très excités, à cause d'une convergence assez lente quand le nombre d'états de la cible augmente.

2/ Formalisme des opérateurs de projection.

Les travaux de FESCHBACH (1958,1962) sur les résonances nucléaires observées

dans les collisions élastiques noyau-atome, ont suggéré à HAHN et al.(1962) l'utilisation d'une méthode similaire pour décrire des phénomènes analogues de collisions atomiques. Poursuivant cette étude, O'MALLEY et GELTMAN (1965) ont exposé ce formalisme, dans le but de rendre compte des états d'"atomes composés" des systèmes à deux électrons observés dans les collisions électron-cible hydrogénoïde.

Par l'introduction de deux projecteurs P et Q vérifiant:

$$P + Q = 1 ; P \cdot Q = 0 ; P^2 = P ; Q^2 = Q , \quad (\text{I.4})$$

l'équation de Schrödinger $(H - E) \Psi = 0$ du système électron-cible est transformée en un système de deux équations couplées :

$$P (H - E) (P + Q) \Psi = 0 \quad (\text{I.5a})$$

$$Q (H - E) (P + Q) \Psi = 0 \quad (\text{I.5b})$$

que l'on peut découpler formellement en résolvant:

$$Q \Psi = [Q (E - H) Q]^{-1} Q H P \Psi \quad (\text{I.6a})$$

$$P (H + H Q [Q (E - H) Q]^{-1} Q H - E) P \Psi = 0 \quad (\text{I.6b})$$

Cette dernière équation peut se réécrire:

$$[H_{PP} - V_{opt} - E] P \Psi = 0 ,$$

$$\text{où } V_{opt} = P H Q [Q (E - H) Q]^{-1} Q H P , \quad (\text{I.7})$$

avec la notation $H_{PP} = P H P$. Les résonances apparaissent ici explicitement comme des singularités du potentiel optique généralisé V_{opt} (I.7), dont les énergies E_n sont les valeurs propres de l'hamiltonien modifié : $H_{QQ} = Q H Q$ soit $H_{QQ} \Phi_n = E_n \Phi_n$. Les Φ_n désignent les états résonants, et sont vecteurs propres de H_{QQ} et également de Q . Une description très détaillée de ce type d'opérateurs (dits également opérateurs "effectifs" est proposée dans le livre *Mécanique Quantique* de ELBAZ (1984).

La signification des ces opérateurs découle des contraintes qui leur sont imposées : ils doivent être symétriques en r_1 et r_2 , et $P \Psi$ devra redonner la forme asymptotique

correspondant à un électron diffusé pour les énergies sous le seuil inélastique, soit $P\Psi \rightarrow \Psi$ quand r_1 ou $r_2 \rightarrow \infty$; ainsi la composante $Q\Psi$ s'annule asymptotiquement et donc peut définir un état lié. La fonction d'onde totale est divisée en une "composante de collision" et une "composante liée". Le traitement des états doublement excités de l'Hélium a motivé le choix suivant pour les projecteurs de la part de tous les auteurs (dans le cas des états convergeant vers le seuil $n = 2$):

$$Q = Q_1 \cdot Q_2 \quad ; \quad Q_i = 1 - P_i \quad ; \quad P_i = |u_0(\vec{r}_i)\rangle \langle u_0(\vec{r}_i)|. \quad (\text{I.8})$$

$u_0(\vec{r}_i)$ représente l'état fondamental exact de la cible hydrogénoïde et P_i projette sur cet état. Un tel choix entraîne l'exclusion du sous-espace Q de tous les états du continuum $\text{He}^{++} e^-$ en éliminant toutes les configurations contenant l'orbitale $1s$. Indiquons alors brièvement les expressions des paramètres de résonances d'un état Φ_s donné, obtenues en insérant l'expression $Q = \sum_n |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n|$ dans les équations couplées:

$$\epsilon_s = E_s + \Delta_s, \text{ position exacte de la résonance,} \quad (\text{I.9a})$$

$$E_s = \langle \Phi_s | H_{QQ} | \Phi_s \rangle, \quad (\text{I.9b})$$

$$\Gamma_s = \langle \Phi_s | QHP\delta(E - PHP)PHQ | \Phi_s \rangle, \text{ largeur de la résonance,} \quad (\text{I.9c})$$

$$\text{où } \Delta_s = \langle \Phi_s | QHP\Pi(E - PHP)^{-1}PHQ | \Phi_s \rangle$$

est le décalage en énergie dû au couplage avec le continuum (Π désigne la partie principale; δ est la distribution de Dirac).

Pour évaluer les valeurs propres du système, la fonction Φ_s est développée sur une base à n éléments convenablement choisis; un traitement variationnel fournira n bornes supérieures aux n premières valeurs propres de H_{QQ} , en vertu du théorème de Hylleraas-Undheim. De plus, d'après les définitions (I.4):

$$\langle \Phi_s | QHQ | \Phi_s \rangle = \langle Q\Phi_s | H | Q\Phi_s \rangle = E_s \langle Q\Phi_s | Q\Phi_s \rangle ;$$

ce sont donc également des bornes supérieures des valeurs propres de H .

Les différents auteurs se distinguent dans leur choix de la base. Seuls ALTICK et MOORE (1965) ont utilisé une simple base hydrogénoïde (composée de 10 configurations ne contenant pas l'orbitale $1s$), et ont redonné des résultats équivalents à ceux de BURKE et

McVICAR (1965).

En se basant sur les travaux de BREIT (1930) et SCHWARTZ(1961) sur les caractéristiques de la fonction d'onde exacte des atomes à deux électrons (voir chapitre 2, §1), O'MALLEY et GELTMAN (1965) ont construit une fonction d'onde du type:

$$\phi_s = r_1^L Y_{L0}(\theta_1, \phi_1) \left[u_{2s}(r_2) \sum_{i=1}^N a_i e^{-\alpha_i r_1} + \sum_{\lambda=0}^2 \sum_{j_\lambda=1}^{N_\lambda} b_{j_\lambda} P_\lambda(\cos\theta_{12}) r_1^{\lambda,\lambda} r_2^{\lambda,\lambda} e^{-\beta_{j_\lambda} r_1 - \gamma_{j_\lambda} r_2} \pm r_1 \leftrightarrow r_2 \right] \quad (I.10)$$

où l'orbitale 2s est incluse explicitement, étant pressentie comme apportant une contribution importante à l'énergie en tant qu'état le plus bas. Ils ont effectué les calculs pour les états les plus bas dans les symétries $1,3S^e$ et $1,3P^o$ à l'aide d'une base de dimension $n = 20$ ($n=N+N_0+N_1+N_2$). Les niveaux d'énergie obtenus sont placés systématiquement sous ceux de BURKE et McVICAR(1965), avec quelques anomalies sur les états les plus bas de symétrie $1S^e$ et $1P^o$. Les résultats expérimentaux étant encore très rares, O'MALLEY et GELTMAN ont estimé la précision de leurs énergies en se basant sur l'état fondamental, leur donnant une surestimation de l'ordre de 0.1 eV.

Avec une base moins étendue et un terme de corrélation proportionnel à r_{12} , PERROTT et STEWART (1968) ont calculé les états $2s^1S^e$, $2p^1S^e$, $2p^1D^e$. Leurs résultats sont également en bon accord avec les calculs de "close-coupling".

L'introduction explicite de r_{12} dans la fonction d'onde entraîne cependant beaucoup de difficultés numériques ce qui a souvent limité l'extension de ce type de calculs. Ce sont BHATIA et al. (1967, 1975) qui ont établi les résultats les plus précis et les plus complets dans le cadre de cette méthode. En employant une base de fonctions de Hylleraas comportant jusqu'à 84 termes, les auteurs ont obtenu les énergies, largeurs d'autoionisation et décalages en énergie des quatre plus bas états autoionisants des séries $1,3S^e$, $3P^o$, $1,3D^e$ en accord avec les valeurs expérimentales; la comparaison de la série $1P^o$ est moins avantageuse car les valeurs expérimentales de photoabsorption sont déterminées avec des barres d'erreur très étroites.

Indiquons enfin que OBEROI (1972) a étendu ce formalisme aux états convergeant vers les seuils d'ionisation $n = 3$ et $n = 4$, dans une base mixte sans terme de corrélation, construite à l'aide d'orbitales hydrogénoïdes et d'orbitales de Slater.

3/ Méthode de la matrice tronquée.(TDM)

LIPSKY et RUSSEK (1966) ont proposé cette méthode (dite "truncated diagonalization method", qui consiste à diagonaliser une sous-matrice de l'hamiltonien total) qui présente l'avantage de définir les états doublement excités de He indépendamment de tout mécanisme d'excitation qui leur a donné naissance; ceci s'accorde bien avec le fait que ces états peuvent être formés par l'intermédiaire de processus très distincts. La méthode TDM est équivalente à la méthode des opérateurs de projection, mais elle conduit à une définition différente de ces opérateurs par rapport à celle proposée dans le §2.

Le point de départ est le choix d'une base de dimension N , définissant un sous-espace de Hilbert fini dans lequel l'hamiltonien total:

$$H = H_{NI} + 1/r_{12} = \sum_i [-\nabla_i^2/2 - Z/r_i] + 1/r_{12} \quad , i = 1, 2 \quad (I.11)$$

sera diagonalisé. Les auteurs ont opté pour une base $\{u_n\}$ issue de l'ensemble des vecteurs propres de H_{NI} , c'est-à-dire formée à partir d'orbitales hydrogénoïdes. Des opérateurs de projection sont alors définis par:

$$Q = \sum_n |u_n\rangle \langle u_n| \quad , \quad P = 1 - Q; \quad n = 1, N; \quad (I.12)$$

Le projecteur Q projette sur le sous-espace de dimension N défini ci-dessus. Le sous-espace engendré par P contient tous les états du continuum ainsi que les états discrets non inclus dans le sous-espace engendré par Q . En utilisant ces opérateurs de projection, cette approche est similaire à celle proposée par O'MALLEY et GELTMAN (1965), c'est-à-dire qu'elle correspond à un autre exemple d'application du formalisme de Feshbach. En effet, la diagonalisation de la sous-matrice (N, N) est équivalente à la recherche des valeurs propres E_n et vecteurs propres ϕ_n situés dans le sous-espace Q de l'hamiltonien diagonal par blocs:

$$H_0 = H_{NI} + Q r_{12}^{-1} Q + P r_{12}^{-1} P \quad \text{soit:} \quad (I.13)$$

$$H_0 | \phi_n \rangle = E_n | \phi_n \rangle \quad \text{avec} \quad Q | \phi_n \rangle = | \phi_n \rangle \quad \text{et} \quad P | \phi_n \rangle = 0. \quad (I.14a)$$

De même, les fonctions propres restantes $|v_k\rangle$ de H_0 obéissent aux propriétés:

$$H_0 |v_k\rangle = E_k |v_k\rangle \quad \text{avec} \quad P |v_k\rangle = |v_k\rangle \quad \text{et} \quad Q |v_k\rangle = 0. \quad (I.14b)$$

Ce qui permet d'écrire:

$$H_0 | v_k \rangle = (H_{NI} + P r_{12}^{-1} P) | v_k \rangle = (H_{NI} + (1 - Q) 1/r_{12}) | v_k \rangle$$

Puisque Q projette sur un espace ne contenant que des fonctions exponentiellement décroissantes:

$$\lim (r_1 \text{ ou } r_2 \rightarrow \infty) H_0 | v_k \rangle = \lim (r_1 \text{ ou } r_2 \rightarrow \infty) H | v_k \rangle ;$$

Par conséquent, les états du sous-espace engendré par P vérifient bien la condition principale requise au paragraphe précédent: les états du continuum de H_0 ont la même forme asymptotique que ceux de H. La différence séparant les travaux du §2 de celui de LIPSKY et RUSSEK provient de la manière d'éliminer des calculs les états du continuum: O'MALLEY et GELTMANN écartent tous les états comportant une orbitale 1s (y compris les états simplement excités) tandis que LIPSKY et RUSSEK éliminent tous les états 1sel et un certain nombre d'états discrets, selon la taille de la base choisie.

Comme le précisent les auteurs, l'approche TDM ne trouve pas sa justification dans le principe variationnel, puisqu'il peut exister une infinité d'états d'énergie inférieure à celle des états retenus. La fiabilité des résultats est assurée par l'argument de stabilité des valeurs propres proposé par LIPSKY et RUSSEK: les calculs montrent que les valeurs propres se stabilisent au fur et à mesure de l'accroissement de la taille de la base qui aura été judicieusement sélectionnée (procédure de stabilisation). En pratique, il est impossible de juger à l'avance de la qualité d'une base donnée, au même titre que de la qualité d'une fonction d'essai d'un problème variationnel. Cependant, la stabilisation d'une énergie suggère que les composantes les plus importantes d'un état donné ont été prises en compte. La méthode variationnelle fournira une borne supérieure, tandis que la troncation peut donner aussi bien une erreur positive que négative.

L'ensemble des calculs d'énergies d'états doublement excités situés sous les seuils d'ionisation $n = 2$ et $n = 3$ obtenus par cette méthode est regroupé dans les tables de LIPSKY et al. (1977), dans lesquelles ils ont proposé une nouvelle classification remplaçant l'appellation habituelle en configurations. Partant d'une base hydrogénoïde, les états propres sont effectivement obtenus comme des mélanges importants des configurations de la base. Les différentes séries caractérisées par les mêmes nombres L, S, π , reçoivent un label a, b, c... selon le principe suivant: pour un ensemble (L, S, π) donné, l'état de plus basse énergie est labellé "a"; les autres états de la série (L, S, π) "a" sont

identifiés par similitude des défauts quantiques. Puis le niveau le plus bas restant est appelé "b", et la procédure s'applique à nouveau; dans le cas des états sous le seuil $n = 2$, les derniers niveaux sont labellés par "c" puisque l'on n'attend au maximum que trois séries pour un jeu (L, S, π) . D'autre part, ces calculs sont rendus cohérents avec ceux de O'MALLEY et GELTMAN puisqu'ils ont été effectués avec une base (hydrogénoïde) ne comportant aucune orbitale 1s (par exemple 28 fonctions pour $1P^0$ jusqu'à 97 pour $1D^e$).

Dans deux autres articles, LIPSKY et CONNEELY (1976) et CONNEELY et LIPSKY (1978) se sont intéressés à la largeur de ces états en combinant la méthode "TDM" avec une approche "close-coupling". Brièvement, la largeur résulte d'une expression du type règle d'or de Fermi:

$$\Gamma_n = 2\pi | \langle f(E_n) | 1/r_{12} | \Phi_n \rangle |^2 ,$$

où Φ_n est la fonction obtenue par TDM, et $f(E_n)$ une fonction issue de la méthode du §1. Les auteurs ont obtenu une surestimation de Γ_n pour les états de plus basse énergie et de plus grande largeur, qu'ils attribuent à l'inaptitude de leur base à prendre en compte la corrélation électronique au voisinage du noyau.

Finalement les calculs présentés dans ces deux derniers paragraphes sont très semblables; en particulier, LIPSKY et al. (1977) ont généralisé les résultats de ALTICK et MOORE (1965). Une nuance sépare malgré tout le principe de ces deux démarches: contrairement au formalisme de Feschbach tel qu'il est présenté ici, dans la méthode TDM, les états du continuum sont exclus du sous-espace engendré par Q sans nécessairement éliminer tous les états simplement excités. Par ailleurs la programmation s'avère très simple, mais les fonctions d'onde sont moins élaborées.

4/ Méthode de la rotation complexe.

Cette approche, développée en physique atomique par DOOLEN (1975) et HO (1977), repose du point de vue mathématique sur le théorème énoncé par BALSLEV et COMBES (1971) concernant l'étude de systèmes régis uniquement par des interactions coulombiennes (à longue portée) décrits par l'hamiltonien $H = T + V$ où T et V désignent respectivement l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. Ce théorème analyse le comportement du spectre de H, lors de l'extension de l'espace réel à l'espace complexe.

En voici les idées essentielles: le changement de coordonnées (rotation complexe) donné par: $\vec{r} \rightarrow \vec{r} e^{i\theta}$, $\theta > 0$, est reporté dans H soit:

$$H_\theta = T e^{-2i\theta} + V e^{-i\theta} \quad (\text{I.15})$$

Le spectre de valeurs propres de H_θ est schématisé sur la figure I.11, et est caractérisé par:

- ◇ des états stables de même énergie (réelle) que ceux de H ,
- ◇ des états du continuum situés sur des rayons dans le plan complexe, chacun étant associé à un seuil inélastique,
- ◇ des états résonants d'énergie discrète complexe $E_\theta = E - i \Gamma/2$, associées aux pôles de H_θ . Γ désigne la largeur du niveau.

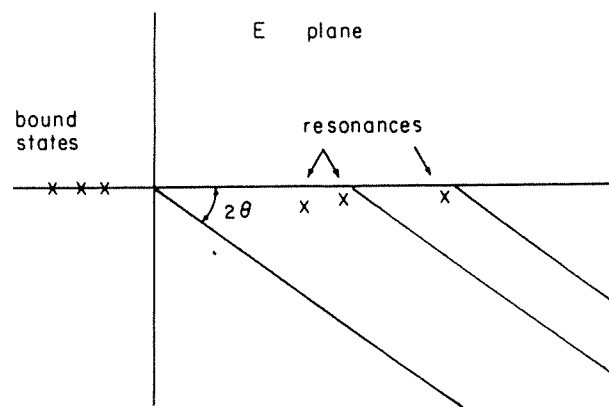


Figure I.11

Spectre de l'hamiltonien H_θ dans le plan des énergies complexes.

L'état résonant est alors obtenu en résolvant l'équation aux valeurs propres W complexes:

$$|\langle \chi | H_\theta - W | \chi \rangle| = 0. \quad (\text{I.16})$$

L'introduction de la variable d'espace complexe permet de ne manipuler que des fonctions de carré intégrable pour décrire l'état résonant (y compris sa durée de vie). En effet la forme asymptotique de l'état résonant est du type (pour une onde l décrivant un électron éjecté à l'infini):

$$u_1 \approx e^{ikr} \text{ quand } r \rightarrow \infty,$$

où l'état résonant est défini par son énergie (complexe) E_{res} et le moment k correspondant:

$$E_{\text{res}} = E - i\Gamma/2 \quad ; \quad k = |k|e^{-i\beta} \quad , \quad \beta = \text{Arg}(E_{\text{res}})/2.$$

A cette énergie, la forme asymptotique de u_1 devient:

$$u_1 \approx \exp[i|k|r e^{-i\beta}] \approx \exp(i|k|r \cos\beta) \cdot \exp(-|k|r \sin\beta) \quad \text{quand } r \rightarrow \infty$$

qui donne une fonction d'onde divergente à l'infini pour l'état résonant. Lorsque la dilatation complexe est effectuée, l'expression se transforme:

$$\begin{aligned} u_1 &\approx \exp[i|k| e^{-i\beta} |r| e^{i\theta}] \approx e^{i|k||r|} e^{i(\theta - \beta)} \\ &\approx \exp[i|k||r| \cos(\theta - \beta)] \cdot \exp[-|k||r| \sin(\theta - \beta)] \end{aligned}$$

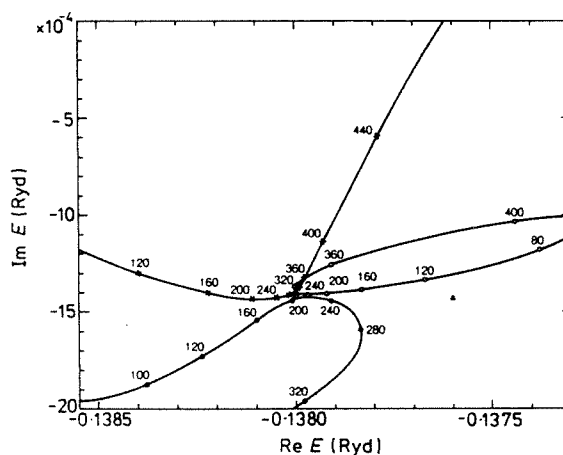


Figure I.12:

Chemin de l'énergie dans le plan complexe pour l'état $1S^e$ de H^- sous le seuil $n = 3$, avec 3 valeurs de paramètres : $\times \alpha = 0.28$; $O \alpha = 0.333$; $\bullet \alpha = 0.375$. θ est en mrad. 125 termes ($w=9$) ont été utilisés pour ce calcul.

Pour $0 < \theta - \beta < \pi/2$, la fonction d'onde de l'état résonant est alors de carré intégrable et décroît exponentiellement avec un facteur oscillant. Les paramètres de résonances sont tous obtenus à l'aide de fonctions de type lié.

Si χ était la fonction d'onde exacte dans l'équation I.16, la valeur de l'énergie obtenue serait indépendante du paramètre arbitraire θ (SIMONS 1973). En pratique, l'état χ doit être décomposé sur une base finie, ce qui introduit la dépendance en θ . L'état résonant est alors déterminé par la stabilisation de sa valeur propre quand θ varie. L'illustration d'un tel processus est donnée en figure I.12 (DOOLEN 1974, HO, 1977): pour des valeurs différentes des paramètres de la base choisie (base de Hylleraas ici), l'évolution de E_θ est suivie dans le plan complexe; les différents trajets se dirigent vers un point de convergence puis s'en éloignent rapidement: E_θ tend à être stationnaire pour une valeur de θ (méthode de "stabilisation").

Des calculs extrêmement complets ont été réalisés par HO (1980,1981,1982) et HO et CALLAWAY (1985), concernant les états doublement excités sous les seuils $n = 2, 3, 4, 5, 6$ de He^+ . Les auteurs ont choisi une base de type Hylleraas pour développer leur fonction d'onde:

$$\Psi = \sum_{kmn} C_{kmn} e^{-\alpha(r_1+r_2)} r_{12}^{-n} [r_1^k r_2^{m+L} Y_\alpha^0(1) Y_L^0(2) \pm 1 \langle \rightarrow 2 \rangle] \quad (\text{I.16})$$

où $k+m+n \leq w$ entier positif.

La présence du terme oscillant accompagnant le terme exponentiel décroissant dans la forme asymptotique impose l'emploi de bases très étendues pour obtenir des résultats précis. Jusqu'à 300 termes ($w=10$) ont été employés dans certains cas pour déterminer la fonction d'onde qui satisfait au mieux aux conditions de stabilisation :

$$\frac{\partial |E_r|}{\partial \theta} = 0 ; \quad \frac{\partial |E_r|}{\partial \alpha} = 0 ; \quad \frac{\partial |E_r|}{\partial w} = 0. \quad (\text{I.17})$$

Seuls les états les plus bas en énergie sont déterminés dans les expériences, notamment sous les seuils $n = 2$ et $n = 3$. Mais les calculs concernant les états situés de plus haute énergie ($n = 4, 5, 6$) vont servir de référence aux expérimentateurs, pour interpréter par exemple les spectres de collision He-ions où l'on observe une structure très mêlée en raies satellites (cf BRUCH et al.(1984) pour la collision $\text{C}^{4+} + \text{He}$).

Par ailleurs HO (1984) s'est intéressé à l'expérience beam-foil de CEDERQUIST et al.(1983) (déjà mentionnée dans la partie expérimentale) pour retrouver la largeur d'autoionisation du niveau $2s2p\ ^3P^o$ à 8.13 meV , confirmant deux des trois mesures expérimentales de CEDERQUIST et al..

En résumé cette méthode s'avère très performante pour évaluer les paramètres de résonances des atomes à deux électrons. Son principal atout est qu'elle ne réclame pas la connaissance de la forme asymptotique de la fonction d'onde. Autrement dit, les paramètres de résonances peuvent être déterminés avec uniquement des fonctions de carré intégrable. La programmation s'en trouve donc notablement simplifiée. En revanche, comme cela a été mentionné, la taille des bases manipulées devient rapidement importante.

5/ Méthode des coordonnées hypersphériques.

Les approches théoriques exposées dans les paragraphes précédents convenaient particulièrement bien au calcul des paramètres de résonance (énergie, largeur). Les deux derniers cas que nous allons traiter se concentrent sur la dynamique des corrélations présentes dans les systèmes doublement excités.

La méthode des coordonnées hypersphériques a été appliquée aux états doublement excités de l'Hélium pour la première fois par MACEK(1968), et reprise par FANO et LIN (1974) et LIN (1974). La motivation des auteurs découlait de l'observation expérimentale prouvant que chaque état se rattache à une série de Rydberg - que l'on nomme "voie" (channel) - associée à un continuum adjacent; le but est alors de mettre en évidence la similitude des corrélations dans chaque voie, chacune d'entre elles étant faiblement couplées aux autres. Cela suggère l'existence d'une constante du mouvement approximative pour chaque voie, qui s'impose comme l'une des variables du problème. Mathématiquement, cela se traduit par la réduction de l'équation de Schrödinger à six variables en un système d'équations à une variable, faiblement couplées, correspondant chacune à une voie.

Les coordonnées hypersphériques sont définies par:

$$R^2 = (r_1^2 + r_2^2) \text{ et } \text{tg } \alpha = r_2 / r_1 .$$

Le rayon hypersphérique R traduit la taille du système, et α se rapporte aux corrélations radiales (figure I.13). Les quatre autres variables caractérisent la direction de \vec{r}_1 et \vec{r}_2 (soit par exemple $\theta_1, \theta_2, \phi_1, \phi_2$).

L'équation de Schrödinger s'écrit dans ce système:

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{\Lambda^2 + 15/4}{R^2} + \frac{C(\alpha, \theta_{12})}{R} + 2E \right] (R^{5/2}\Psi) = 0 \quad (\text{I.18})$$

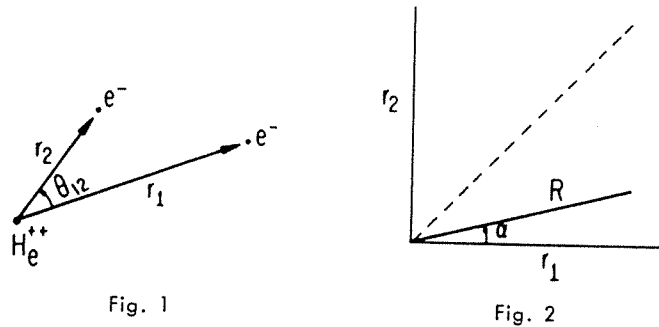


Figure I.13.

$$\text{avec } C(\alpha, \theta_{12}) = \frac{2Z}{\cos\alpha} + \frac{2Z}{\sin\alpha} - \frac{2}{[1 - \sin 2\alpha \cos \theta_{12}]^{1/2}} \quad (\text{I.19a})$$

$$\Lambda^2 = \frac{-1}{\sin^2\alpha \cos^2\alpha} \frac{d}{d\alpha} (\sin^2\alpha \cos^2\alpha \frac{d}{d\alpha}) + \frac{l_1^2}{\cos^2\alpha} + \frac{l_2^2}{\sin^2\alpha} \quad (\text{I.19b})$$

Λ^2 est le moment angulaire généralisé dans l'espace de configurations de dimension 6; ses valeurs propres sont $\lambda(\lambda+4)$ où λ est un entier.

$\frac{\Lambda^2 + 15/4}{R^2}$ représente la barrière centrifuge généralisée.

C joue le rôle d'une "charge effective anisotrope", dépendant de la forme du triangle ci-dessus, et telle que $(-C/R)$ donne l'énergie potentielle coulombienne du système entier.

La figure I.14 montre les variations de ce terme dans les coordonnées (α, θ_{12}) , où l'on reconnaît le pic positif de la répulsion électronique ($\alpha=\pi/4, \theta_{12}=0$), et la ligne de crête ($\alpha=\pi/4$) encadrée par les deux vallées ($\alpha=\pi/2, \alpha=0$) représentant le puits de potentiel du noyau.

L'équation (I.18) est transformée en développant la fonction d'onde pour chaque valeur de R sur un système de fonctions dépendant des 5 autres variables angulaires

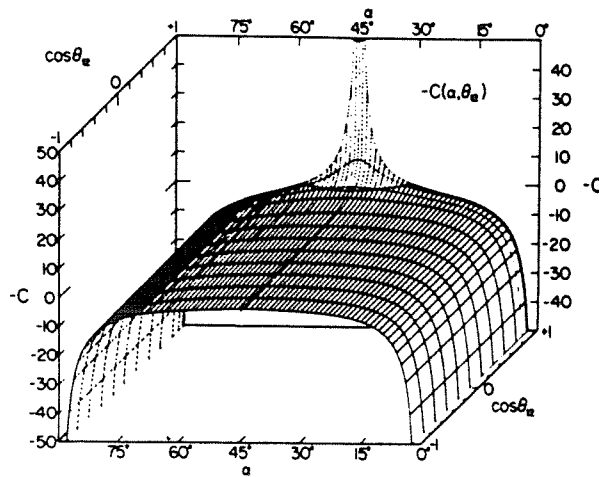


Figure I.14

Tracé en relief de $-C(\alpha, \theta_{12})$ avec $Z=1$ (LIN 1974).

(séparation de type Born-Oppenheimer) soit:

$$R^{5/2} \sin \alpha \cos \alpha \Psi = \sum_{\mu} \phi_{\mu}(R, \Omega) F_{\mu}(R) \quad (\text{I.20})$$

où Ω désigne l'ensemble des variables angulaires. On en déduit le système d'équations couplées:

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{1/4}{R^2} + 2E \right] F_{\mu}(R) - \sum_{\mu'} [U_{\mu\mu'}(R) - W_{\mu\mu'}(R)] F_{\mu'}(R) = 0 \quad (\text{I.21a})$$

$$U_{\mu\mu'}(R) = \frac{1}{R^2} \left(\phi_{\mu} \left| \frac{-d^2}{d\alpha^2} + \frac{l_1^2}{\cos^2 \alpha} + \frac{l_2^2}{\sin^2 \alpha} - RC \right| \phi_{\mu'} \right) \quad (\text{I.21b})$$

$$W_{\mu\mu'}(R) = 2 \left(\phi_{\mu} \left| \frac{\partial \phi_{\mu'}}{\partial R} \right. \right) \frac{d}{dR} + \left(\phi_{\mu} \left| \frac{\partial^2 \phi_{\mu'}}{\partial R^2} \right. \right) \quad (\text{I.21c})$$

ou encore sous forme matricielle:

$$\left[\left(\frac{d^2}{dR^2} + \frac{1/4}{R^2} + 2E \right) \underline{I} - \underline{U}(R) + \underline{W}(R) \right] \vec{F}(R) = 0 \quad (\text{I.22})$$

où \underline{I} est la matrice identité. La notation $(|)$ traduit l'intégration sur Ω .

Chaque voie est donc caractérisée par un potentiel $U_{\mu}(R)$ et par une fonction d'onde $\phi_{\mu}(R, \Omega)$ contenant l'information sur les corrélations.

Les opérateurs \underline{U} et \underline{W} , dont les éléments non diagonaux couplent les voies entre elles, ne commutent pas et ne peuvent donc être diagonalisés simultanément. Le faible couplage entre les voies guide la recherche de fonctions ϕ_{μ} telles que les éléments non diagonaux de $\underline{U} - \underline{W}$ puissent être traités en perturbation.

MACEK (1968) a suivi une approche de type adiabatique, en cherchant les fonctions propres ϕ_{μ} de \underline{U} ; les valeurs propres $u_{\mu}(R)$ définissent un potentiel effectif pour chaque voie (figure I.15). Il a également négligé les éléments non diagonaux de \underline{W} , ce qui découple totalement les équations. Malgré ces simplifications les énergies déduites s'avèrent comparables à celles des méthodes conventionnelles, en particulier pour les états où les deux électrons ont le même nombre quantique principal.

LIN (1974) procède en deux temps. Tout d'abord, l'opérateur \underline{U} est diagonalisé dans chaque sous-espace (l_1, l_2) , ce qui définit des voies $\phi_{\rho}(l_1, l_2; R, \Omega)$ et des potentiels $v_{\rho}(l_1, l_2; R)$. Dans cette base, ni \underline{U} ni \underline{W} ne sont diagonaux; la seconde étape consiste alors à diagonaliser \underline{U} pour tenir compte des couplages entre les différents sous-espaces (l_1, l_2) , aboutissant à une généralisation des états adiabatiques de MACEK. Avec ce procédé LIN (1982a, 1982b) réalise en particulier une étude approfondie de la densité de charge dans le nuage électronique, significative des corrélations, entre les différents sous-espaces pour les états doublement excités les plus bas (LIN 1982a) ou plus élevés (LIN 1982b). L'allure des fonctions ϕ_{μ} a été explorée mettant en évidence la nature des corrélations électroniques caractéristiques de chaque voie.

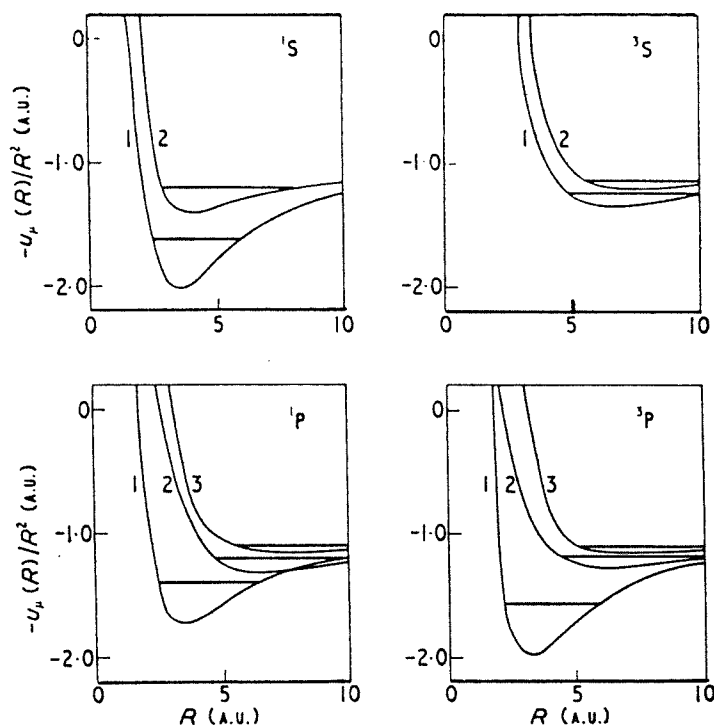


Figure I.15

courbes de potentiel de $U_{\mu}(R)$; le trait horizontal indique l'état autoionisant le plus bas pour chaque série.
(MACEK 1968).

Par ailleurs KLAR et KLAR (1980) ont étendu la résolution numérique de MACEK, et ont obtenu des valeurs d'énergies qui semblent moins précises que les méthodes conventionnelles.

Plusieurs travaux (LIN 1984a) ont été consacrés au lien de cette approche avec le formalisme des groupes qui, comme on va le voir dans le paragraphe suivant, a permis de classer les différentes voies observées ici.

6/ Formalisme de la théorie des groupes.

Cette approche a été élaborée afin de pallier l'inaptitude de la classification en configurations du modèle à électrons indépendants à identifier les états doublement excités

de l'Hélium. Ce sont leurs propriétés dynamiques (i.e. la position relative des deux électrons évaluée par exemple par $\langle \cos \theta_{12} \rangle$) qui vont les caractériser par l'intermédiaire de nouveaux nombres quantiques. En ce sens cette démarche justifie son appellation d'"approche dynamique" évoquée au début de cette partie.

En cherchant à décrire les états doublement excités par la théorie des groupes SINANOGLU et HERRICK (1975) et HERRICK et SINANOGLU (1975) ont abouti à la définition d'une base de configurations mélangées qu'ils ont nommée "Doubly - Excited States Basis" ("DESB").

La construction de cette base commence par la description d'un état $|nlm\rangle$ à 1 électron, d'énergie constante, par l'algèbre de Lie du groupe SO(4) dont les générateurs l et c sont définis par les relations de commutation:

$$[l_j, l_k] = i \varepsilon_{jkm} l_m ; [l_j, c_k] = i \varepsilon_{jkm} c_m ; [c_j, c_k] = i \varepsilon_{jkm} l_m ;$$

on pose par définition:

$$c_z |nlm\rangle = |nl+1m\rangle A_{nlm} + |nl-1m\rangle A_{nl-1m} ,$$

$$\text{où les } A_{nlm} = \left[\frac{(n^2 - (l+1)^2) \cdot (l+m+1) \cdot (l-m+1)}{(2l+1) \cdot (2l+3)} \right]^{1/2}$$

sont réels; n désigne une représentation irréductible de SO(4) et $l = 0, 1, \dots, n-1$.

Une représentation dynamique de c est:

$$\vec{c} = \vec{A} (-2E)^{-1/2} , \text{ où } \vec{A} = \vec{P}(\vec{R} \cdot \vec{P}) - \vec{R}(P^2 - R^{-1}) , E = -1/2n^2$$

est l'opérateur de Runge-Lenz de la mécanique quantique, qui est une constante du mouvement pour les systèmes coulombiens.

Du point de vue de la théorie des groupes, les configurations à deux électrons sont ensuite construites par symétrisation par rapport à l'échange des deux électrons, transformation en sous-espaces irréductibles de SO(3) et prise en compte des fonctions de spin correspondant à SU(2), pour donner un état $|N l n l' 2s+1 L^\pi\rangle$: ce sont les solutions à l'ordre 0 .

Par hypothèse, les mélanges de configurations découlent de la diagonalisation d'un

opérateur construit à partir des générateurs de $SO(4)_1$ et $SO(4)_2$. SINANOGLU et HERRICK (1975) ont montré que ces mélanges sont très bien décrits par la diagonalisation de l'opérateur $B^2 = (\vec{c}_1 - \vec{c}_2)^2$, qui commute avec L, S, π et $(\vec{B} \cdot \vec{L})^2$ dans le cas d'états caractérisés par $N = n$: par extension, la base "DESB" est donc définie pour tous les états par diagonalisation de B^2 dans la base des états à deux configurations préservant L, S, π . Chacun des vecteurs de base est donné par:

$$|N n, K T^{2s+1} L^\pi\rangle = \sum_{l, l'} |N l n l'^{2s+1} L^\pi\rangle D_{N l n l'}^{K T L \pi},$$

$$\text{où } D_{N l n l'}^{K T L \pi} = (-1)^{l'} [(P+T+1)(P-T+1)(2l+1)(2l'+1)]^{1/2} \cdot M(T, \pi) \times \begin{pmatrix} \frac{N-1}{2} & \frac{n-1}{2} & \frac{P+T}{2} \\ \frac{N-1}{2} & \frac{n-1}{2} & \frac{P-T}{2} \\ l & l' & L \end{pmatrix}$$

$$P = n-1+K,$$

M est un facteur de normalisation, $n \geq N$, et les $\{ \}$ désignent les coefficients $9j$. Les nouveaux nombres quantiques K et T sont tels qu'ils n'annulent pas simultanément tous les termes du développement et obéissent aux contraintes:

$$T = 0, 1, \dots, \min(L, N-1), \text{ et } \pm K = N-T-1, N-T-3, \dots, 0 \text{ ou } 1 \quad (\text{figure I.16}).$$

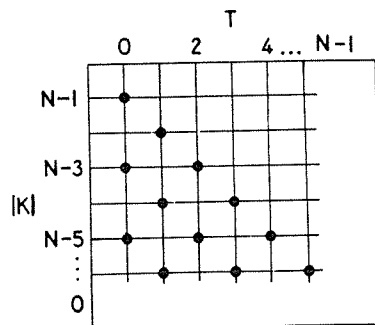


Figure I.16: représentation graphique des états "DESB" possibles donnés par K et T ; chaque point correspond à deux paires $(+|K|, T)$ et $(-|K|, T)$. (SINANOGLU et HERRICK 1974).

	$2S+1L^r$	Configuration labels	DESB (K, T) labels
$\pi = (-)^L$	$1S^e$	$2s^2, 2p^2$	(1, 0) (-1, 0)
	$1P^0$	$2s2p$	(0, 1)
	$3P^0$	$2s2p$	(1, 0)
	$1D^e$	$2p^2$	(1, 0)
$\pi = (-)^{L+1}$	$3P^e$	$2p^2$	(0, 1)

Tableau I.2: Configurations "DESB" pour les états N = n = 2 et les configurations hydrogénéoïdes correspondantes.

	$2S+1L^r$	Configuration labels	DESB (K, T) labels
$\pi = (-)^L$	$1S^e$	$3s^2, 3p^2, 3d^2$	(2, 0) (0, 0) (-2, 0)
	$1P^0$	$3s3p, 3p3d$	(1, 1) (-1, 1)
	$3P^0$	$3s3p, 3p3d$	(2, 0) (0, 0)
	$1D^e$	$3s3d, 3p^2, 3d^2$	(2, 0) (0, 2) (0, 0)
	$3D^e$	$3s3d$	(1, 1)
	$1F^0$	$3p3d$	(1, 1)
	$3F^0$	$3p3d$	(2, 0)
	$1G^e$	$3d^2$	(2, 0)
	$3P^e$	$3p^2, 3d^2$	(1, 1) (-1, 1)
	$1D^0$	$3p3d$	(1, 1)
$\pi = (-)^{L+1}$	$3D^0$	$3p3d$	(0, 2)
	$3F^e$	$3d^2$	(1, 1)

Tableau I.3: Configurations "DESB" pour les états N = n = 3 et les configurations hydrogénéoïdes correspondantes.

	$2S+1L^r$	Configurational labels	DESB (K, T) labels	
$\pi = (-)^L$	$1S^e$	$4s^2, 4p^2, 4d^2, 4f^2$	(3, 0) (1, 0) (-1, 0) (-3, 0)	
	$1P^0$	$4s4p, 4p4d, 4d4f$	(2, 1) (0, 1) (-2, 1)	
	$3P^0$	$4s4p, 4p4d, 4d4f$	(3, 0) (1, 0) (-1, 0)	
	$1D^e$	$4s4d, 4p^2, 4d^2, 4p4f, 4f^2$	(3, 0) (1, 2) (1, 0) (-1, 2) (-1, 0)	
	$3D^e$	$4s4d, 4p4f$	(2, 1) (0, 1)	
	$1F^0$	$4p4d, 4s4f, 4d4f$	(2, 1) (0, 3) (0, 1)	
	$3F^0$	$4p4d, 4s4f, 4d4f$	(3, 0) (1, 2) (1, 0)	
	$1G^e$	$4d^2, 4p4f, 4f^2$	(3, 0) (1, 2) (1, 0)	
	$3G^e$	$4p4f$	(2, 1)	
	$1H^0$	$4d4f$	(2, 1)	
	$3H^0$	$4d4f$	(3, 0)	
	$1I^e$	$4f^2$	(3, 0)	
	$\pi = (-)^{L+1}$	$3P^e$	$4p^2, 4d^2, 4f^2$	(2, 1) (0, 1) (-2, 1)
		$1D^0$	$4p4d, 4d4f$	(2, 1) (0, 1)
$3D^0$		$4p4d, 4d4f$	(1, 2) (-1, 2)	
$1F^e$		$4p4f$	(1, 2)	
$3F^e$		$4d^2, 4p4f, 4f^2$	(2, 1) (0, 3) (0, 1)	
$1G^0$		$4d4f$	(1, 2)	
$3G^0$		$4d4f$	(2, 1)	
$3H^e$		$4f^2$	(2, 1)	

Tableau I.4: Configurations "DESB" pour les états N = n = 4 et les configurations hydrogénéoïdes correspondantes.

	K_n	n^*	Fraction of Normalization		
			$K = -1$	$K = 0$	$K = -1$
$1P^0$	0_2	1.796	0.0011	0.9905	0.0084
	1_3	2.564	0.9906	0.0093	0.0001
	0_3	2.953	0.0129	0.9610	0.0261
	-1_3	3.209	0.0001	0.0281	0.9718
	1_4	3.578	0.9765	0.0233	0.0002
	0_4	3.975	0.0260	0.9186	0.0554
$3P^0$	-1_4	4.209	0.0013	0.0565	0.9423
	1_2	1.634	0.9994	0.0000	0.0006
	1_3	2.694	0.9657	0.0325	0.0018
	0_3	2.715	0.0324	0.9675	0.0001
	-1_4	3.114	0.0019	0.0001	0.9980
	1_4	3.695	0.9501	0.0382	0.0027
	0_4	3.752	0.0373	0.9594	0.0033
	-1_4	4.102	0.0039	0.0024	0.9937

Tableau I.5: Classification "DESB" à partir de calculs d'interaction de configuration; on constate qu'un couple (K, T) domine dans chaque cas la décomposition d'un état.

Cela donnera par exemple pour les configurations $2sns, 2pnp$ $1,3S^e$:

$$|2n_1 0 1,3S^e\rangle = \left[\frac{n-1}{2n}\right]^{1/2} |2sns\rangle - \left[\frac{n+1}{2n}\right]^{1/2} |2pnp\rangle$$

$$|(2n)_+ 0 1,3S^e\rangle = \left[\frac{n+1}{2n}\right]^{1/2} |2sns\rangle + \left[\frac{n-1}{2n}\right]^{1/2} |2pnp\rangle$$

tandis que les états $1snl$ seront caractérisés par $K = T = 0$. Les tableaux I.2, I.3, I.4 montrent le lien entre configurations hydrogénoïdes et DESB si $N = n$. La correspondance n'est plus claire dès que $N \neq n$. Dans leur second article, HERRICK et SINANOGLU (1975) ont alors eu recours à l'interaction de configurations d'orbitales hydrogénoïdes non écrantées dans chaque symétrie $^{2s+1}L^\pi$ (similaire à celle de LIPSKY et al. (1977)), qu'ils transforment ensuite dans la base "DESB". Ils ont constaté qu'un couple dominant (K,T) caractérisait la superposition ainsi réalisée (tableau I.5); dans la plupart des cas, K et T restent de "bons" nombres quantiques, dans la mesure où l'hamiltonien à deux électrons est approximativement diagonalisé par bloc par rapport à K et T dans cette base d'interaction de configuration.

La base "DESB" trouve sa signification quand les propriétés d'échange ou de pénétration des électrons sont exprimées en termes des nombres K et T. Par exemple, la densité électronique d'un état doublement excité dans la région du noyau va déterminer le recouvrement avec le continuum adjacent, et gouverner la force de l'autoionisation; ou encore, les états permettant aux deux électrons d'approcher simultanément du noyau auront une largeur plus importante que ceux pour lesquels le mouvement radial est en opposition de phase. Cela aboutit à la prédiction de trois règles de sélection approximatives pour l'autoionisation:

◇ Règle 1: $K \geq L - N + 1$.

◇ Règle 2: $l + l' + N + K + S$ est un entier impair pour $N = n$.

Les séries vérifiant ces deux règles (où T n'apparaît pas) sont prédits "autoionisants" ("AI-allowed"), et dans le cas contraire "non-autoionisants" ("AI-forbidden").

◇ Règle 3: soit les séries de Rydberg de même (L, S, π) , classées par les deux règles précédentes. Celles correspondant à $K \geq 0$ seront plus larges que celles où $K < 0$. Si de plus deux séries "AI-allowed" ont même valeur de K , la plus large sera celle pour laquelle T sera le plus grand.

Physiquement, l'évaluation de $\langle \cos \theta_{12} \rangle$ montre qu'avec les valeurs positives de K et T les plus basses, les deux électrons tendent à se placer du même côté du noyau, tandis que pour les valeurs les plus importantes, les deux électrons sont symétriques par rapport au noyau.

Ces considérations ont servi de base aux calculs de HERRICK et SINANOGLU (1975) concernant les états doublement excités sous les seuils d'ionisation $n = 2$ (états S, P, D), $n = 3$ (états S, P, D, F, G), $n = 4$ (états S, P, D) et $n = 5$ (états P) et se sont avérées en accord avec l'expérience.

Les deux approches "dynamiques" exposées dans ces paragraphes ont été réunies par LIN (1984b). En effet, l'index de voie μ de la méthode hypersphérique ne s'est pas trouvé relié de manière évidente à des quantités dépendant des corrélations. D'autre part, la configuration "DESB" $| N n K T {}^{2S+1}L^\pi \rangle$ ne constitue pas comme on l'a vu une fonction d'onde d'ordre 1 parfaite. LIN a défini une nouvelle configuration $| N (K T)^A {}^{2S+1}L^\pi \rangle$ où l'ensemble des nombres quantiques de corrélation s'enrichit d'un élément A supplémentaire, prenant les valeurs: $+1$ si la fonction hypersphérique ϕ_μ possède un antinœud en $\alpha = 45^\circ$, -1 si ϕ_μ possède un nœud en $\alpha = 45^\circ$, 0 dans les autres cas (la situation est alors analogue à un état simplement excité). Par exemple, les états ${}^1S^e$ auront $A=+1$, les états ${}^3S^e$ $A=-1$. Un ensemble $(K T)^A$ caractérise ainsi complètement la corrélation d'un état donné. Une conséquence de cette classification est l'émergence d'une nouvelle structure en "supermultiplets" des états doublement excités. Un exemple de tels supermultiplets est proposé dans la figure I.17 (LIN 1987). De plus WATANABE et LIN (1986) ont montré la similitude de ces structures avec les structures rovibrationnelles d'une molécule triatomique linéaire, en introduisant un nombre quantique de vibration v défini par:

$$K = N - v - 1$$

de telle sorte que T s'interprète comme la projection du moment angulaire sur l'"axe" du système (se reporter à WATANABE et LIN (1986) pour plus de détails).

La table I.6 donne une correspondance entre les états $\mu = | N (K T)^A {}^{2S+1}L^\pi \rangle$ et la classification de LIPSKY et al. (1977).

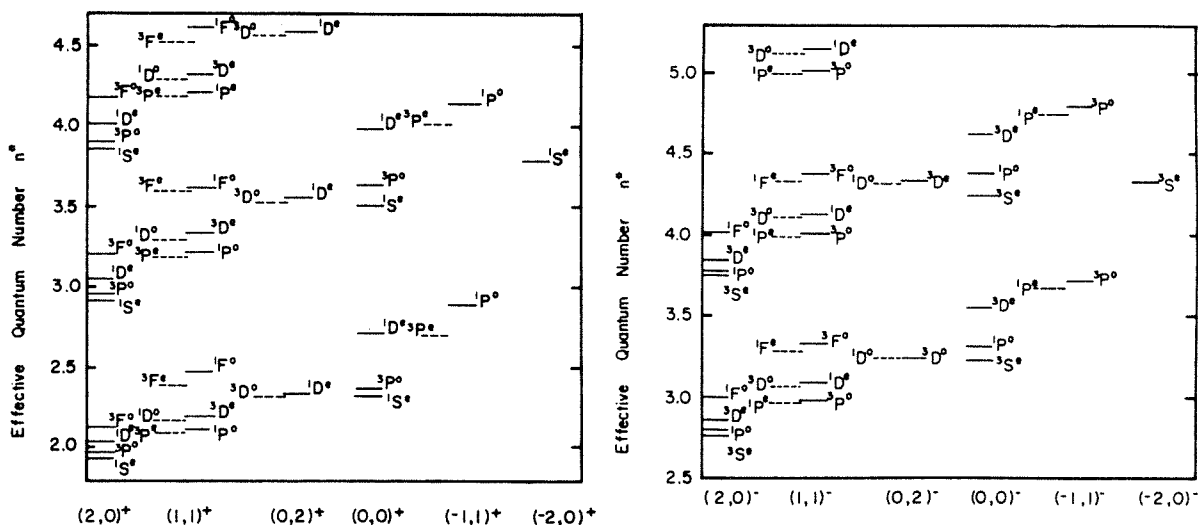


Figure I.17

Structure en supermultiplets des états doublement excités de He situés sous le seuil $n = 3$ de He^+ . L'énergie est repérée par le nombre quantique effectif n^* défini par: $E = -(Z-1)^2/2n^{*2}$, où E est mesurée à partir du seuil $n = 3$ de He^+ . (LIN 1987).

Resonances below $N = 2$								
	$^1S^e$	$^3S^e$	$^1P^e$	$^3P^e$	$^1D^e$	$^3D^e$	$^1F^e$	$^3F^e$
	$\pi = (-1)^L$							
a	(1,0) ⁺	(1,0) ⁻	(0,1) ⁺	(1,0) ⁺	(1,0) ⁺	(1,0) ⁻	(1,0) ⁰	(1,0) ⁰
b	(-1,0) ⁺	(-1,0) ⁻	(1,0) ⁻	(0,1) ⁻	(0,1) ⁰	(0,1) ⁰	(0,1) ⁰	(0,1) ⁰
c			(-1,0) ⁰	(-1,0) ⁻	(-1,0) ⁰	(-1,0) ⁰	(-1,0) ⁰	(-1,0) ⁰
	$\pi = (-1)^{L+1}$							
a			$^3P^e$	$^1P^e$	$^3D^e$	$^1D^e$	$^3F^e$	$^1F^e$
			(0,1) ⁺	(0,1) ⁻	(0,1) ⁰	(0,1) ⁰	(0,1) ⁰	(0,1) ⁰
Resonances below $N = 3$								
	$^1S^e$	$^3S^e$	$^1P^e$	$^3P^e$	$^1D^e$	$^3D^e$	$^1F^e$	$^3F^e$
	$\pi = (-1)^L$							
a	(2,0) ⁺	(2,0) ⁻	(1,1) ⁺	(2,0) ⁺	(2,0) ⁺	(1,1) ⁺	(1,1) ⁺	(2,0) ⁺
b	(0,0) ⁺	(0,0) ⁻	(2,0) ⁻	(0,0) ⁺	(0,2) ⁺	(2,0) ⁻	(2,0) ⁻	(1,1) ⁻
c	(-2,0) ⁺	(-2,0) ⁻	(-1,1) ⁺	(1,1) ⁻	(0,0) ⁺	(0,2) ⁻	(0,2) ⁰	(0,2) ⁰
d			(0,0) ⁻	(-1,1) ⁻	(1,1) ⁻	(0,0) ⁻	(0,0) ⁰	(0,0) ⁰
e			(-2,0) ⁰	(-2,0) ⁰	(-1,1) ⁰	(-1,1) ⁰	(-1,1) ⁰	(-1,1) ⁰
f					(-2,0) ⁰	(-2,0) ⁰	(-2,0) ⁰	(-2,0) ⁰
	$\pi = (-1)^{L+1}$							
a			$^3P^e$	$^1P^e$	$^3D^e$	$^1D^e$	$^3F^e$	$^1F^e$
			(1,1) ⁺	(1,1) ⁻	(0,2) ⁺	(1,1) ⁺	(1,1) ⁺	(1,1) ⁻
b			(-1,1) ⁺	(-1,1) ⁻	(1,1) ⁻	(0,2) ⁻	(0,2) ⁰	(0,2) ⁰
c					(-1,1) ⁰	(-1,1) ⁰	(-1,1) ⁰	(-1,1) ⁰

Tableau I.6

Comparaison des configurations "DESB" avec la classification de LIPSKY et al.(1977). (LIN 1984).

Dans cette partie nous nous sommes efforcés de présenter un panorama représentatif mais non exhaustif de la diversité des approches théoriques employées pour décrire les états doublement excités des atomes à deux électrons (précisons en effet que la majorité des auteurs cités ont traité également la série isoélectronique de He, en particulier l'ion H^-). Nous avons pu constater les différentes ambitions affichées dans ces travaux quant à la description de tel ou tel aspect de ces états. Ces méthodes sont arrivées également à un degré de précision très poussé, compétitif avec les incertitudes expérimentales. Nous pouvons relever trois tendances principales pour la prise en compte de la forte corrélation des électrons: l'interaction de configurations utilisant les variables d'espace traditionnelles, l'introduction explicite de la coordonnée interélectronique dans la fonction d'onde par l'intermédiaire d'un développement en puissance, et enfin la redéfinition même des états à partir de considérations dynamiques.

Le chapitre suivant va être consacré à l'exposé d'une méthode proposée par PLUVINAGE (1950), dans laquelle la dépendance de la fonction d'onde suivant la coordonnée interélectronique est dans une certaine mesure introduite naturellement .

CHAPITRE II

Hypothèse d'un changement de fonction. Méthode de Pluinage.

Nous nous sommes essentiellement intéressés au chapitre précédent aux méthodes théoriques spécialement adaptées aux systèmes à deux électrons dans une configuration doublement excitée.

Par ailleurs, il existe un grand nombre de tentatives antérieures ou contemporaines aux travaux déjà cités, essayant de comprendre en profondeur la nature de la fonction d'onde de l'état fondamental de l'Hélium, et surtout d'obtenir la valeur la plus précise pour son énergie. Des résultats spectaculaires sont par exemple fournis par PEKERIS (1958), FRANKOWSKI et PEKERIS (1966) et FREUND et al.(1984) utilisant une méthode variationnelle élaborée. Leur méthode repose sur le choix des coordonnées "périmétriques" définies par:

$$u = \varepsilon (r_2 + r_{12} - r_1) ; v = \varepsilon (r_1 + r_{12} - r_2) ; w = 2\varepsilon (r_1 + r_2 - r_{12}) , \varepsilon = \sqrt{-E}$$

tandis que la fonction d'onde totale est exprimée sous la forme:

$$\Psi = e^{(-3/2).(u+v+w)} F(u, v, w).$$

La fonction $F(u, v, w)$ est développée sur la base de polynômes de Laguerre:

$$F(u, v, w) = \sum_{lmn} A_{lmn} L_l(u) L_m(v) L_n(w).$$

La précision des valeurs théoriques des trois travaux cités ci-dessus, obtenues à l'aide d'un calcul variationnel comportant respectivement 214, 246 et 230 paramètres linéaires dépassent les performances expérimentales. Citons par exemple la valeur obtenue dans le dernier cas cité :

$$E_0 = 2.9037243770340 \text{ unités atomiques (u.a.) ,}$$

déterminée à quelques 10^{-13} u.a. près.

On sait que la résolution de l'équation de Schrödinger du problème à deux électrons passe nécessairement par l'utilisation de fonctions d'onde approchées, à cause de la non-séparabilité de cette équation. Mais il est possible de déterminer un certain nombre de caractéristiques de la fonction d'onde exacte, qui pourront guider ensuite le choix des formes analytiques des fonctions approchées, en plus de certains critères physiques.

Dans le premier paragraphe seront examinés les points suivants: une analyse de la structure générale de la fonction d'onde, les "conditions de pic" ("cusp conditions") ou conditions de Kato, la description d'un développement représentant le comportement exact de la fonction d'onde au voisinage du point de rencontre triple électron-noyau et enfin quelques remarques sur la forme asymptotique de la fonction d'onde exacte. Nous mentionnerons également l'intérêt que présente la prise en compte du théorème du viriel.

Dans le second paragraphe sera effectué le bilan des différentes solutions proposées pour la fonction d'onde de l'état fondamental de l'Hélium dans le cadre de ce que nous appellerons un "changement de fonction". Enfin la méthode de Pluvilage sera détaillée dans le cas d'un système atomique à deux électrons.

🍏 I. CARACTERES EXACTS DE LA FONCTION D'ONDE.

◦ 1/ Séparation des angles dans le problème à deux électrons.

Le titre de ce paragraphe reprend celui d'un article de BREIT (1930) dans lequel l'auteur a travaillé à réduire la recherche d'une fonction d'onde à six variables à celle d'une fonction d'onde à trois variables, en y isolant une contribution angulaire. Ce travail a été réexposé et clarifié par SCHWARTZ (1961) qui a déduit qu'il était suffisant d'introduire la coordonnée interélectronique \vec{r}_{12} explicitement dans la fonction d'onde exacte.

Un état de deux particules couplées avec un moment angulaire total L , est décrit par

une fonction d'onde du type:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{11'} \phi(1, 1', L, M) f_{11'}(r_1, r_2) \quad (\text{II.2})$$

$$\text{où } \phi(1, 1', L, M) = \sum_{mm'} Y_1^m(r_1) Y_{1'}^{m'}(r_2) (1, m, 1', m' | L, M) \quad (\text{II.3})$$

traduit le couplage angulaire des deux électrons.

L'objectif est de réduire la sommation (II.2), trop étendue, en extrayant la contribution dépendant de r_{12} . BREIT utilise pour cela les identités:

$$\begin{aligned} (\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2) \phi(1, 1', L, M) &= C_{++} \phi(1+1, 1'+1, L, M) + C_{+-} \phi(1+1, 1'-1, L, M) \\ &+ C_{-+} \phi(1-1, 1'+1, L, M) + C_{--} \phi(1-1, 1'-1, L, M) \end{aligned} \quad (\text{II.4})$$

où il a tenu compte des règles de sélection pour le vecteur r :

$$\Delta l = \pm 1,$$

et pour le scalaire ($r_1 \cdot r_2$) ;

$$\Delta L = \Delta M = 0.$$

Les coefficients C ne seront non nuls que si les états initial et final existent soit :

$$|1 - 1'| \leq L \leq 1 + 1' \quad \text{et} \quad |l^\circ - l'^\circ| \leq L \leq l^\circ + l'^\circ$$

(les l° désignent les indices du membre de droite de (II.4)).

L'introduction de r_{12} dans la fonction d'onde va réduire le nombre de paires $\{1, 1'\}$ intervenant dans la sommation (2). Ces paires irréductibles sont données par:

$$1 + 1' = L \quad (\text{II.5a})$$

$$1 + 1' = L + 1 \quad (\text{II.5b}) \quad , \quad \text{avec } L \geq |1 - 1'|$$

$$\text{et } \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{\{1, 1'\}} \phi(1, 1', L, M) F_{1112}(r_1, r_2, r_{12}) \quad (\text{II.6})$$

En effet, d'après les propriétés ci-dessus, l'application de l'opérateur scalaire ($r_1 \cdot r_2$)

sur les fonctions correspondant à ces paires irréductibles entraînera l'apparition de toutes les autres paires selon le schéma-type:

$$(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \phi (l, l' = L, M) \text{ donne } \phi (l, l' = L+2, M) \text{ et } \phi (l, l' = L-2, M) \quad (\text{II.7a})$$

$$(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \phi (l, l' = L+1, M) \text{ donne } \phi (l, l' = L+3, M) \text{ et } \phi (l, l' = L-1, M) \quad (\text{II.7b})$$

et ainsi de suite, avec toujours la contrainte générale:

$$|l - l'| \leq L \leq l + l'.$$

Seulement $(2L+1)$ fonctions angulaires interviendront dans le développement (II.6), chacune d'entre elles pouvant être classée par sa parité $(-1)^{l+l'}$, ce qui permet de distinguer les deux séries (II.5a) et (II.5b). La fonction d'onde totale doit être aussi correctement symétrisée pour tenir compte de l'échange des deux électrons.

Pour les premières valeurs de L , la structure générale de la fonction d'onde est illustrée par les exemples suivants:

◇ $L = 0$: il n'existe que la paire $(0, 0)$ d'où:

$$\Psi ({}^{1,3} S^e) = F (r_1, r_2, r_{12}) \pm F (r_2, r_1, r_{12}) \quad (\text{II.8})$$

et, si l'on pose : $F (r_2, r_1, r_{12}) = F^* (r_1, r_2, r_{12})$,

◇ $L = 1$: les paires irréductibles sont $(1, 1)$ pour les états pairs
 $(1, 0)$ et $(0, 1)$ pour les états impairs;

$$\vec{\Psi} ({}^{3,1} P^e) = (\vec{r}_1 \wedge \vec{r}_2) [F \pm F^*] \quad (\text{II.9a})$$

$$\vec{\Psi} ({}^{1,3} P^o) = [\vec{r}_1 F \pm \vec{r}_2 F^*] \quad (\text{II.9b})$$

◇ $L = 2$: $(2, 0), (0, 2), (1, 1)$ pour les états pairs
 $(1, 2), (2, 1)$ pour les états impairs ;

$$\vec{\Psi} ({}^{1,3} D^e) = \{ \vec{r}_1, \vec{r}_1 \}^2 F \pm \{ \vec{r}_2, \vec{r}_2 \}^2 F^* + \{ \vec{r}_1, \vec{r}_2 \}^2 [G \pm G^*] \quad (\text{II.10a})$$

$$\vec{\Psi} (^{1,3} D^0) = \{ \vec{r}_1, \vec{r}_1 \wedge \vec{r}_2 \}^2 F \pm \{ \vec{r}_2, \vec{r}_2 \wedge \vec{r}_1 \}^2 F^* . \quad (\text{II.10b})$$

où la notation $\{ \vec{u}, \vec{v} \}^2$ désigne le tenseur de second rang symétrique.

Les fonctions de moment angulaire ont été écrites en notation cartésienne, c'est-à-dire que chaque composante du vecteur ou du tenseur se rapporte à une valeur de M. Mais il est aisé de retrouver leur expression habituelle en fonctions des harmoniques sphériques.

L'introduction de la coordonnée interélectronique dans la fonction d'onde entraîne donc en principe une simplification puisque sa dépendance pour la partie inconnue est réduite à trois variables. Dans une certaine mesure, cela permet aussi d'introduire une contribution d'interaction de configuration: par exemple, l'équation II.9b décrit un couplage d'orbitales s-p, qui engendre toute une série d'autres termes, en particulier p-d, etc...

2/ "Cusp conditions" ou conditions de Kato.

KATO (1957) a démontré un théorème très général, stipulant que les fonctions propres de l'hamiltonien H d'un système à plusieurs corps, interagissant par l'intermédiaire de forces coulombiennes, possèdent les propriétés suivantes: elles sont continues dans tout l'espace de configuration, leurs dérivées partielles du premier ordre existent et sont finies (sauf pour les points singuliers du potentiel coulombien). De manière explicite, cela se traduit par :

$$(\partial \langle \Psi \rangle / \partial r_i) = \gamma_i [\Psi] \quad \text{pour } r_i = 0 ,$$

où $\langle \Psi \rangle$ indique la moyenne de Ψ sur une petite sphère entourant l'origine.

Ces singularités peuvent être décrites plus précisément (voir par exemple Roothaan et Weiss 1960) dans le cas d'un système noyau - 2 électrons dont les fonctions d'onde ne dépendent pas de l'orientation globale du triangle qu'elles forment.

En effet, pour que l'égalité $H\Psi/\Psi = E$ soit vérifiée avec E constante (Ψ désigne une fonction propre de H), les singularités du potentiel coulombien imposent les conditions à l'origine (dites "cusp conditions" ou conditions de pic):

$$\left[\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial r_i} \right]_{r_i=0} = -Z \quad ; \quad \left[\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial r_{12}} \right]_{r_{12}=0} = \frac{1}{2} \quad (\text{II.11})$$

Les fonctions Ψ remplissant ces conditions possèdent des pics ("cusps") en $r = 0$. Quantitativement, chaque pic se rattache à un couple de particules (e^- -noyau ou e^-e^-); son amplitude est le produit des charges par la masse réduite, son signe positif ou négatif indique une attraction ou une répulsion.

La première condition sera facilement vérifiée puisque beaucoup de modèles comportent des fonctions d'onde formées à partir d'orbitales hydrogénoïdes. Par contre, nous verrons que la seconde égalité est plus restrictive en ce qui concerne le choix du terme de corrélation introduit dans la fonction d'onde.

3/ Développement de FOCK.

L'étape suivante par rapport au paragraphe précédent dans l'étude du comportement de la fonction d'onde exacte quand les deux électrons sont proches du noyau, consiste en la recherche de son développement limité; il s'agit d'ailleurs du domaine où les méthodes d'approximation sont en général moins performantes.

Le mode de construction formel d'un tel développement a été élaboré par FOCK (1954) pour l'atome d'Hélium, puis généralisé par DEMKOV et ERMOLAEV (1964) au cas d'un système atomique à N électrons.

Le point essentiel de ce développement est l'introduction de termes logarithmiques dans la solution. Cela a été suggéré par BARLETT (1937) après avoir constaté que l'emploi de développements en puissance de la forme:

$$\Psi = \sum A_{lmn} r_1^l r_2^m r_{12}^n \quad (\text{BARLETT et al. 1935}) \quad (\text{II.12a})$$

$$\text{et } \Psi = \sum B_p (r_1 r_2 r_{12}) R^{p+k} \quad (\text{BARLETT 1937}) \quad (\text{II.12b})$$

- où k est constant et R désigne le rayon hypersphérique $R = (r_1^2 + r_2^2)^{1/2}$ - aboutissait à des inconsistances dans les équations récurrentes ou intégrales résultantes.

En introduisant les coordonnées R , θ_{12} (angle entre les deux directions électron-noyau et α angle hypersphérique défini par $\tan(\alpha/2) = r_2/r_1$), FOCK se propose de construire un développement plus général du type :

$$\Psi = \sum_{\{n\}} R^{n-1} \sum_k (\log R)^k \psi_{nk}(\alpha, \theta) \quad (\text{II.13})$$

avec $n = 1, 3/2, 2, 5/2, \dots$ et k entier compris entre 0 et $[n-1]$; $[n-1]$ dénote la partie entière de $n-1$.

A titre d'illustration, les premiers termes de la série sont :

$$\begin{aligned} \Psi = & \psi_{1\ 0} + R^{1/2} \psi_{3/2\ 0} + R (\psi_{2\ 1} \cdot \log R + \psi_{2\ 0}) + R^{3/2} (\psi_{5/2\ 1} \cdot \log R + \psi_{5/2\ 0}) \\ & + R^2 ((\psi_{3\ 2} \cdot (\log R)^2 + \psi_{3\ 1} (\log R) + \psi_{3\ 0}) + \dots \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

Ce développement, inséré dans l'équation de Schrödinger induit les relations de récurrence:

$$\begin{aligned} \Delta_4^* \psi_{n\ k} + (n^2 - 1) \psi_{n\ k} = & -2n \psi_{n\ k+1} - (k+1)(k+2) \psi_{n\ k+2} \\ & + 1/2 U \psi_{n-1/2\ k} - 1/2 E \psi_{n-1\ k} ; \end{aligned} \quad (\text{II.15})$$

où l'opérateur Δ_4^* désigne le laplacien sur la sphère à quatre dimensions:

$$\Delta_4^* \equiv \{ \partial/\partial\alpha (\sin^2\alpha \cdot \partial/\partial\alpha) + \Delta \} / \sin^2\alpha$$

FOCK a déterminé les premiers coefficients du développement (II.13) en résolvant consécutivement chacune de ces équations pour des valeurs croissantes de n , et pour chaque n , selon des valeurs décroissantes de k et en ne faisant intervenir que des conditions de finitude ou d'orthogonalité. Plus précisément, les fonctions $\psi_{n,k}$ correspondant à n entier sont déduites une à une à une fonction additive près, fixée par orthogonalité quand on examine $\psi_{n,k-1}$; seule la fonction $\psi_{n,0}$ demeure arbitraire jusqu'à la définition des conditions asymptotiques; par contre les coefficients caractérisés par n demi-entier sont obtenus sans aucune condition d'orthogonalité.

En supposant que la forme asymptotique (pour R très grand) de Ψ est de la forme: $\Psi = A \exp (- \mu R^{1/2})$ où μ est une constante indépendante de R , la fonction d'onde ainsi obtenue est régulière à l'origine . Une solution physique est déduite en tenant compte de la symétrie correcte de la fonction totale soit:

$$\Psi = A(R, \alpha, \theta) \exp (- \mu(\alpha) R^{1/2}) \pm A(R, \pi-\alpha, \theta) \exp (- \mu(\pi-\alpha) R^{1/2}) .$$

En proposant un développement encore plus général du type:

$$\Psi = \sum_{\{n\}} R^n \sum_k (\log R)^k a_{nk} \quad \text{avec } n \text{ et } k \text{ entiers,} \quad (\text{II.16})$$

et où aucune condition de symétrie particulière n'est requise, DEMKOV et ERMOLAEV (1964) ont généralisé formellement l'approche de FOCK à un système atomique à N électrons .

Dans un travail récent, PLUVINAGE (1982) a étendu les investigations de FOCK pour l'Hélium, en déduisant à partir d'un procédé de récurrence identique le développement formel le plus général valable pour toute fonction d'onde S liée ou non soit, en termes des coordonnées hypersphériques:

$$\Psi = R^{2k} \sum_n \sum_p [\chi_{2k+2n,p}(\alpha, \theta_{12}) + R \chi_{2k+2n+1,p}(\alpha, \theta_{12})] R^{2n} (\log R)^p \quad (\text{II.17})$$

où k, p, n sont des entiers positifs ou nuls.

PLUVINAGE a en particulier obtenu une représentation explicite des termes du second degré des états nsn 's 1S et des termes du quatrième degré pour les états nsn 's 3S avec les termes logarithmiques qui leur sont associés. En voici les expressions:

- cas nsn 's 1S :

$$\begin{aligned} \Psi = & 1 - Zr_1 - Zr_2 + q_F r_{12} / 2 + Z^2 r_1 r_2 - (2E_F - 4Z^2 - q_F^2) r_{12}^2 / 12 - q_F Z r_{12} (r_1 + r_2) \\ & + \mu_F (r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2) - (q_F Z / 6) (1 - 2/\pi) \log R . \\ & \cdot [(2 - Zr_1 - Zr_2 + q_F r_{12})(r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2) + q_F r_{12}^3 / 6] \\ & + q_Z R^2 \Xi + O(R^3) \end{aligned} \quad (\text{II.18a})$$

- cas nsn 's 3S :

$$\begin{aligned} \Psi = & r_1^2 - r_2^2 - Z(2/3)(r_1^3 - r_2^3) - Zr_1 r_2 (r_1 - r_2) + q_F r_{12} (r_1^2 - r_2^2) / 4 \\ & + (-2E_F + 5Z^2/3 + q_F^2/4)(r_1^4 - r_2^4) / 20 - q_F Z r_{12} (r_1^3 - r_2^3) / 12 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + Z^2 r_1 r_2 (r_1^2 - r_2^2) / 3 - q_F Z r_{12} r_1 r_2 (r_1 - r_2) / 8 + \mu'_F (r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2) (r_1^2 - r_2^2) \\
& - q_F Z (7/15 - 4/3\pi) [(r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2) (r_1^2 - r_2^2) / 2 + Q(r_1, r_2, r_{12})] \log R \\
& + q_F Z R^4 \Xi' + O(R^5) . \quad (\text{II.18b})
\end{aligned}$$

Dans ces expressions, les fonctions Ξ et Ξ' sont connues par un développement en série; les paramètres E_F , μ_F et μ'_F sont arbitraires et sont déterminés par une condition de carré sommable pour Ψ ; le paramètre q_F (dit paramètre d'interaction multipliant le terme potentiel $1/r_{12}$ dans l'équation de Schrödinger) peut servir à représenter des systèmes fictifs; enfin Q est un polynôme de degré 5 en r_1, r_2, r_{12} .

La complexité des expressions (II.18a) et (II.18b) permet d'évaluer le volume des calculs nécessaires à la recherche des termes suivants. Cependant, nous verrons que le début de ce développement peut être utilisé comme guide dans la compréhension des fonctions d'onde approchées.

A ce stade, il faut signaler que les auteurs précédents ne donnent aucune preuve de la convergence de ce développement; mais plusieurs applications numériques tendent à en prouver la validité.

ERMOLAEV et SOCHILIN (1964) ont effectué un calcul variationnel utilisant un développement de Fock à 37 termes (englobant $\log R$ et $(\log R)^2$) et ont retrouvé l'énergie de PEKERIS (1959) à 10^{-7} près (rappelons que PEKERIS utilisait un développement non logarithmique de 252 termes). Les travaux cités dans l'introduction de ce chapitre (FRANKOWSKI et PEKERIS (1966) et FREUND et al. 1984) ont également employé un développement de type Fock comportant plus de 200 termes.

LERAY (1984) a analysé en tant que mathématicien différentes questions posées par les physiciens: est-ce-que la fonction d'onde contient des termes logarithmiques, les développements ci-dessus sont-ils convergents..?, en s'attachant au problème à N corps. Il a prouvé les points suivants, que nous énonçons pour $N = 2$:

- Toute solution u de l'équation de Schrödinger est engendrée par une fonction génératrice U : $u = U(R, \log R, R)$ où R désigne l'hypervecteur (r_1, r_2) , et R son module (= rayon hypersphérique).

- L'espace des solutions de l'équation de Schrödinger possède une base obtenue en associant au polynôme harmonique: $R^l h_l(R)$ ($h_l(R)$ = harmonique sphérique) la fonction génératrice:

$$u_1(R) = U_1(R, \log r, r) = \sum_m \sum_p R^{l+m} \log^p R c_{l,mp}(R), \quad m > 0 \text{ et } 0 < p < m.$$

qui représente un développement convergent. La validité du développement de Fock est ainsi définitivement acquise.

4/ Remarques sur la forme asymptotique .

C'est souvent le point délicat des méthodes d'approximation décrivant les fortes corrélations électroniques. En fait nous verrons que la forme asymptotique des fonctions d'onde joue en général un rôle mineur dans les calculs d'énergies de résonances.

Un comportement général peut être recherché: quand un électron s'éloigne à l'infini, il subit le champ d'un noyau écranté par l'électron restant. Une description plus précise est nécessaire si l'étude des états doublement excités est réalisée dans le cadre collisionnel (calcul de sections efficaces..., cf méthode "close-coupling" par exemple), ce qui ne rentre pas dans les motivations de nos travaux.

5/ Théorème du viriel .

Tous les calculs que nous effectuerons utiliseront des fonctions d'onde approchées. Le théorème du viriel, - qui stipule que, pour un système atomique interagissant par des forces coulombiennes, d'énergie cinétique moyenne $\langle T \rangle$ et d'énergie potentielle moyenne $\langle V \rangle$, la condition $\langle T \rangle = - \langle V \rangle / 2$ est remplie - fournit un critère intéressant quant à la qualité de l'approximation réalisée, pour laquelle ce théorème ne sera plus nécessairement vrai.

Pour rétablir cette propriété lors d'un calcul de fonction d'onde approchée, il suffit de pratiquer sur la fonction d'onde le changement d'échelle d'espace :

$$\vec{r} \rightarrow \mu \vec{r} \quad (\text{LÖWDIN 1959})$$

pour donner la fonction d'onde totale $\Psi_\mu(\mu\vec{r}_1, \mu\vec{r}_2)$. L'énergie totale:

$$E = \langle T \rangle + \langle V \rangle$$

devient:

$$E(\mu) = T(\mu) + V(\mu) = \mu^2 \langle T(1) \rangle + \mu \langle V(1) \rangle .$$

Le principe de variation appliqué par rapport à μ sur $E(\mu)$ entraîne:

$$\partial E(\mu) / \partial \mu = 0 = 2\mu T(1) + V(1) \text{ soit } \mu = -V(1) / 2T(1)$$

Si Ψ était la fonction d'onde exacte, l'équation ci-dessus serait vérifiée pour $\mu = 1$, ce qui redonne la propriété $2 T(1) + V(1) = 0$. Sinon $T(\mu)$ et $V(\mu)$ s'écrivent:

$$T(\mu) = V^2(1) / 4T(1) ; V(\mu) = -V^2(1) / 2T(1)$$

ce qui redonne : $T(\mu) = -V(\mu) / 2$.

La minimisation de l'énergie par rapport à un paramètre d'échelle rétablit donc le théorème du viriel, et améliore en principe l'énergie $E(1)$. Insistons cependant sur le fait qu'il ne s'agit pas d'un critère suffisant mais nécessaire pour prévoir la qualité d'une approximation donnée. En effet, la fonction d'essai peut être choisie tout à fait arbitrairement, et ne fournir qu'une valeur médiocre de l'énergie. L'introduction de μ abaissera effectivement la valeur de l'énergie, mais la signification de cette minimisation pourrait alors être douteuse. En revanche, si la fonction d'essai est choisie de manière à ressembler à la fonction exacte, ce changement d'échelle peut être efficace.

II . HYPOTHESE D'UN CHANGEMENT DE FONCTION

A la lumière du paragraphe précédent, nous mesurons donc l'importance et la nécessité d'introduire explicitement la corrélation dans la fonction d'onde des systèmes à deux électrons, afin de pouvoir remplir les conditions de "cusp" et de s'approcher autant que possible du développement de Fock. L'apparition de r_{12} ne se fait donc pas sans contraintes.

Dans la suite, nous allons examiner les différentes tentatives réalisées dans cette optique, en se limitant à l'étude de l'état fondamental de l'Hélium ($1s^2 \ ^1S^e$), ce qui se traduit par une dépendance en r_1 , r_2 et r_{12} pour la fonction d'onde. Le travail pionnier a été réalisé par HYLLERAAS (1929), qui a envisagé l'utilisation d'un développement en puissances de la forme:

$$\Psi = e^{-ks} \sum A_{lmn} s^l t^m u^n$$

où les 3 variables de Hylleraas sont définies par:

$$s = r_1 + r_2 \quad , \quad t = r_1 - r_2 \quad , \quad u = r_{12} \quad \text{et} \quad -r_{12} \leq t \leq r_{12} \quad , \quad 0 \leq r_{12} \leq s \quad , \quad 0 \leq s$$

tandis que k désigne un paramètre d'échelle.

Nous avons déjà signalé que la validité de ce développement a été mise en doute par BARLETT et al. (1935). Notons ici que COOLIDGE et JAMES (1937) ont réexaminé ce problème en prouvant que si une solution formelle de l'équation d'onde existe, un tel développement en puissances peut être arbitrairement proche de la solution exacte, quand on augmente le nombre de termes. Cela justifie les voies choisies par un certain nombre d'auteurs cités dans le chapitre I, qui utilisent des bases de Hylleraas. Ces travaux marquent le point de départ de l'élaboration de développements approchés, aboutissant en particulier au développement de Fock.

Nous allons nous intéresser ici à un autre type de construction de fonction d'onde approchée, abondamment utilisé, consistant à introduire dans la fonction d'onde totale un terme dit de corrélation. En d'autres termes, la transformation :

$$\Psi = \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, r_{12}) \quad (\text{II.19})$$

que nous nommerons "changement de fonction" va être effectuée.

Comme le souligne HIRSCHFELDER (1963), la solution rigoureuse de l'équation de Schrödinger passe par la prise en compte des pôles coulombiens, qui peuvent être éliminés par l'emploi de fonctions d'onde corrélées.

L'application de la transformation ci-dessus conduit à la définition d'un nouvel hamiltonien H' tel que :

$$H \Psi = \chi H' \phi \quad ,$$

où χ satisfait à l'équation de Schrödinger modifiée :

$$H' \phi = E \phi \quad ; \quad H' = H - (1/2) \chi^{-1} \sum_i [\Delta_i \chi + 2 \vec{\nabla}_i \chi \cdot \vec{\nabla}_i] \quad (\text{II.20})$$

avec l'énergie originale E . HIRSCHFELDER propose alors le terme de corrélation:

$$\chi = [1 + (r_{12}/2) \exp(-\alpha r_{12})] \quad (\text{II.21})$$

qui vérifie les conditions de Kato énoncée précédemment. H' se transforme alors en:

$$H' = \sum_i [(1/2)\Delta_i + V_i] - f_{12}(\vec{r}_{12} / r_{12}) \cdot (\vec{\nabla}_1 - \vec{\nabla}_2) + \frac{1 - \exp(-\alpha u)}{u [1 + \frac{u}{2} \exp(-\alpha u)]} + \frac{(1 + 4\alpha - \alpha^2 u) \exp(-\alpha u)}{2 + u \exp(-\alpha u)} \quad (\text{II.22})$$

$$\text{où } f_{12} = (1 - \alpha r_{12}) \exp(-\alpha r_{12}) [2 + r_{12} \exp(-\alpha r_{12})]^{-1} . \quad (\text{II.23})$$

H' ne comporte plus de pôle en $r_{12} = 0$; il apparait par contre le cosinus directeur (\vec{r}_{12}/r_{12}) qui devient discontinu quand $r_1 = r_2$. Mais le principe de Pauli impose que la fonction d'onde totale soit antisymétrique en 1 et 2, et donc le terme $(\vec{r}_{12}/r_{12}) \cdot (\vec{\nabla}_1 - \vec{\nabla}_2)$ tendra vers 0 à cette limite. Ceci assure la continuité de $H' \chi$ pour le système à deux électrons.

L'introduction de termes de corrélation selon cette méthode a été souvent effectuée, et comme cela va être discuté ci-dessous, l'énergie obtenue s'en est souvent trouvée notablement améliorée par rapport aux méthodes non corrélées, mais au détriment le plus souvent de la vérification de la condition de Kato à l'origine.

Dans deux articles (ROOTHAAN et WEISS 1960, BANYARD et SEDDON 1970) une synthèse des différentes formes employées pour la partie orbitale et le terme corrélié a été réalisée, à partir desquels le tableau II.1 a été construit. Des fonctions d'onde non corrélées y ont été également introduites à titre de comparaison.

Pour chaque cas nous avons reporté l'énergie de l'état fondamental de l'Hélium, son écart par rapport à la valeur exacte (par exemple PEKERIS 1958) et l'amplitude des "cusp" à l'origine pour chacune des parties orbitale et corréliée, correspondant aux conditions de Kato (II.11):

$$\left[\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial r_i} \right]_{r_i=0} = -Z \quad ; \quad \left[\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial r_{12}} \right]_{r_{12}=0} = \frac{1}{2} \quad (\text{II.11})$$

Ces fonctions corrélées peuvent être séparées en deux catégories se distinguant par la partie orbitale:

- Premièrement, la contribution orbitale est choisie mono-configurationnelle, c'est-à-dire qu'elle est formée essentiellement d'un terme exponentiel $[\exp(-Z'r_i)]$

comportant une charge effective Z' . Sept options sont regroupées dans le tableau, correspondant à un modèle en couches fermée, c'est-à-dire dont la partie orbitale s'écrit $\phi(r_1) \phi(r_2)$ [cas H1, H2, H1, G1, G2, G3, G4].

Les premiers essais décisifs furent, comme nous l'avons déjà souligné, ceux de HYLLERAAS (1929 ; H1 et H2), (repris ensuite par TSIEN et PACK 1968), qui a testé deux modèles se distinguant par leur terme de corrélation : le modèle H1 comporte un facteur $[\exp(\gamma r_{12})]$, et H2 un terme polynomial $[1 + \alpha r_{12}]$ égal au développement au premier ordre de $[\exp(\gamma r_{12})]$ quand r_{12} tend vers 0; l'amélioration constatée pour H2 suggère que H1 n'a pas la forme asymptotique correcte, mais que celle-ci ne doit pas jouer de rôle prépondérant.

Cependant, c'est cet argument que HARTREE et INGMAN (1933 ; H1) avancent pour proposer un terme de corrélation à deux paramètres variationnels, tendant vers une constante pour r_{12} grand, exprimant la séparabilité de la fonction d'onde quand les électrons sont très éloignés l'un de l'autre. Leur résultat reste équivalent à H2, mais avec un paramètre de plus.

Toujours avec la même partie orbitale, GREEN et al. (1958, 1959 ; G1, G2) ont pris en compte le terme d'ordre supérieur du développement de $[\exp(\gamma r_{12})]$ (G1) approchant l'énergie exacte à 0.001 a.u.. Par ailleurs GREEN et al. (1958, G3, G4) ont cherché à affiner la partie orbitale en introduisant deux paramètres en plus de la charge effective:

soit $[\exp(-Z'r_i) + c \exp(-k Z'r_i)]$;

En associant cette expression au terme de corrélation $[1 + \alpha r_{12}]$ de H2, la valeur de Hylleraas s'en trouve très améliorée. Par contre, l'association avec le terme de corrélation de G1 n'apporte qu'une modification minimale, suggérant que l'essentiel du comportement est contenu dans la dépendance en r_{12} .

Enfin, un modèle mono-configurationnel en couche ouverte à deux "charges effectives" a été proposé par GREEN et al. (1954) donnant un écart d'énergie de 0.002 a.u.

- L'étape suivante pour gagner les quelques fractions d'a.u. qui séparent ces approximations de la valeur exacte consiste à employer des modèles "multi-configurationnels" dans le sens où la contribution exponentielle de charge effective sera multipliée par un polynôme en r_i de degré plus ou moins élevé.

Ainsi CARLTON (1970; C1), en utilisant un terme de corrélation de degré 2 identique à G1 et G4, approche la valeur exacte à $3 \cdot 10^{-4}$ a.u. (Signalons également que CARLTON a également introduit un paramètre d'échelle μ afin de satisfaire le théorème du

Type	Fonction orbitale	Terme de corrélation	Références	Energie	ΔE	Orbital cusp	Correl. cusp	$\Delta E/E$
A	$\exp(-Z'r_1)$...		-2.8476	-0.05606	-1.6875	...	$1.9 \cdot 10^{-2}$
B	Orbitales Hartree-Fock	...	ROOTHAN et al. (1960)	-2.86168	-0.04204	-2.000	...	$1.4 \cdot 10^{-2}$
H1	$\exp(-Z'r_1)$	$\exp(\gamma r_{12})$	HYLLERAAS (1929)	-2.8896	-0.0141	-1.860	0.260	$4.0 \cdot 10^{-3}$
H2	$\exp(-Z'r_1)$	$1 + \alpha r_{12}$	TSIEN et PACK (1968)	-2.89112	-0.01260	-1.8497	0.364	$4.3 \cdot 10^{-3}$
H1	$\exp(-Z'r_1)$	$1 - c \exp(-\eta r_{12})$	HARTREE et INGMAN (1933)	-2.89115	-0.01257	-1.8395	0.379	$4.3 \cdot 10^{-3}$
G1	$\exp(-Z'r_1)$	$1 + \alpha r_{12} + \beta (r_1 - r_2)^2$	GREEN et al. (1958)	-2.90243	-0.00129	-1.816	0.3287	$4.4 \cdot 10^{-4}$
G2	$\exp(-Z'r_1)$	$\chi(r_{12})$, intég. numérique	GREEN et al. (1959)	-2.89126	-0.01246	-1.849	0.500	$4.3 \cdot 10^{-3}$
G3	$\exp(-Z'r_1) + C \exp(-Z'k r_1)$	$1 + \alpha r_{12}$	GREEN et al. (1958)	-2.89807	-0.00565	-2.0200	0.3507	$1.9 \cdot 10^{-3}$
G4	$\exp(-Z'r_1) + C \exp(-Z'k r_1)$	$1 + \alpha r_{12} + \beta (r_1 - r_2)^2$	GREEN et al. (1958)	-2.90262	-0.00110	-1.8593	0.2971	$3.7 \cdot 10^{-4}$
G5	$\exp(-Z_1 r_1) \exp(-Z_2 r_2) + 1 \ll -> 2$ en couche ouverte	$1 + \alpha r_{12}$	GREEN et al. (1954)	-2.90142	-0.00230	-1.822	0.2924	$7.9 \cdot 10^{-4}$
RW1	$\sum_k a_k (\xi r_1)^k \exp(-\xi r_1)$, ($k=0 \rightarrow 4$)	$\sum_s c_s (\xi r_{12})^s$, ($s=0 \rightarrow 4$)	ROOTHAN et WEISS (1960)	-2.90039	-0.00333	-2.021	0.465	$1.1 \cdot 10^{-3}$
RW2	$\sum_k a_k (\xi r_1)^k \exp(-\xi r_1)$, ($k=0 \rightarrow 4$) en couche ouverte	$\sum_s c_s (\xi r_{12})^s$, ($s=0 \rightarrow 4$)	ROOTHAN et WEISS (1960)	-2.90320	-0.00052	$r_1:-1.990$ $r_2:-2.078$	0.4886	$1.7 \cdot 10^{-4}$
P1	$\sum_k a_k (\xi r_1)^k \exp(-\xi r_1)$, ($k=0 \rightarrow 4$) en couche ouverte	$\sum_s c_s (\xi r_{12})^s \exp(q r_{12})$ ($s=0 \rightarrow 4$)	PRITCHARD (1964)	-2.90319	-0.00053	$r_1:-1.995$ $r_1:-2.068$	0.503	$1.7 \cdot 10^{-4}$
G6	$\alpha(r_1) \phi(r_2)$, intég. numérique	$1 + \alpha r_{12}$	GREEN et al. (1959)	-2.89806	-0.00566	-1.999	0.35	$1.9 \cdot 10^{-3}$
C1	$\exp(-r_1/2) (1 + \alpha r_1^2 + \beta r_1^4)$	$[1 + \lambda r_{12} + \mu (r_1 - r_2)^2]^{1/2}$	CARLTON (1970)	-2.90347	-0.00025	-1.8699	0.4113	$8.6 \cdot 10^{-5}$
C2	$\exp(-r_1/2) (1 + \alpha r_1^2 + \beta r_1^4)$	$[1 + \lambda r_{12} + \mu (r_1 - r_2)^2]^{1/2}$	CARLTON (1970)	-2.90354	-0.00018	-1.8879	0.4965	$6.2 \cdot 10^{-5}$
(a)	Développement en polynômes de Laguerre (1078 termes).		PEKERIS (1959)	-2.90372

TABLEAU III.1: Description et propriétés de différents modèles pour l'état fondamental de l'Hélium.

viriel). ROOHTHAAN et WEISS (1960; RW1, RW2) donnent un résultat excellent par un modèle de couche ouverte (RW2) associé à un terme de corrélation polynômial de degré 4 en r_{12} . Notons que l'adjonction d'un terme exponentiel (PRITCHARD 1964 ; P1) n'apporte rien à l'énergie, comme cela a été évoqué plus haut.

Le tableau II.1 montre également que les conditions de Kato à l'origine ne sont plus remplies dans la plupart des cas, dès que l'on veut parvenir à une énergie très précise. A cet égard, le modèle de PRITCHARD (P1) se distingue cette fois par son terme exponentiel qui permet le rétablissement des conditions de Kato à une bonne approximation.

Si l'on se fonde uniquement sur le critère énergie, la méthode de CARLTON donne le résultat le plus précis. Mais la qualité des fonctions d'onde proposées peut également être discutée à partir des propriétés à une particule et à deux particules.

Dans le tableau II.2 figurent les résultats obtenus par un certain nombre des auteurs précédents pour les valeurs moyennes $\langle 1/r_1 \rangle$, $\langle r_1 \rangle$ et $\Delta r_1 = [\langle r_1^2 \rangle - \langle r_1 \rangle^2]^{1/2}$, où la valeur moyenne d'une grandeur A est définie par:

$$\langle A \rangle = \int A(r_1) |\Psi|^2 d\tau_1 d\tau_2. \quad (\text{II.24})$$

Δr_1 permet en particulier d'évaluer l'étendue spatiale du nuage électronique autour de la valeur moyenne $\langle r_1 \rangle$. La comparaison entre les modèles A, H1, H2 et G1 indique qu'avec une fonction orbitale assez peu élaborée, l'introduction d'un terme de corrélation de plus en plus compliqué entraîne un accroissement de l'étendue du nuage électronique; cet effet est beaucoup moins marqué quand la fonction orbitale est plus flexible (comparer G3 et G4). La comparaison de H2 et G3 d'une part, et de G1 et G4 d'autre part confirme cette conclusion: dans le premier cas, pour un terme de corrélation donné, l'amélioration de la partie orbitale provoque un changement important de l'énergie. Dans le second cas, la valeur la plus précise est donnée par G4.

L'influence d'un modèle en couche ouverte se déduit de RW1 et RW2 où le nuage s'avère plus diffus que dans le modèle en couche fermée, ce qui était prévisible.

La différence entre les deux modèles C1 et C2 n'est pas visible c'est-à-dire que le terme de corrélation n'a alors plus beaucoup d'influence sur les propriétés à un corps.

Enfin, le rapprochement entre le modèle Hartree-Fock non corrélé (B), donnant des valeurs très précises, et le modèle RW1 où la partie orbitale est également soignée montre la portée de l'existence-même du terme de corrélation sur les propriétés à un corps.

Les propriétés à deux corps, examinées dans le tableau II.2, sont beaucoup plus sensibles aux effets de corrélation. Elles vont dépendre de la fonction de distribution

normalisée $f(r_{12})$ de la distance interélectronique, définie par COULSON et NEILSON (1961) telle que:

$$\int_0^{\infty} f(r_{12}) dr_{12} = 1 .$$

$f(r_{12})$ est reliée à la fonction d'onde totale Ψ par :

$$f(r_{12}) dr_{12} = \int |\Psi|^2 d\tau_1 d\tau_2 , \quad (\text{II.25})$$

où le domaine d'intégration correspond aux valeurs de r_1 et r_2 donnant une distance interélectronique comprise entre r_{12} et $r_{12}+dr_{12}$ (Fig.II.1) ; cela permet de réécrire, après

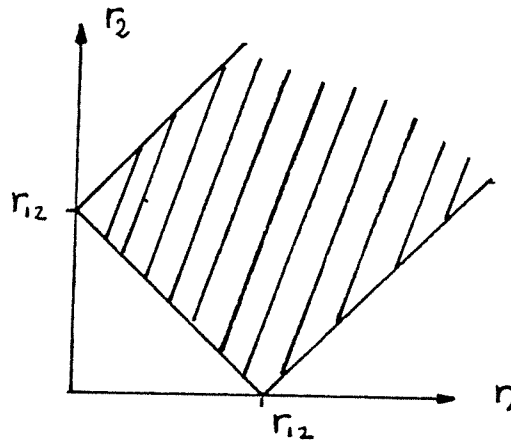


Figure II.1

intégration angulaire:

$$f(r_{12}) = 8 \pi^2 r_{12} \iint |\Psi|^2 r_1 r_2 dr_1 dr_2 . \quad (\text{II.26})$$

Les valeurs moyennes de $1/r_{12}$ et r_{12} sont alors définies par :

	$\langle 1/r \rangle$	$\langle r \rangle$	$\langle r^2 \rangle$	Δr	$\langle 1/r_{12} \rangle$	$\langle r_{12} \rangle$	$\langle r_{12}^2 \rangle$	Δr_{12}	$\cos\theta_{12}$
A	1.6875	0.8889	1.0535	0.5132	1.0547	1.2963	2.1070	0.6531	...
B	1.6873	0.9272	1.1848	0.5700	1.0258	1.3621	2.3697	0.7171	...
H1	1.6892	0.9022	1.0971	0.5320	0.9774	1.3858	2.3963
H2	1.6891	0.8968	1.0768	0.5219	0.9743	1.3724	2.3273	0.6661	-0.0867
HI
G1	1.6766	0.9331	1.1973	0.5715	0.9341	1.4362	2.5546	0.7015	-0.0767
G2
G3	1.6885	0.9260	1.1806	0.5684	0.9565	1.4235	2.5438	0.7192	-0.0843
G4	1.6878	0.9296	1.1935	0.5738	0.9462	1.4275	2.5381	0.7074	-0.0718
G5
RW1	1.6887	0.9267	1.1834	0.5698	0.9538	1.4131	2.4848	0.7013	-0.0694
RW2	1.6885	0.9289	1.1812	0.5730	0.9472	1.4200	2.5085	0.7015	-0.0648
P1	1.6882	0.9293	1.1825	0.5735	0.9468	1.4206	2.5112	0.7021	-0.0631
C1	1.6882	0.9293	1.1830	0.5738	0.9460	1.4216	2.5157	0.7033	-0.0653
C2	1.6884	0.9292	1.1825	0.5736	0.9465	1.4200	2.5099	0.7025	-0.0631
(a)	1.6883	0.9294	1.1934	0.5740	0.9458	1.4221	2.5164	0.7029	...

(a): PEKERIS (1959).

TABLEAU II.2

Propriétés à un corps et deux corps de l'état fondamental de l'Hélium pour différents modèles.

$$\langle r_{12}^n \rangle = \int_0^\infty r_{12}^n f(r_{12}) dr_{12} . \quad (\text{II.27})$$

Une analyse similaire à la précédente peut être conduite, menant à la conclusion que plus la fonction orbitale est élaborée, moins le changement entraîné par le facteur de corrélation est important. Autrement dit, l'importance du rôle du facteur de corrélation peut être surestimée si la fonction orbitale est trop simplifiée. L'influence du facteur de corrélation reste essentielle, mais son importance relative diminue quand la fonction orbitale devient plus flexible.

En ce qui concerne l'angle interélectronique, le terme de corrélation $[1+\alpha r_{12}]$ autorise toutes les orientations de r_{12} avec la même probabilité; le changement de la fonction orbitale n'a alors pas beaucoup d'influence (comparer H2 et G3). Par contre, l'introduction d'un terme de corrélation radiale $[\beta (r_1 - r_2)^2]$ rend la valeur moyenne de $[\cos \theta_{12}]$ très sensible aux modifications de la fonction d'onde (comparer G1 et G4).

Enfin, la polarisabilité dipolaire est très sensible à l'adjonction du terme de corrélation radiale, alors que le facteur $[1+\alpha r_{12}]$ seul n'apporte pas d'amélioration concluante par rapport aux résultats des méthodes non corrélées. Remarquons de plus que les méthodes vérifiant les conditions de Kato (RW1 et P1) fournissent une valeur très bonne pour la polarisabilité dipolaire, contrairement à G1 par exemple.

Ainsi nous observons comment l'emploi de modèles relativement simples comportant jusqu'à une dizaine de paramètres linéaires et non linéaires permet d'atteindre l'énergie exacte à une précision de l'ordre de 0.01%. L'examen des propriétés à une et deux particules permet de nuancer l'évaluation de la qualité des modèles.

Nous allons voir dans ce qui suit comment la méthode de Pluinage se situe parmi ces travaux. Quoiqu'il en soit, la comparaison avec les résultats fournis par deux modèles non corrélés typiques (modèle écranté et modèle Hartree-Fock) met une fois de plus en avant la nécessité d'introduire explicitement la coordonnée r_{12} dans la fonction d'onde, pour rendre compte correctement de l'interaction entre les deux électrons.

III. METHODE DE PLUVINAGE .

Toute l'étude précédente nous a permis d'apprécier les avantages des méthodes de fonctions d'onde corrélées par rapport aux méthodes non corrélées usuelles. Il existe une certaine diversité dans les fonctions de corrélation employées, certaines selon le modèle de HIRSCHFELDER (1963), ou d'autres plus élaborées. La question qui se pose alors est de savoir s'il existe une ou plusieurs classes générales de facteurs de corrélation, déterminées par la résolution d'une équation différentielle, et qui répondent dans la mesure du possible aux critères de qualité que nous nous sommes fixés plus haut en particulier: la prise en compte des pôles coulombiens, la vérification des conditions de Kato.

Nous proposons maintenant une approche générale, suggérée par PLUVINAGE (1950, 1951, 1954) pour l'état fondamental de l'Hélium, mais dans une formulation proche de celle présentée plus tard par JANKOWSKI et WOZNICKI (1965). Nous nous restreignons ici au problème général d'un système atomique à deux électrons (vrais ou effectifs, dans le sens défini au chapitre I), mais la généralisation formelle à un système à N électrons ne pose pas de difficulté nouvelle .

L'hamiltonien d'un tel système s'écrit:

$$H = H_1 + H_2 + q_e / r_{12} \quad (\text{II.28})$$

avec $H_i = - \Delta_i / 2 + V(r_i)$

où $V(r_i)$ est un potentiel purement radial décrivant l'interaction électron-cœur. Le paramètre q_e (que nous désignerons comme "paramètre d'interaction effectif") est pris égal à 1 pour notre système, mais l'emploi d'autres valeurs sera envisagé plus loin.

Soit Ψ une fonction propre exacte de H, solution de l'équation aux valeurs propres:

$$H \Psi = E \Psi \quad (\text{II.29})$$

Nous supposons que la contribution de l'état de spin du système est factorisée (nous ne considérons pas de couplage spin-orbite), et nous l'omettrons dans la discussion suivante, où seul le comportement spatial de la fonction d'onde est analysé. Nous négligeons également les couplages relativistes.

Comme dans les autres approches, l'introduction de la corrélation s'effectue par l'intermédiaire d'un facteur de corrélation Ω soit:

$$\Psi = \phi \Omega \quad (\text{II.30})$$

où la fonction ϕ est quadratiquement intégrable. Notons que nous ne faisons pour l'instant aucune hypothèse sur la dépendance explicite des deux parties ϕ et Ω .

Un nouvel opérateur H' est alors défini par:

$$H \Psi = \Omega H' \phi \quad (\text{II.31})$$

et ϕ satisfait à une nouvelle équation aux valeurs propres:

$$H' \phi = E \phi \quad , \text{ où } E \text{ désigne toujours l'énergie totale.}$$

La forme de H' est aisément déduite:

$$H' = H_1 + H_2 + 1/r_{12} - (1/2) \Omega^{-1} \sum_i [\Delta_i \Omega + 2 (\vec{\nabla}_i \Omega) \cdot \vec{\nabla}_i] \quad (\text{II.32})$$

ce qui peut encore se regrouper :

$$H' = H_1 + H_2 + W - \Omega^{-1} \sum_i [(\vec{\nabla}_i \Omega) \cdot \vec{\nabla}_i] \quad (\text{II.33})$$

$$\text{où } W = 1/r_{12} - (1/2) \Omega^{-1} \sum_i [\Delta_i \Omega] \quad (\text{II.34})$$

avec $i = 1, 2$ se rapportant à chaque électron.

Le pôle électron-électron est ainsi contenu dans W , et le dernier terme de H' n'apporte pas de nouvelle irrégularité. Pour le voir, supposons que le terme de corrélation Ω ne dépend que de la distance interélectronique r_{12} ; ce terme (que nous nommerons par la suite le terme " gradient-gradient ") devient:

$$\begin{aligned} (\vec{\nabla}_1 \Omega) \cdot \vec{\nabla}_1 + (\vec{\nabla}_2 \Omega) \cdot \vec{\nabla}_2 &= (d \Omega / d r_{12}) [- (\vec{r}_{12} / r_{12}) \cdot \vec{\nabla}_1 + (\vec{r}_{12} / r_{12}) \cdot \vec{\nabla}_2] \\ &= (d \Omega / d r_{12}) (\vec{r}_{12} / r_{12}) \cdot [\vec{\nabla}_1 - \vec{\nabla}_2] \end{aligned} \quad (\text{II.35})$$

Il n'apparaît que le cosinus directeur (\vec{r}_{12} / r_{12}) multiplié par un terme antisymétrique en 1 et 2; ceci se ramène à la discussion proposée par HIRSCHFELDER (1963) traitée dans la section (II.2). Le choix de W permet donc d'éliminer ce pôle, ce qui est équivalent à la

recherche des solutions de l'équation:

$$W \Omega + (1/2) [\Delta_1 \Omega + \Delta_2 \Omega] - \Omega / r_{12} = 0 \quad (\text{II.36})$$

Finalement, avec les deux hypothèses générales retenues à savoir :

- l'élimination des pôles coulombiens
- l'introduction d'une dépendance explicite en r_{12} ,

la fonction d'onde totale est déterminée par les deux équations:

$$H' \phi = E \phi \quad (\text{II.37a})$$

$$W \Omega + (1/2) [\Delta_1 \Omega + \Delta_2 \Omega] - \Omega / r_{12} = 0 \quad (\text{II.37b})$$

- étude de l'équation (II.37b) (ou équation de collision) :

C'est à ce stade que se situe le véritable choix de la forme de la fonction d'onde totale distinguant les différentes méthodes d'approximation. A chaque choix de W va correspondre une classe de facteur de corrélation. Ainsi le travail de HIRSCHFELDER (1963) se replace dans ce contexte: il a utilisé la fonction:

$$\Omega (r_{12}) = 1 + (r_{12} / 2) \exp (- \alpha r_{12})$$

qui est une solution particulière de l'équation (II.37b) avec:

$$W = \frac{1 - \exp(-\alpha u)}{u [1 + \frac{u}{2} \exp(-\alpha u)]} + \frac{(1 + 4\alpha - \alpha^2 u) \exp(-\alpha u)}{2 + u \exp(-\alpha u)}$$

Force est de constater ici que bien que HIRSCHFELDER (1963) ait choisi une forme analytique simple pour Ω , l'opérateur H' devient rapidement très compliqué, rendant la recherche de ϕ difficile.

L'exemple le plus simple est obtenu en posant $W = \text{cste} = W_0$, et l'équation (II.37b) devient l'équation du problème de la collision de deux électrons :

$$\Delta_1 \Omega / 2 + \Delta_2 \Omega / 2 - \Omega / r_{12} + W_0 \Omega = 0 \quad (\text{II.38})$$

Il s'agit du problème classique à deux corps, exactement séparable dans les coordonnées du centre de masse et les coordonnées relatives des 2 particules r et r_{12} (fig. II.2).

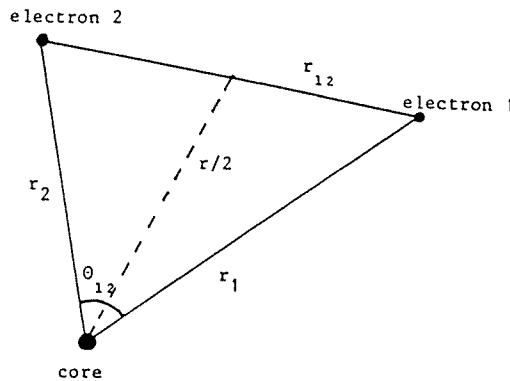


Figure II.2

Il en résulte le système :

$$\Delta_{12} u (r_{12}) + [\epsilon_u - 1/r_{12}] u (r_{12}) = 0 \quad (\text{II.39a})$$

$$\Delta_{\text{CM}} v (r) + \epsilon_v v (r) = 0 \quad (\text{II.39b})$$

où ϵ_u et ϵ_v sont des constantes de séparation telles que $\epsilon_u + \epsilon_v = W_0$; les opérateurs Δ_{12} et Δ_{CM} désignent respectivement le laplacien dans les coordonnées relatives et dans les coordonnées du centre de masse.

L'équation (II.39a) décrit le mouvement relatif des deux électrons interagissant par le potentiel $(1 / r_{12})$, tandis que l'équation (II.39b) se rapporte au mouvement libre de leur centre de masse. Avant de discuter du choix de u et v retenus, (dépendant essentiellement du signe de ϵ_u et ϵ_v), le comportement de l'équation (II.37a) quand $W = W_0$ va être examiné.

- étude de l'équation (II.37a) (ou équation orbitale) :

L'hypothèse $W = W_0$ entraîne une importante simplification puisqu'il ne subsiste plus qu'un seul terme dépendant de r_{12} dans H' . Mais le choix de la solution ϕ est dicté par la volonté de rendre l'équation (II.37a) séparable dans les coordonnées r_1 et r_2 ; nous y parvenons en écartant momentanément (et non en négligeant) le terme "gradient-gradient" (ou GG):

$$GG = - \Omega^{-1} \sum_i [(\vec{\nabla}_i \Omega) \cdot \vec{\nabla}_i] \quad (\text{II.40})$$

Les solutions ϕ sont ainsi définies comme les fonctions propres de l'hamiltonien à particules indépendantes H_0 , de valeur propre E_0 :

$$H_0 \phi = [- \Delta_1/2 + V(r_1) - \Delta_2/2 + V(r_2)] \phi = E_0 \phi \quad (\text{II.41})$$

Remarquons que bien que l'équation (II.41) soit exactement séparable, ce n'est pas la résolution la plus générale. En effet, supposons que l'on s'intéresse à un état de moment angulaire total nul (symétrie S), c'est-à-dire dont la fonction d'onde totale Ψ dépend des variables r_1, r_2, r_{12} (ou $r_1, r_2, \cos\theta_{12}$). Du fait que nous ne nous sommes imposés aucune restriction quant à la dépendance de ϕ et Ω , la fonction $\phi(r_1, r_2, \cos\theta_{12})$ peut être introduite dans (II.41) pour donner:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \frac{2}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} + \left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} \right) \frac{\partial}{\partial p} (1-p^2) \frac{\partial}{\partial p} \right] \phi + 2 (E_0 - V(r_1) - V(r_2)) \phi = 0 \quad (\text{II.42})$$

où $p = \cos\theta_{12}$.

Nous constatons effectivement qu'une dépendance de ϕ en fonction de la coordonnée interélectronique est tout à fait envisageable. La solution apparait comme une solution particulière de (II.42) (ou de II.41).

PLUVINAGE (1950,1951,1954) envisagea pour la première fois la possibilité d'écrire la fonction d'onde totale d'un système atomique à deux électrons sous la forme :

$$\Psi = \phi \Omega$$

où ϕ décrit l'évolution des deux électrons indépendamment l'un de l'autre dans le potentiel du noyau, tandis que Ω rend compte de la corrélation électronique sous la forme d'une

collision entre les deux électrons, indépendamment du noyau. Dans sa formulation originale, il avait introduit une propriété de "semi-séparabilité" qui s'énonce de la manière suivante:

Soit l'équation générale de Schrödinger vérifiée par la fonction d'onde totale Ψ :

$$[- \Delta_1/2 - \Delta_2/2] \Psi + [V + V'] \Psi = E \Psi \quad (\text{II.43a})$$

L'équation (II.43a) est dite "semi-séparable" si après avoir posé $\Psi = \phi \Omega$, les deux équations:

$$[- \Delta_1/2 - \Delta_2/2] \phi + V \phi = E_\phi \phi \quad (\text{II.43b})$$

$$[- \Delta_1/2 - \Delta_2/2] \Omega + V' \Omega = E_\Omega \Omega \quad (\text{II.43c})$$

sont exactement séparables et par conséquent exactement solubles. Pour notre problème, il suffit d'écrire : $V = V(r_1) + V(r_2)$ et $V' = 1 / r_{12}$ pour identifier les équations (II.41) et (II.38) aux équations (II.43b) et (II.43c).

Une alternative au choix de $W = W_0$ (caractérisé par les équations II.41 et II.38) et que nous traiterons également consiste à poser:

$$W = 1 / r_{12} + W_0$$

Le terme de corrélation obéit à l'équation :

$$[\Delta_1/2 + \Delta_2/2] \Omega + W_0 \Omega = 0 \quad (\text{II.44})$$

et le système (II.39) devient:

$$\Delta_{12} u (r_{12}) + \epsilon_u u (r_{12}) = 0 \quad (\text{II.45a})$$

$$\Delta_{CM} v (r) + \epsilon_v v (r) = 0 \quad (\text{II.45b})$$

avec $\epsilon_u + \epsilon_v = W_0$.

Dans ce cas, l'opérateur H' comporte en plus le terme $1 / r_{12}$ que l'on écarte en même temps que le terme GG pour la détermination des fonctions d'onde à électrons

indépendants. Le terme de corrélation linéaire $(1 + (c/2) r_{12})$ rentre précisément dans cette catégorie (avec $\varepsilon_u = 0$), ce qui nous permettra d'évaluer l'importance du mouvement du centre de masse dans notre approche, par rapport aux autres calculs employant le même facteur de corrélation (nous parlerons alors de "méthode de Pluvinage simplifiée").

La méthode de Pluvinage fournit la solution Ψ exacte si les fonctions ϕ et Ω satisfont à la propriété :

$$\vec{\nabla} \phi \cdot \vec{\nabla} \Omega = \lambda \phi \Omega \quad (\text{II.46})$$

En effet, l'hamiltonien H' est alors automatiquement séparable, et ϕ peut être déterminé directement par la résolution de (II.37a), conduisant à l'énergie totale:

$$E = E_0 + \varepsilon_u + \varepsilon_v - \lambda \quad (\text{II.47})$$

Puisqu'une approximation est nécessaire, la contribution λ_a du terme GG est déduite du principe des moindres carrés, consistant à minimiser par rapport à λ l'intégrale :

$$I_\lambda = \int d\tau_1 d\tau_2 \left[\sum_i \vec{\nabla}_i \phi \cdot \vec{\nabla}_i \Omega - \lambda \phi \Omega \right]^2 \quad (\text{II.48a})$$

$$\text{soit } dI_\lambda / d\lambda = 0 = \int d\tau_1 d\tau_2 \left[\sum_i \vec{\nabla}_i \phi \cdot \vec{\nabla}_i \Omega - \lambda \phi \Omega \right] \phi \Omega \quad (\text{II.48b})$$

pour ϕ et Ω données; d'où la valeur optimale de λ à considérer :

$$\lambda_a = \frac{1}{N[\Psi]} \sum_i \int \phi \Omega \nabla_i \phi \cdot \nabla_i \Omega dt \quad (\text{II.49})$$

Pour ϕ et Ω données, l'énergie totale s'écrit donc:

$$E = E_0 + \varepsilon_u + \varepsilon_v - (1 / N(\Psi)) \int d\tau_1 d\tau_2 \phi \Omega \left[\sum_i \vec{\nabla}_i \phi \cdot \vec{\nabla}_i \Omega \right] \quad (\text{II.50a})$$

Un raisonnement en tout point identique aboutit, pour la méthode de Pluvinage simplifiée, à l'expression:

$$E = E_0 + \varepsilon_u + \varepsilon_v - (1/N(\Psi)) \int d\tau_1 d\tau_2 \left\{ \phi \Omega \left[\sum_i \vec{\nabla}_i \phi \cdot \vec{\nabla}_i \Omega \right] - \phi^2 \Omega^2 / r_{12} \right\} \quad (\text{II.50b})$$

Cette présentation par l'intermédiaire du principe de moindres carré possède une portée plus large. En effet, la valeur optimale λ_a peut être reportée dans (II.48a) pour donner l'identité:

$$I_\lambda = \int d\tau_1 d\tau_2 [\sum_i \vec{\nabla}_i \phi \cdot \vec{\nabla}_i \Omega]^2 - [\int d\tau_1 d\tau_2 \phi \Omega [\sum_i \vec{\nabla}_i \phi \cdot \vec{\nabla}_i \Omega]]^2$$

$$\equiv \langle H\Psi | H\Psi \rangle - \langle \Psi | H | \Psi \rangle^2 \equiv \delta E^2 .$$

La valeur de l'intégrale I_λ est identique à l'écart quadratique moyen sur l'énergie relatif à l'approximation réalisée; cela autorise *en principe* l'introduction d'un nombre arbitraire de paramètres variationnels, puisque la minimisation de I_λ fournit un critère fiable relatif à la minimisation de δE^2 . Dans la pratique, la difficulté provient de l'évaluation de terme comportant $[\sum_i \vec{\nabla}_i \phi \cdot \vec{\nabla}_i \Omega]^2$ pour lequel les simplifications analytiques ne semblent pas simples. Dans ce travail nous n'utiliserons pas ce critère, mais nous retenons que la possibilité de trouver des bornes inférieures et supérieures à l'énergie apparaît naturellement dans la méthode de Pluinage.

Ce calcul est formellement identique à une approche perturbative, bien qu'aucune hypothèse n'ait été faite sur l'importance relative des termes "écartés" et de l'hamiltonien H_0 .

Il reste maintenant à déterminer les paramètres arbitraires E_0 , ϵ_u et ϵ_v . Comme nous allons le voir, E_0 est obtenue sans ambiguïté lors de la résolution de l'équation (II.37a) dans la cadre du modèle à particules indépendantes. En ce qui concerne les états les plus bas en énergie dans chaque symétrie $^{2S+1}L^\pi$, ϵ_u et ϵ_v sont ensuite ajustés afin de minimiser l'énergie totale E donnée par (II.50a) ou (II.50b).

- recherche de la forme explicite de la fonction d'onde totale.

Deux conditions sont absolument nécessaires pour la fonction d'onde totale.

- elle doit être régulière à l'origine, c'est-à-dire pour $r_1=0$ ou $r_2=0$ ou $r_{12}=0$.
- les deux composantes ϕ et Ω doivent être telles que la symétrie totale du problème soit préservée, c'est-à-dire non seulement les symétries de l'état physique (moment angulaire total, spin, parité), mais aussi la symétrie du système physique lui-même (symétrie sphérique pour un système atomique). Ce point, détaillé dans l'Appendice II.1, est de portée plus générale. En effet, la méthode de Pluinage a déjà été appliquée aux molécules diatomiques (AUBERT-FRECON et LE SECH, 1980), où la symétrie sphérique

du système atomique est remplacée par la symétrie axiale autour de l'axe internucléaire de la molécule diatomique.

Pour la partie orbitale tout d'abord, le modèle à particules indépendantes est retenu. L'équation (II.41) est exactement séparable dans les coordonnées r_1 et r_2 , donnant deux équations à un électron du type:

$$[-\Delta_i/2 + V(r_i)] \xi(\vec{r}_i) = \epsilon_0 \xi(\vec{r}_i) \quad (\text{II.51})$$

La partie angulaire se factorise à l'aide des harmoniques sphériques et $\xi(r_i)$ s'exprime:

$$\xi(\vec{r}_i) = R_{nl}(r_i) Y_l^m(\theta_i, \Phi_i)$$

où $R_{nl}(r_i)$ vérifie l'équation radiale :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr_i^2} + \frac{l(l+1)}{r_i^2} + V(r_i) \right] [r_i R_{nl}(r_i)] = E_{nl} [r_i R_{nl}(r_i)] \quad (\text{II.52})$$

Pour mémoire, l'allure des fonctions $R_{nl}(r_i)$ est rappelée dans le cas d'un système hydrogénoïde ($V(r) = 1/r$) en Annexe I.

La fonction ϕ est construite comme un produit correctement symétrisé d'orbitales à un électron $\xi(r)$, et fonction propre du carré du moment angulaire total $L^2 = (\vec{L}_1 + \vec{L}_2)^2$ et du spin total $S^2 = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2$ soit:

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = [R_{nl}(r_1) R_{n'l'}(r_2) (LM l_1 l_2 | l_1 l_2 m_1 m_2) \pm R_{nl}(r_2) R_{n'l'}(r_1) (LM l_2 l_1 | l_2 l_1 m_2 m_1)] \quad (\text{II.53})$$

et E_0 est déterminée exactement: $E_0 = E_{nl} + E_{n'l'}$

Toute l'information concernant les symétries de l'état physique sont, selon ce choix contenues dans la partie orbitale (moment angulaire total, spin, parité).

Le terme de corrélation ne doit donc pas modifier ces caractéristiques, ce qui conduit à la recherche de deux fonctions $u(r_{12})$ et $v(r)$ sphériques satisfaisant aux équations radiales:

$$\frac{d^2 u}{dr_{12}^2} + \frac{2}{r_{12}} \frac{du}{dr_{12}} - \frac{u}{r_{12}} + \epsilon_u u = 0 \quad (\text{II.54a})$$

$$\frac{d^2 v}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dv}{dr} + \epsilon_v v = 0 \quad (\text{II.54b})$$

et n'introduisant pas de singularités dans la fonction d'onde totale.

L'une des originalités du travail de PLUVINAGE (1954) consiste à tenir compte du mouvement du centre de masse des deux électrons décrit par l'équation de la particule libre en coordonnées sphériques (II.54b) - qui n'a jamais été reprise par ailleurs dans ce domaine - et dont les solutions générales sont:

$$\exp(+tr)/r \quad \text{et} \quad \exp(-tr)/r \quad \text{avec} \quad \epsilon_v = -t^2, \quad t \text{ paramètre réel ou complexe.}$$

La solution régulière pour $r = 0$ est choisie :

$$v(r) = \sinh(tr) / (tr) \quad \text{avec} \quad t \text{ réel.} \quad (\text{II.55})$$

L'allure de $v(r)$ est reproduite en Annexe II, pour différentes valeurs de t . Notons pour la suite les comportements limites de $v(r)$:

- $v(0) = 1$
- $v(r) \approx \exp(+tr) / (tr)$ quand r tend vers l'infini
- $v'(r) = [\cosh(tr) - \sinh(tr) / (tr)] / r$; $v'(0) = 0$.

Dans le problème physique de la particule libre, il est en principe nécessaire d'imposer t imaginaire, afin que la solution ne diverge pas à l'infini; ce n'est plus obligatoire dans notre cas, puisque la partie orbitale comporte des termes exponentiels décroissants du type:

$$\exp(-Zr_1/n) \exp(-Zr_2/n') \quad \text{pour une configuration } nln'l'$$

La seule contrainte à respecter pour que la fonction d'onde totale reste de carré intégrable est :

$$t < \inf(Z/n, Z/n').$$

Le choix de u est déterminé dans (II.54a) par les trois possibilités $[\epsilon_u < 0]$, $[\epsilon_u > 0]$

ou $[\varepsilon_u = 0]$. (les fonction spéciales citées ci-dessous sont décrites dans les tables d'ABRAMOWITZ et STEGUN 1964).

$$- \varepsilon_u = 0$$

u_0 est solution de l'équation de collision " à énergie nulle " :

$$\frac{d^2 u_0}{dr_{12}^2} + \frac{2}{r_{12}} \frac{du_0}{dr_{12}} - \frac{u_0}{r_{12}} = 0 \quad (\text{II.56a})$$

qui se réécrit en posant : $\rho = 2\sqrt{r}$ et $u_0 = 2\chi_0 / r$:

$$\frac{d^2 \chi_0}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{d\chi_0}{d\rho} - \chi_0 (1 + 1/\rho^2) = 0 \quad (\text{II.56b})$$

dont les solutions sont les fonctions de Bessel modifiées $I_1(\rho)$; la fonction de collision correspondante u_0 :

$$u_0(r_{12}) = E_1(r_{12}) = I_1(2\sqrt{r_{12}}) / \sqrt{r_{12}} \quad (\text{II.57})$$

est dénommée fonction de Bessel-Clifford; son graphe est reproduit en Annexe III, et elle possède les propriétés suivantes:

$$\begin{aligned} - u_0 &\approx (16\pi^2 r_{12}^3)^{1/4} \exp(2\sqrt{r_{12}}) \cdot [1 - (3/16)\sqrt{r_{12}}] \text{ quand } r_{12} \text{ tend vers l'infini.} \\ - u_0(0) &= 1. \\ - u_0'(r_{12}) &= E_2(r_{12}) = I_2(2\sqrt{r_{12}}) / \sqrt{r_{12}} ; u_0'(0) = 1/2 \end{aligned}$$

La fonction $u_0(r_{12})$ ne présente pas de noeuds, sa croissance est monotone et rapide, comme l'atteste sa forme asymptotique.

$$- \varepsilon_u = -k^2, \quad k \text{ paramètre réel.}$$

La solution $u_k^{(-)}(r_{12})$ vérifie l'équation résultant de (II.54b):

$$\frac{d^2 u_k^{(-)}}{dr_{12}^2} + \frac{2}{r_{12}} \frac{du_k^{(-)}}{dr_{12}} - \frac{u_k^{(-)}}{r_{12}} - k^2 u_k^{(-)} = 0 \quad (\text{II.58})$$

dont les solutions régulières à l'origine s'écrivent à partir des fonctions hypergéométriques confluentes ${}_1F_1$:

$$u_k^{(-)}(r_{12}) = e^{ku} {}_1F_1((2k-1)/2k; 2; -2k r_{12}),$$

Cette solution ne comporte pas de nœuds, et est caractérisée par les comportements asymptotiques:

$$\begin{aligned} - u_k^{(-)}(r_{12}) &\approx [\Gamma(1 + 1/2k)]^{-1} (2ku)^{(-1 + 1/2k)} e^{ku}, \text{ pour } r \text{ tendant vers l'infini} \\ - u_k^{(-)}(0) &= 1/2. \end{aligned}$$

Nous reviendrons sur cette solution à la fin de ce chapitre, mais nous ne l'utiliserons pas dans nos calculs.

$$- \varepsilon_u = k^2, \quad k \text{ paramètre réel.}$$

La solution $u_k^{(+)}(r_{12})$ vérifie l'équation de collision :

$$\frac{d^2 u_k^{(+)}}{dr_{12}^2} + \frac{2}{r_{12}} \frac{du_k^{(+)}}{dr_{12}} - \frac{u_k^{(+)}}{r_{12}} + k^2 u_k^{(+)} = 0 \quad (\text{II.59a})$$

qui se transforme, en posant comme précédemment : $u_k^{(+)}(r_{12}) = z / r_{12}$

$$\frac{d^2 z}{dr_{12}^2} - \frac{z}{r_{12}} + k^2 z = 0 \quad (\text{II.59b})$$

Les solutions régulières à l'origine sont les fonctions coulombiennes sphériques $F_0(1/2k, k r_{12})$, ce qui donne :

$$u_k^{(+)}(r_{12}) = F_0(1/2k, k r_{12}) / r_{12}$$

Le graphe de $u_k^{(+)}(r_{12})$ est donné en Annexe III pour différentes valeurs de k , et ses propriétés aux limites sont:

$$- u_k^{(+)}(r_{12}) \approx \sin [k r_{12} - (1/2k) \text{Log}(k r_{12}) + \sigma_0] / r_{12}$$

et $\sigma_0 = \arg [\Gamma(1 + i (1/2k))]$ quand r_{12} tend vers l'infini.

- il est possible de choisir $u_k^{(+)}(0) = 1$, ce qui aboutit à $[u_k^{(+)}]'(0) = 1/2$

La solution $u_k^{(+)}(r_{12})$ possède maintenant un nombre infini de nœuds, et son amplitude décroît de manière oscillante.

Le cas où le paramètre ϵ_u est complexe est envisagé en Appendice II.2, mais ne sera pas approfondi ici.

Nous nous proposons donc de construire la fonction d'onde totale (non normalisée) sur le modèle :

$$\Psi = \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) u(r_{12}) \sinh(tr) / (tr) \quad (\text{II.60})$$

où $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est définie par (II.53).

La forme de $u(r_{12})$, choisie parmi les trois possibilités évoquées ci-dessus a été discutée par plusieurs auteurs [$\epsilon_u = k^2$: PLUVINAGE (1951); $\epsilon_u = -k^2$: JANKOWSKI et WOZNICKI (1965); $\epsilon_u = 0$: WALSH et BOROWITZ (1959)]. Avant d'en analyser les avantages et inconvénients, nous pouvons énoncer les propriétés importantes de la fonction Ψ donnée par (II.60):

- Du fait que le modèle à particules indépendantes constitue "l'ordre 0" de notre méthode, il est naturel d'identifier les états Ψ par la notation spectroscopique classique $n\ell n\ell'$; la notion de configurations définie par le modèle à particules indépendantes reste valable.

- Le potentiel interélectronique n'est plus traité en perturbation, mais est pris en compte exactement (sauf dans la méthode de Pluvinage simplifiée) dans la résolution de l'équation (II.54b). Le pôle coulombien est effectivement éliminé.

- Les conditions de Kato à l'origine sont vérifiées. En particulier, la condition:

$[\Psi^{-1} (\partial \Psi / \partial r_{12})] = 1/2$ pour $r_{12} = 0$ est remplie par le facteur de corrélation lui-même, sans que la moyenne sur une petite sphère entourant l'origine ne soit nécessaire.

Par exemple, la fonction d'onde de l'état fondamental de l'Hélium étant prise égale à :

$$\Psi (1s^2 \ ^1S) = \exp (- Z (r_1 + r_2)) u (r_{12}) v(r),$$

cette condition s'écrit :

$$\begin{aligned} [\Psi^{-1} (\partial \Psi / \partial r_{12})] &= [u^{-1} (\partial u / \partial r_{12}) + v^{-1} (\partial v / \partial r) (\partial r / \partial r_{12})] \\ &= [u^{-1} (\partial u / \partial r_{12}) + v^{-1} (\partial v / \partial r) (r_{12} / r)] \end{aligned}$$

d'où :

$$[\Psi^{-1} (\partial \Psi / \partial r_{12})] = 1/2 \quad \text{pour} \quad r_{12} = 0 .$$

En fait, cette condition est toujours vraie au moins pour les états de moment angulaire total nul 1S .

De la même manière, il est aisé d'établir la condition analogue pour r_i :

$$[\Psi^{-1} (\partial \Psi / \partial r_i)] = - Z \quad \text{pour} \quad r_i = 0 .$$

- La fonction d'onde $\Psi = \phi \Omega$ est exacte au point $r_{12} = 0$ ($r_1 = r_2$). En effet, supposons pour simplifier que l'on s'intéresse à un état de symétrie S, décrit par

$$\Psi (r_1, r_2, r_{12}) = \phi (r_1, r_2) \Omega (r_{12}).$$

Le terme GG, écarté lors de la résolution de H', peut être mis sous la forme:

$$\begin{aligned} GG = \sum_i \vec{\nabla}_i \phi \cdot \vec{\nabla}_i \Omega &= \frac{\partial \phi}{\partial r_1} \frac{\partial r_{12}}{\partial r_1} \frac{\partial \Omega}{\partial r_{12}} + \frac{\partial \phi}{\partial r_2} \frac{\partial r_{12}}{\partial r_2} \frac{\partial \Omega}{\partial r_{12}} \\ &= \frac{\partial \Omega}{\partial r_{12}} \left[\frac{r_{12}^2 + r_1^2 - r_2^2}{2r_1 r_{12}} \frac{\partial \phi}{\partial r_1} + \frac{r_{12}^2 + r_2^2 - r_1^2}{2r_2 r_{12}} \frac{\partial \phi}{\partial r_2} \right] \end{aligned}$$

La figure II.3 permet de déduire:

$$\cos \alpha = \frac{r_{12}^2 + r_1^2 - r_2^2}{2r_{12}r_1} \quad ; \quad \cos \beta = \frac{r_{12}^2 + r_2^2 - r_1^2}{2r_{12}r_2}$$

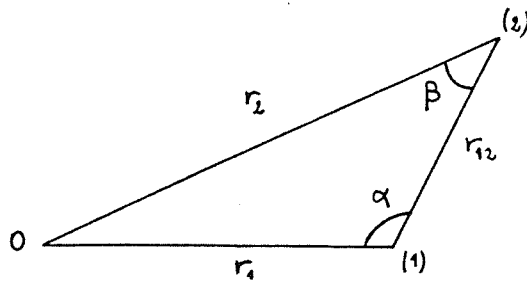


Figure II.3.

Cela nous confirme tout d'abord que ce terme est fini quand $r_{12} = 0$. De plus, quand on égalise progressivement r_1 et r_2 , tout en réduisant r_{12} , l'angle α tendra vers π tandis que β tendra vers 0 (ou vice-versa). Il en découle que :

$$GG = \sum_i \vec{\nabla}_i \phi \cdot \vec{\nabla}_i \Omega \approx 0 \quad \text{quand} \quad r_{12} \approx 0.$$

Le terme qui interdit la séparation exacte de l'équation (II.37a) disparaît à cette limite. La fonction d'onde totale Ψ possède à cette limite un comportement proche de la fonction d'onde exacte - ce qui va être encore confirmé par l'étude qui va suivre -.

- Les paramètres arbitraires k et t trouvent également leur interprétation physique dans l'examen des équations où ils apparaissent: k^2 apparaît comme l'énergie de la collision électron-électron de notre modèle. La limite $k = 0$ décrivant une collision à énergie nulle pourrait être adaptée au cas où les deux électrons d'un état donné sont très éloignés l'un de l'autre en moyenne.

D'autre part, l'analyse de la forme asymptotique de Ψ attribue à t la signification de paramètre d'écran; il est intéressant de remarquer qu'une telle construction de Ψ peut aboutir justement à la définition d'un écrantage partiel, ce que l'on peut rapprocher des méthodes utilisant une charge effective Z' (voir le paragraphe précédent).

- La présence d'un paramètre t non nul apporte une contribution à la forme asymptotique de Ψ proche de la forme exacte. Mais la présence du facteur de corrélation $u_k^{(+)}(r_{12})$ entraîne l'apparition d'un terme en $e^{\sqrt{r}}$ ralentissant la décroissance exponentielle de Ψ . Les calculs montreront que cette circonstance n'a pas d'influence sensible. Le terme de collision $u_k^{(-)}(r_{12})$ semble mieux adapté pour la forme asymptotique, et a été utilisé par WALSH et BOROWITZ (1960), mais sans fournir de résultats très satisfaisants (voir à la fin de ce chapitre).

- Ces propriétés que nous venons d'évoquer pour le terme de corrélation défini par l'équation de collision (II.39a, II.39b) demeurent valables pour le cas $(1 + (c/2) r_{12})$ à condition toutefois que l'on pose $c = 1$. De plus, la forme asymptotique est cette fois exacte, puisqu'il n'apparaît pas de terme exponentiel dans ce facteur.

- Dans son travail original, PLUVINAGE (1950, 1951) s'est limité au cas $\epsilon_u > 0$, interprétant l'interaction électron-électron comme une collision à énergie positive. La remarque qui s'impose immédiatement découle de l'examen des courbes données en Annexe III : la fonction $u_k^{(+)}(r_{12})$ possède une infinité de zéros alors que la fonction d'onde de l'état fondamental de l'Hélium ne doit pas comporter de surface nodale. Autrement dit, il serait vraisemblable de penser que l'introduction de zéros supplémentaires aux zéros caractéristiques introduits par les orbitales de type hydrogénoïdes puisse altérer notablement le comportement de l'état physique. Les applications numériques réalisées plus loin vont en fait montrer que ce problème des zéros supplémentaires n'a pas d'influence réelle, car ils seront situés généralement dans la région suffisamment lointaine où la partie orbitale est nulle.

Tous les résultats que nous donnerons seront établis avec $\epsilon_u > 0$, ou avec $\epsilon_u = 0$ (le facteur de corrélation est alors monotone et ne s'annule pas).

- Dans cette hypothèse $\epsilon_u \geq 0$, le bon comportement aux petites distances (donc dans la région des fortes corrélations) est confirmé par la vérification du développement de Fock (pour les termes non logarithmiques) par Ψ , au moins pour les états les plus bas.

Le développement de la fonction $u_k^{(+)}(r_{12})$ s'écrit à cette limite:

$$u_k^{(+)}(r_{12}) \approx 1 + q_e r_{12} / 2 + [1 - 2k^2] \cdot (q_e^2 r_{12}^2 / 12) + [1 - 8k^2] \cdot (q_e^3 r_{12}^3 / 96) + \dots \quad (\text{II.61a})$$

et celui de $v(r)$:

$$v(r) \approx 1 - (tr)^2/6 \approx 1 - (t^2/6) [2(r_1^2 + r_2^2) - r_{12}^2] \quad (\text{II.61b})$$

Notons que nous avons réintroduit le paramètre q_e défini au début de ce paragraphe, qui va trouver sa justification ici.

- état fondamental $(1s^2) \ ^1S$:

Le développement de Fock non logarithmique pour cette symétrie est obtenu de la formule (II.18a) :

$$\begin{aligned} \Psi = & 1 - Zr_1 - Zr_2 + q_F r_{12} / 2 + Z^2 r_1 r_2 - (2E_F - 4Z^2 - q_F^2) r_{12}^2 / 12 \\ & - q_F Z r_{12} (r_1 + r_2) + \mu_F (r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2) \end{aligned} \quad (\text{II.62})$$

Selon notre modèle, la fonction d'onde de l'état fondamental a pour expression:

$$\Psi = \exp[-Z(r_1 + r_2)] \cdot u_k^{(+)}(r_{12}) \cdot \sinh(tr) / (tr)$$

dont le développement à l'ordre 2 aux petites distances dans les coordonnées radiales est extrait:

$$\begin{aligned} \Psi \approx & [1 - Zr_1 + (Zr_1)^2/2] \cdot [1 - Zr_2 + (Zr_2)^2/2] \cdot \\ & \cdot [1 + r_{12}/2 + (1 - 2k^2) \cdot (r_{12}^2/12)] \cdot [1 - (t^2/6) \cdot (2(r_1^2 + r_2^2) - r_{12}^2)] \\ = & 1 - Z(r_1 + r_2) + r_{12}/2 + Z^2 r_1 r_2 - Z(r_1 + r_2) r_{12}/2 \\ & + [Z^2/2 - t^2/3] \cdot (r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2) - [2(k^2 + t^2) - 1 - 6Z^2] r_{12}^2/12 \end{aligned} \quad (\text{II.63})$$

Il suffit de poser:

$$q_F = 1 ; \quad \mu_F = Z^2/2 - t^2/3 ; \quad E_F = k^2 + t^2$$

pour identifier les expressions (II.62) et (II.63), excepté le dernier terme $[6Z^2 r_{12}^2/12]$ de (II.63) qui diffère du dernier terme $[4Z^2 r_{12}^2/12]$ de (II.62).

- état excité (1s2s) ³S :

De même, la qualité de notre modèle peut être testée pour la symétrie ³S, pour laquelle le développement non logarithmique s'écrit (d'ordre 4 dans les coordonnées radiales, voir la formule (II.18b)):

$$\begin{aligned} \Psi = & r_1^2 - r_2^2 - Z (2/3) (r_1^3 - r_2^3) - Z r_1 r_2 (r_1 - r_2) + q_F r_{12} (r_1^2 - r_2^2)/4 \\ & + (-2E_F + 10Z^2/3 + q_F^2/2) (r_1^4 - r_2^4)/20 - q_F Z r_{12} (r_1^3 - r_2^3) /6 \\ & + 2Z^2 r_1 r_2 (r_1^2 - r_2^2)/3 - q_F Z r_{12} r_1 r_2 (r_1 - r_2) /4 + \mu'_F (r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2) (r_1^2 - r_2^2) \end{aligned} \quad (\text{II.64})$$

Développons la fonction d'onde de l'état le plus bas de cette symétrie soit 1s2s³S qui est:

$$\Psi = \{ (1 - Z r_2/2) \exp[- Z(r_1 + r_2/2)] - (1 - Z r_1/2) \exp[- Z(r_2 + r_1/2)] \} \cdot v(r) u_k^{(+)}(r_{12})$$

ce qui donne:

$$\begin{aligned} \Psi = & r_1^2 - r_2^2 - Z (2/3) \cdot (r_1^3 - r_2^3) - Z r_1 r_2 (r_1 - r_2) + (q_e r_{12} /2) \cdot (r_1^2 - r_2^2)/2 \\ & - q_e Z r_{12} (r_1^3 - r_2^3) /6 + 2Z^2 r_1 r_2 (r_1^2 - r_2^2)/3 - q_e Z r_{12} r_1 r_2 (r_1 - r_2) /4 \\ & + (5/3) \cdot (-2 (q_e^2 k^2 + t^2) 11Z^2/4 + q_e^2) \cdot (r_1^4 - r_2^4)/20 \\ & - (t^2 - q_e^2 k^2 + q_e^2/2) \cdot (r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2) \cdot (r_1^2 - r_2^2)/6 \end{aligned} \quad (\text{II.65})$$

Les termes de la première et de la seconde ligne sont identiques à ceux du développement de Fock, à condition de poser $q_e = q_F/2 = 1/2$. Contrairement au cas ¹S, il apparaît un paramètre d'intracation effectif q_e différent de 1.

Le coefficient μ'_F peut être défini: $\mu'_F = - (t^2 - q_e^2 k^2 + q_e^2/2) /6$

alors que les derniers termes de (II.65) comportent des coefficients numériques assez différents de ceux de (II.64). Malgré cela le comportement global est respecté, et le développement de notre fonction d'onde est exact pour les termes d'ordre 4. En particulier,

nous pouvons constater au vu de ces calculs de l'intérêt d'introduire la coordonnée du centre de masse $r = (2(r_1^2 + r_2^2) - r_{12}^2)^{1/2}$, qui fait apparaître ainsi la contribution correspondant au paramètre μ .

Signalons que les termes de la dernière ligne de II.64 diffèrent d'un facteur 2 par rapport à l'article original de PLUVINAGE (1982), et sont rectifiés ici (PLUVINAGE 1987, communication privée).

Ces vérifications sont également possibles si le terme de corrélation $(1 + (c/2)r_{12})$ est employé. Le développement pour l'état fondamental par exemple sera caractérisé par les coefficients : $E = 0$, $q_F = c$, $\mu_F = Z^2/2 - t^2/6$.

IV . RESULTATS NUMERIQUES POUR L'ETAT FONDAMENTAL DE L'HELIUM ET SA SERIE ISOELECTRONIQUE.

Du point de vue numérique, nous disposons d'une fonction d'onde à trois variables (pour les états de moment angulaire nul), ce qui entraîne l'évaluation d'intégrales à 3 dimensions exprimées à l'aide des variables de Hylleraas :

$$s = r_1 + r_2 \quad ; \quad t = r_1 - r_2 \quad ; \quad u = r_{12}$$

dont le domaine de variation est défini par :

$$0 < s < \infty \quad ; \quad 0 < r_{12} < s \quad ; \quad -r_{12} < t < r_{12}.$$

Nous avons déjà indiqué la forme de la fonction d'onde choisie:

$$\Psi = \exp [- Z (r_1 + r_2)] \cdot u (r_{12}) \cdot v (r).$$

Le terme gradient-gradient est calculé à l'aide de la transformation proposée par AUBERT-FRECON and LE SECH (1981) :

Supposons que Ψ est normée ; en utilisant la notation: $\vec{\nabla}_6 = \vec{\nabla}_1 + \vec{\nabla}_2$, ce terme s'écrit:

$$GG = - \int \phi \Omega \vec{\nabla}_6 \phi \cdot \vec{\nabla}_6 \Omega \, d\tau = (-1/4) \int \vec{\nabla}_6 \phi^2 \cdot \vec{\nabla}_6 \Omega^2 \, d\tau \quad (\text{II.66a})$$

ce qui donne par intégration par parties :

$$\text{si } \vec{\nabla}_6 (\phi^2 \cdot \vec{\nabla}_6 \Omega^2) = \vec{\nabla}_6 \phi^2 \cdot \vec{\nabla}_6 \Omega^2 + \phi^2 \cdot \vec{\nabla}_6^2 \Omega^2$$

$$\text{alors: } GG = (1/4) \int \phi^2 \cdot \vec{\nabla}_6^2 \Omega^2 d\tau \quad (\text{II.66b})$$

$$\text{A l'aide de l'identité : } \vec{\nabla}_6^2 \Omega^2 = 2 \vec{\nabla}_6 \phi \cdot \vec{\nabla}_6 \Omega + 2 \Omega \cdot \vec{\nabla}_6^2 \Omega,$$

$$\text{de l'équation de collision : } \vec{\nabla}_6^2 \Omega = -2 \Omega [(k^2 - t^2) - (1/r_{12})],$$

et des formules de changement de repère $(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rightarrow (\vec{r}_{12}, \vec{r})$ pour l'opérateur $\vec{\nabla}_6$:

$$\vec{r}_i = (x_i \ y_i \ z_i)$$

$$\partial/\partial x_i = (\partial r / \partial x_i) \partial/\partial r + (\partial r_{12} / \partial x_i) \partial/\partial r_{12} + (\partial \cos \alpha / \partial x_i) \partial/\partial \cos \alpha$$

de même pour $y_i \ z_i$

il s'ensuit l'égalité:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_6^2 \Omega^2 = 4 \{ & (\partial \Omega / \partial r)^2 + (\partial \Omega / \partial r_{12})^2 + (1/r_{12}) \cdot (1 - \cos^2 \alpha) \cdot (\partial \Omega / \partial \cos \alpha)^2 \\ & - \Omega^2 [(k^2 - t^2) - (1/r_{12})] \} \end{aligned} \quad (\text{II.66c})$$

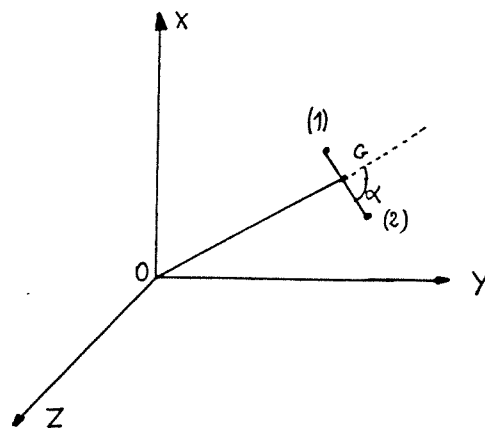


Figure II.4

Soit finalement dans notre cas :

$$GG = t^2 - k^2 + \int \phi^2 [(\partial \Omega / \partial r)^2 + (\partial \Omega / \partial r_{12})^2 + \Omega^2 / r_{12}] d\tau \quad (\text{II.67})$$

L'énergie totale a alors pour expression :

$$E = E_0 + \int \phi^2 [u^2(\partial v / \partial r)^2 + v^2(\partial u / \partial r_{12})^2 + (uv)^2 / r_{12}] d\tau \quad (\text{II.68a})$$

Dans la cas de la méthode simplifiée, avec les expressions:

$$u = (1 + (c/2) r_{12}) \quad ; \quad \vec{\nabla}_6^2 \Omega = 2 t^2 \Omega$$

et où le terme écarté est cette fois $(1 / r_{12}) + GG$, l'énergie totale prend une expression tout à fait semblable:

$$E = E_0 + \int \phi^2 [(1+(c/2) r_{12})^2 . (\partial v / \partial r)^2 + v^2(c/2)^2 + (uv)^2 / r_{12}] d\tau \quad (\text{II.68b})$$

Dans les tableaux II.3 et II.4 sont regroupés nos résultats concernant d'une part l'énergie (seule quantité évaluée par PLUVINAGE 1951) et les propriétés de la fonction d'onde totale, et d'autre part les propriétés à un et deux corps (dont la définition a été précisée dans le §II.2), pour l'état fondamental de l'Hélium. Nous avons testé la méthode de Pluvinage (paramètres k et t nuls ou trouvés variationnellement) et la méthode simplifiée (paramètre t variationnel ; paramètre $c = 1$ par les conditions de Kato, ou bien variationnel).

Nos résultats sont comparés avec les valeurs "exactes" de PEKERIS (1958), avec lesquelles nous constatons un accord très satisfaisant. Des valeurs expérimentales très précises sont également disponibles (voir par exemple EIDELBERG 1972, 1975, pour les ions héliumoides) mais la comparaison aux calculs de PEKERIS permettent de s'affranchir des corrections relativistes que nous n'évaluons pas (cette remarque est surtout valable pour les ions plus lourds que l'Hélium, pour lesquels les contributions relativistes sont plus importantes).

La première observation vient de l'influence prédominante de t par rapport à k en particulier sur l'énergie, déjà remarquée par PLUVINAGE (1951). La valeur importante de t s'accorde assez bien avec les modèles proposant une charge effective Z' assez différente de 2, ce qui confirme la signification d'écran attribuée à t .

L'emploi du terme de corrélation simplifié $(1 + (c/2) r_{12})$ permet de retrouver pour l'énergie l'essentiel de la contribution de la fonction u originale. Les valeurs sont moins précises pour les autres propriétés, indiquant que le critère énergie n'est pas le plus performant pour tester une méthode approchée.

(k;t) ou (c;t)	E	μ	E (μ)	ΔE	Orbital cusp	Correl.cusp
Méthode de Pluinage (ce travail)						
(0; 0)	- 2.87465	0.971	- 2.87713	0.02907	- 2.0	0.5
(0.4; 0)	- 2.87808	0.953	- 2.88496	0.02564	- 2.0	0.5
(0; 0.58)	- 2.89635	1.025	- 2.89812	0.00737	- 2.0	0.5
(0.4;0.58)	- 2.89951	1.003	- 2.89954	0.00421	- 2.0	0.5
Méthode de Pluinage simplifiée (ce travail)						
(1; 0)	- 2.87659	0.937	- 2.88964	0.02713	- 2.0	0.5
(1; 0.58)	- 2.89760	0.984	- 2.89833	0.00612	- 2.0	0.5
(1.14; 0)	- 2.87711	0.943	- 2.88733	0.02661	- 2.0	0.57
(1.14;0.58)	- 2.89830	0.992	- 2.89849	0.00542	- 2.0	0.57
H1	- 2.88960	0.0141	- 1.860	0.260
H2	- 2.89112	0.01257	- 1.8497	0.364
HI	- 2.89115	0.01257	- 1.8395	0.379
G1	- 2.90240	0.00129	- 1.816	0.3287
G3	- 2.89807	0.00565	- 2.0200	0.3507
(a)	- 2.90372	-	-	-	-	-

(a): PEKERIS (1959).

TABLEAU II.3

Energies de l'état fondamental de l'Hélium et propriétés de la fonction d'onde
par la méthode de Pluinage originale et simplifiée.
Les énergies sont en u.a..

(k;t) ou (c;t)	$\langle 1/r \rangle$	$\langle r \rangle$	$\langle r^2 \rangle$	Δr	$\langle 1/r_{12} \rangle$	$\langle r_{12} \rangle$	$\langle r_{12}^2 \rangle$	Δr_{12}
Méthode de Pluinage (ce travail)								
(0; 0)	1.7186	0.8910	1.0704	0.5259	0.9510	1.4022	2.4261	0.6781
(0.4; 0)	1.7595	0.5430	1.0020	0.5046	0.9865	1.3464	2.2256	0.6425
(0; 0.58)	1.6900	0.9570	1.2660	0.5910	0.9072	1.4763	2.7058	0.7255
(0.4;0.58)	1.6836	0.9228	1.1653	0.5602	0.9464	1.4072	2.4434	0.6806
Méthode de Pluinage simplifiée (ce travail)								
(1; 0)	1.7975	0.8434	0.9517	0.4904	1.0221	1.3000	2.0791	0.6238
(1; 0.58)	1.7174	0.9009	1.1083	0.5446	0.9812	1.3586	2.2806	0.6594
(1.14; 0)	1.7806	0.8516	0.9700	0.4948	1.0041	1.3683	2.1317	0.6276
(1.14;0.58)	1.7016	0.9599	1.1304	0.5500	0.9635	1.3779	2.3397	0.6642
(a)	1.6883	0.9294	1.1934	0.5740	0.9458	1.4221	2.5164	0.7029

(a) : PEKERIS (1959).

TABLEAU II.4

Propriétés à un et deux corps de l'état fondamental de l'Hélium
par la méthode de Pluinage originale et simplifiée.

Le tableau II.3 comporte également le paramètre μ de viriel et l'énergie associée : le théorème du viriel est automatiquement vérifié dans notre approche, et les résultats futurs nous montreront qu'il s'agit d'une propriété assez générale. Rappelons que CARLTON (1970) avait également employé un facteur d'échelle qu'il trouvait de l'ordre de 5 . (Précisons que les valeurs reportées dans le tableau II.4 sont caculées avec $\mu = 1$).

De même, les conditions de Kato sont automatiquement vérifiées par construction dans la méthode de Pluvinage ; la variation du paramètre c dans la méthode simplifiée n'entraîne qu'un écart limité par rapport à la valeur $c = 1$ remplissant les conditions de Kato.

A titre indicatif nous avons rappelé dans le tableau II.3 les énergies obtenues par certains des modèles déjà cités (voir tableau II.1) ce qui illustre les performances de notre méthode : les modèles à deux paramètres H1 et H2 fournissent des énergies moins bonnes, de même que le modèle à 3 paramètres HII ; avec un facteur de corrélation du type $(1 + (c/2) r_{12})$ et 4 paramètres dans la partie orbitale, le modèle G3 et la méthode de Pluvinage fournissent des résultats équivalents, mais la condition de Kato en $r_{12} = 0$ n'est pas vérifiée dans G3.

Enfin, ces résultats numériques montrent que les nœuds supplémentaires introduits dans le terme de corrélation associés à $\epsilon_u > 0$ n'ont pas d'influence réelle. Au vu des graphiques reproduits en Annexe I et III , la fonction orbitale $1s$ s'annule plus tôt et beaucoup plus vite que la fonction de corrélation . D'une manière générale dans la suite, les valeurs de k employées seront suffisamment faibles pour que le premier nœud soit placé dans la région où la partie orbitale devient nulle.

Dans le tableau II.5 sont regroupés nos résultats pour l'étude analogue de l'état $1s2s^3S$ de l'Hélium . Là encore le bon comportement pour l'énergie de la méthode simplifiée est constaté. Ce tableau illustre l'influence du paramètre d'interaction effectif q_e quand il est pris égal à 0.5 . La valeur de l'énergie s'en trouve très améliorée et très proche de la valeur expérimentale (PLUVINAGE 1954). D'autre part, la valeur optimale de k est nulle si $q_e = 0.5$: l'énergie de la collision devient nulle quand l'interaction des deux électrons est réduite de moitié par q_e . Les résultats pour les propriétés spatiales de la fonction d'onde sont également en bon accord avec ceux de PEKERIS (1959).

Dans le tableau II.6, nous donnons les énergies et les propriétés de l'état fondamental des premiers ions héliumoides. Les énergies sont optimisées sur les deux paramètres k et t , puis réajustées par μ . Elles sont comparées aux énergies non relativistes calculées par PEKERIS (1958). Les autres propriétés sont évaluées avec $\mu = 1$.

(k;t) ou (c;t)	E	μ	E (μ)	ΔE	Orbital cusp	Correl.cusp		
Méthode de Pluvinage (ce travail)								
(0.45;0.36) $q_e = 1$	- 2.16509	1.005	- 2.16516	0.00994	- 2.0	0.5		
(0;0.36) $q_c = 0.5$	- 2.17380	1.022	- 2.17484	0.00123	- 2.0	0.25		
Méthode de Pluvinage simplifiée (ce travail)								
(1;0.33)	- 2.17198	1.009	- 2.17217	0.00305	- 2.0	0.5		
(0.86;0.33)	- 2.17219	1.007	- 2.17230	0.00284	- 2.0	0.25		
(a)	- 2.17503		
Méthode de Pluvinage (ce travail)								
	$\langle 1/r \rangle$	$\langle r \rangle$	$\langle r^2 \rangle$	Δr	$\langle 1/r_{12} \rangle$	$\langle r_{12} \rangle$	$\langle r_{12}^2 \rangle$	Δr_{12}
Méthode de Pluvinage (ce travail)								
(0.45;0.36) $q_e = 1$	1.1461	2.4058	9.7018	1.9786	0.2782	4.1496	19.2135	1.4121
(0;0.36) $q_c = 0.5$	1.1291	2.6156	12.1434	2.3026	0.2617	4.5462	24.2194	1.8846
Méthode de Pluvinage simplifiée (ce travail)								
(1;0.33)	1.1457	2.4370	10.1602	2.0546	0.2780	4.2055	20.3415	1.6294
(0.86;0.33)	1.1487	2.4170	9.9866	2.0359	0.2813	4.01640	19.9704	1.6222
(a)	1.1546	2.5504	11.4643	2.2270	0.2682	4.4475	23.0461	1.8071

(a) : PEKERIS (1959).

TABLEAU II.5

Energies de l'état $1s2s^3S$ de l'Hélium, propriétés de la fonction d'onde et propriétés à un et deux corps par la méthode de Pluvinage originale et simplifiée. Les énergies sont en a.u. .

Ion	(k; l)	E	μ	E (μ) (ce travail)	(a)	ΔE	$\Delta E/E$
H ⁻	(0; 0.42)	- 0.52248	1.025	- 0.52280	- 0.52775	0.00527	9.9 10 ⁻³
He	(0.4; 0.58)	- 2.89951	1.003	- 2.89954	- 2.90372	0.00421	1.4 10 ⁻³
Li ⁺	(0.57; 0.7)	- 7.27551	1.000	- 7.27551	- 7.27991	0.00440	6.0 10 ⁻⁴
Be ⁺⁺	(0.82; 0.7)	- 13.65077	1.000	- 13.65077	- 13.65557	0.00480	3.0 10 ⁻⁴
B ³⁺	(0.8; 0.92)	- 22.02545	1.000	- 22.02545	- 22.03097	0.00552	2.5 10 ⁻⁴
C ⁴⁺	(0.89; 1.02)	- 32.39950	1.000	- 32.39950	- 32.40624	0.00674	2.0 10 ⁻⁴
N ⁵⁺	(0.97; 1.1)	- 44.77286	1.000	- 44.77286	- 44.78143	0.00857	1.9 10 ⁻⁴
O ⁶⁺	(1.04; 1.18)	- 59.14571	1.000	- 59.14571	- 59.15658	0.01087	1.8 10 ⁻⁴

(a): PEKERIS (1958): énergies non relativistes.

TABLEAU II.6a

Energies de l'état fondamental des ions héliumoides et propriétés de la fonction d'onde par la méthode de Pluvinage .
Les énergies sont exprimées en u.a.

	$\langle 1/r \rangle$	$\langle r \rangle$	$\langle r^2 \rangle$	Δr	$\langle 1/r_{12} \rangle$	$\langle r_{12} \rangle$	$\langle r_{12}^2 \rangle$	Δr_{12}
* Méthode de Pluvinage (ce travail)								
H ⁻	0.6730	2.5275	9.4204	1.7413	0.3266	4.0178	19.9386	1.9483
(a)	0.6831 ^b	2.7101	11.9137	2.1374	0.3120 ^b	4.4126	25.2020	2.3939
He	1.6836	0.9228	1.1653	0.5602	0.9464	1.4072	2.4434	0.6806
(c)	1.6883	0.9294	1.1934	0.5740	0.9458	1.4221	2.5164	0.7029
Li ⁺	2.6851	0.5704	0.4405	0.3392	1.5670	0.8572	0.9270	0.4196
(d)	2.6880 ^b	0.5727	0.4462	0.3438	1.5688 ^b	0.8623	0.9268	0.4283
Be ⁺⁺	3.6838	0.4134	0.2304	0.2439	2.1890	0.6164	0.4723	0.3038
(b)	3.6876	0.4142	0.2320	0.2458	2.1918	0.6185	0.4641	0.3083
B ³⁺	4.6828	0.3242	0.1413	0.1904	2.8119	0.4814	0.2885	0.2383
C ⁴⁺	5.6818	0.2667	0.0960	0.1562	3.4358	0.3948	0.1943	0.1960
N ⁵⁺	6.6844	0.2264	0.0688	0.1324	4.0619	0.3345	0.1356	0.1665
O ⁶⁺	7.6876	0.1468	0.0519	0.1149	4.6880	0.2902	0.1051	0.1447

(a): PEKERIS (1962a).

(b): ROOTHAN et WEISS (1960)

(c): PEKERIS (1959).

(d): PEKERIS (1962b).

TABLEAU II.6b

Propriétés à un et deux corps de l'état fondamental des ions héliumoides par la méthode de Pluvinage .

Le théorème du viriel est de mieux en mieux vérifié quand la charge croit. L'accord relatif sur l'énergie est satisfaisant, et il semble atteindre la qualité optimale quand la masse de l'ion augmente. Le tableau II.6b montre que l'interaction noyau-électron domine rapidement l'interaction électron-électron quand la charge augmente ($\langle 1/r \rangle / \langle 1/r_{12} \rangle$ est assez constant, et $Z \langle 1/r \rangle / \langle 1/r_{12} \rangle$ augmente avec Z). Dans le même temps la valeur de l'énergie de la "collision" électron-électron" devient plus importante, puisque les électrons sont confinés dans une région de l'espace plus restreinte.

Le cas de l'ion H^- sera traité en détail dans le chapitre IV.

La présence des nœuds supplémentaires introduits dans la fonction d'onde totale a souvent poussé les quelques auteurs ayant repris cette méthode à choisir l'option $\epsilon_u \leq 0$, mais sans jamais tenir compte du mouvement du centre de masse.

Ainsi WALSH et BOROWITZ (1959) ont étudié le cas $\epsilon_u = 0$, pour lequel les solutions du problème de collision (fonctions de Bessel-Clifford) présentaient en fait une meilleure maniabilité analytique.

Pour les mêmes raisons, SPRUCH et KELLY (1959) ont étudié l'ion H^- avec $\epsilon_u = 0$. En ne considérant donc qu'un seul paramètre, à savoir le facteur d'échelle μ , ils ont prouvé que cet ion possédait un état lié, d'énergie < 0.503 u.a..

Reprenant leur précédent travail, WALSH et BOROWITZ (1960) ont tenté d'améliorer leur approche en prenant en compte la forme asymptotique de la fonction d'onde totale. Ils ont pour cela modifié l'équation de collision (II.39a) comme suit :

$$-(1+b) \frac{d^2 u}{dr_{12}^2} - \frac{2}{r_{12}} \frac{du}{dr_{12}} + \frac{u}{r_{12}} = \epsilon_u u \quad (\text{II.69})$$

dont la résolution est guidé par le choix de forme asymptotique classique : $\exp(pr_{12})$. Le terme $B = [+ b (\partial^2 u / \partial r_{12}^2)]$ est calculé par ailleurs en même temps que le terme GG. Le paramètre b est déterminé de manière à minimiser $GG + B$, afin de définir une approche réellement perturbative. Les différents paramètres sont liés par la relation:

$$\epsilon_u = - (1 + b) p^2$$

ce qui entraîne $\epsilon_u < 0$. L'énergie totale s'écrit alors:

$E = E_0 - (1 + b) p^2$, où E_0 a la même signification que dans notre méthode.

Mais leurs résultats améliorent à peine celles de Pluvinage pour $t = 0$ et $k \neq 0$, ce qui suggère que la prise en compte d'une contribution d'écrantage est plus efficace par l'intermédiaire du mouvement du centre de masse, plutôt que par la modification du terme de corrélation.

Nous avons présenté dans ce chapitre un modèle de fonction d'onde pour l'état fondamental de l'Hélium et des ions héliumoïdes, introduit pour la première fois par PLUVINAGE (1950). Les valeurs originales de l'énergie calculées par PLUVINAGE sont corrigées afin de tenir compte du théorème du viriel, qui se trouve bien vérifié par cette approche. Nous avons évalué en plus un certain nombre de propriétés radiales de la fonction d'onde. La simplicité de notre méthode relativement à de nombreuses autres permet d'obtenir de bons résultats, ce qui est sans doute dû aux nombreuses propriétés exactes vérifiées par notre fonction d'onde dans la région où les corrélations électroniques sont les plus fortes.

Notre approche se présente comme une alternative intéressante pour décrire une autre situation fortement corrélée dans les systèmes atomiques à deux électrons: les états doublement excités.

APPENDICE II.1.

Extension de la méthode de Pluinage aux systèmes moléculaires. Solution générale de la méthode de Pluinage.

La méthode de Pluinage est aisément prolongée à l'étude des systèmes moléculaires diatomiques (AUBERT-FRECON et LE SECH 1981). Le point de départ est toujours l'hypothèse $\Psi = \phi \Omega$, d'où résultent les deux équations :

$$[- \Delta_6/2 + V(1) + V(2) - E_0] \phi (1, 2) = 0 \quad (\text{A.1})$$

$$[- \Delta_6/2 + 1/r_{12} - \varepsilon] \Omega (1, 2) = 0 \quad (\text{A.2})$$

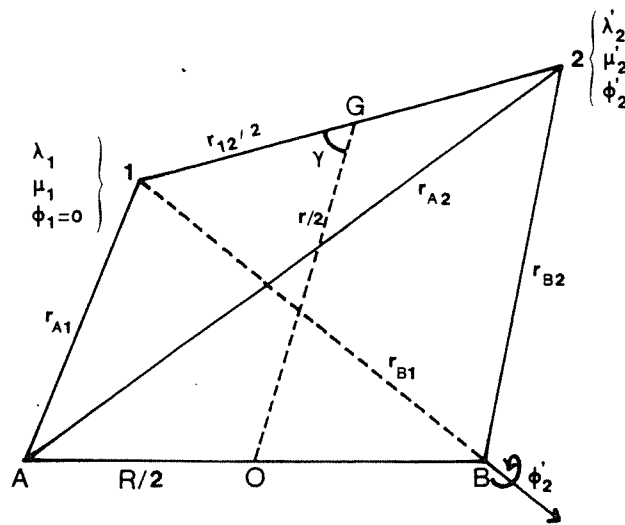


Figure A.1

Système de coordonnées décrivant la molécule diatomique AB.

Le système de coordonnées adapté dit "prolate-spheroidal coordinates" est illustré par le schéma A.1, avec les définitions (R désigne la distance internucléaire):

$$\lambda_1 = (r_{A1} + r_{B1})/R ; \lambda_2 = (r_{A2} + r_{B2})/R \quad \text{ou} \quad \lambda'_2 = (r_{12} + r_{B2})/r_{B1}$$

$$\mu_1 = (r_{A1} - r_{B1})/R ; \mu_2 = (r_{A2} - r_{B2})/R \quad \text{ou} \quad \mu'_2 = (r_{12} - r_{B2})/r_{B1}$$

$$\text{avec } r_{B1} = R(\lambda_1 - \mu_1)/2$$

et les contraintes: $1 \leq \lambda \leq \infty$; $-1 \leq \mu \leq +1$; $0 \leq \Phi \leq \pi$ (les coordonnées λ' et μ' représentent un choix particulier facilitant les intégrations; voir l'article original de AUBERT-FRECON et LE SECH 1981).

L'équation A.1 est alors séparable selon les coordonnées 1 et 2 et la solution ϕ s'exprime à partir des fonctions propres du problème à un électron sur deux centres χ sous la forme semi-analytique:

$$\chi(\lambda, \mu, \Phi) = \sum_k f_k^m Y_k^m(\mu, \Phi) \sum_n c_n e^{-p(\lambda-1)} [2p(\lambda-1)]^{m/2} \mathcal{L}_n^m [2p(\lambda-1)] \quad (\text{A.3})$$

avec $0 < k < K$ et $0 < n < N$; K et N sont les indices où ce développement est tronqué. Dans cette expression, m est le nombre quantique magnétique, p est le paramètre lié à l'énergie propre monoélectronique ($\epsilon_k = -2p^2/R^2$) et les coefficients f et c sont obtenus à partir d'une procédure matricielle. Les \mathcal{L}_n^m désignent les polynômes de Legendre associés.

La solution de l'équation (A.2) peut être choisie sous la forme la plus simple possible, suivant le même critère que dans le cas atomique. La partie orbitale ϕ contient l'information sur l'état angulaire total du système tandis que le terme de corrélation Ω est choisi à symétrie sphérique, identique à celui employé dans le cas atomique, puisqu'il décrit l'interaction des deux électrons indépendamment de toute influence extérieure.

Quelque soit la géométrie du système physique envisagé, le terme de corrélation peut être choisi de manière très générale. Dès que la partie orbitale est déterminée - formée d'orbitales monoélectroniques et fixant la symétrie angulaire et la parité du système -, il reste à résoudre les équations de collision:

$$[-\Delta_{12} + 1/r_{12}] u_k(\vec{r}_{12}) = k^2 u_k(\vec{r}_{12}) \quad (\text{A.4})$$

$$-\Delta_{CM} v_t(\vec{r}) = -t^2 v_t(\vec{r}) \quad (\text{A.5})$$

de telle manière que l'état angulaire total et la parité du système, exprimés par ϕ ne soient pas modifiés par Ω . En d'autres termes, le facteur de corrélation possèdera la symétrie

sphérique pour le problème à un centre (atomique), la symétrie axiale selon l'axe internucléaire pour le problème à deux centres (molécule diatomique), la symétrie plane selon le plan nucléaire pour le problème à trois centres (molécule triatomique)... Les solutions générales des équations A.4 et A.5 peuvent être combinées pour former une fonction globale Ω appropriée.

a/ Solution générale de l'équation coulombienne A.4

Dans notre cas, nous n'avons pas la contrainte usuelle d'un problème de diffusion qui est d'accepter comme solution uniquement une onde sortante. La solution la plus générale de ce problème coulombien s'exprime sous forme globale (voir par exemple McDOWELL et COLEMAN 1970):

$$u_{\mathbf{k}} = a \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{12}) {}_1F_1[i\gamma/k; 1; i(kr_{12} - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{12})] \cdot {}_1F_1[-i\gamma'/k; 1; -i(kr_{12} + \mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{12})] \quad (\text{A.6})$$

avec $\gamma + \gamma' = -1/2$. Notons que cette expression ne représente pas un état propre du moment angulaire, et n'a pas de parité définie.

La solution générale ci-dessus peut également se réécrire sous la forme d'un développement en ondes partielles:

$$u_{\mathbf{k}} = b \cdot \sum_l b_l (2kr_{12})^l \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{12}) {}_1F_1[1+1+i\gamma/k; 2l+2; -2ikr_{12}] \cdot P_l(\cos\theta) \\ \cdot \sum_{l'} b_{l'} (2kr_{12})^{l'} \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{12}) {}_1F_1[l'+1+i\gamma'/k; 2l'+2; 2ikr_{12}] \cdot P_{l'}(\cos\theta) \quad (\text{A.7})$$

où θ désigne l'angle polaire par rapport à l'axe déterminé par \mathbf{k} et $P_l(\cos\theta)$ les polynômes de Legendre. Il s'agit d'un développement possédant une symétrie axiale autour de \mathbf{k} , écrit comme une superposition d'états propres du moment angulaire. Sa parité sera définie par:

$$\pi = +1 \text{ si } l \text{ et } l' \text{ ont même parité,} \\ \pi = -1 \text{ si } l \text{ et } l' \text{ sont de parité contraire.}$$

b/ Solution générale de l'équation A.5

L'équation (A.5) est résolue simplement selon le système de coordonnées envisagé.

- cas d'un potentiel monoélectronique sphérique (à 1 centre):

la solution sphérique régulière à l'origine est $\sinh(\text{tr})/(\text{tr})$.

- cas d'un potentiel axial (à 2 centres):

$v(r)$ est choisie invariante dans une rotation autour de l'axe internucléaire. Le vecteur position du centre de masse est repéré par les coordonnées cylindriques (ρ, z) et obéit à l'équation (indépendante de l'angle de rotation Φ autour de l'axe):

$$\left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} v(\rho, z) \right) + \frac{\partial^2 v(\rho, z)}{\partial z^2} \right] = -t^2 v(\rho, z) \quad (\text{A.8})$$

où l'expression du laplacien en coordonnées cylindriques a été introduite. En posant alors:

$$v(\rho, z) = h(\rho) g(z)$$

la séparation exacte est réalisée:

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial h}{\partial \rho} \right) = \alpha^2 h(\rho) \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{\partial^2 g(z)}{\partial z^2} = \beta^2 g(z) \quad (\text{A.10})$$

Les solutions de (A.9) s'expriment à partir de la fonction de Bessel cylindriques J_0 , tandis que l'équation (A.10) identique à (II.54b) fait apparaître des termes $\sinh \beta z$ ou $\cosh \beta z$. La forme asymptotique de cette solution conduit à la définition de paramètres d'écran *parallèle* et *perpendiculaire* à l'axe internucléaire (choisi selon z par exemple).

- cas d'un potentiel à symétrie plane (à 3 centres):

La molécule définit un plan $x_1 O x_2$. Pour conserver la propriété de séparabilité employée ci-dessus, il suffit de poser:

$$v(x_1, x_2, x_3) = f(x_1).g(x_2).h(x_3)$$

et l'on obtient pour chaque direction une équation identique à (A.8). La solution

symétrique par rapport au plan de la molécule (invariante quand $x_3 \rightarrow -x_3$) contiendra $\cosh \beta_3 x_3$.

Dans le produit global (u.v), ces différentes solutions seront combinées pour former une solution respectant la géométrie du système. Par exemple, pour construire un terme de corrélation de symétrie axiale, il est envisageable de former le produit de l'onde $l = 0$ de (A.7) avec la solution de symétrie axiale v de (A.8). Des termes de corrélation plus élaborés que celui que nous avons employé dans notre travail peuvent ainsi être définis.



APPENDICE II.2Extension de la solution de l'équation (II.54a) au cas ϵ_u complexe.

En posant $\epsilon_u = \gamma^2$ avec $\gamma = \alpha + i\beta$, $u_\gamma(r_{12})$ vérifie l'équation;

$$\frac{d^2 u_\gamma}{dr_{12}^2} + \frac{2}{r_{12}} \frac{d u_\gamma}{dr_{12}} - \frac{u_\gamma}{r_{12}^2} + \gamma^2 u_\gamma = 0 \quad (\text{A.11a})$$

avec si $u_\gamma(r_{12}) = z / r_{12}$:

$$\frac{d^2 z}{dr_{12}^2} - \frac{z}{r_{12}^2} + \gamma^2 z = 0 \quad (\text{A.11b})$$

z s'exprime en fonction de la fonction coulombienne sphérique F_0 de la variable complexe $\rho = \gamma r_{12}$ donnant la solution régulière à l'origine:

$$u_\gamma(r_{12}) = F_0(\eta, \rho) / r_{12} \quad \text{où } \eta = 1/2\gamma = (\alpha - i\beta)/2\Gamma^2, \Gamma = |\gamma|$$

La forme asymptotique de $u_\gamma(r_{12})$ est intéressante à étudier, puisqu'elle s'écrit avec les notations ci-dessus: (notation $r \equiv r_{12}$ dans ce qui suit)

$$F_0(\eta, \rho) \rightarrow \sin(\gamma r - \eta \text{Log} 2\gamma r + \eta_0) \quad (\eta_0 \text{ déphasage}) \quad (\text{A.12})$$

En exprimant le sinus sous forme d'exponentielles, et en définissant :

$$\text{Log}(\alpha + i\beta)r = \text{Log} \Gamma r + i\theta, \quad \tan\theta = \beta/\alpha,$$

(A.9) se transforme:

$$\begin{aligned} F_0(\eta, \rho) \rightarrow & \sin\{\alpha(r - (1/2\Gamma^2)\text{Log}2\Gamma r) - \theta\beta/2\Gamma^2 + \eta_0\} \cdot \cosh\{\beta(r + (1/2\Gamma^2)\text{Log}2\Gamma r) - \theta\alpha/2\Gamma^2\} \\ & + \cos\{\alpha(r - (1/2\Gamma^2)\text{Log}2\Gamma r) - \theta\beta/2\Gamma^2 + \eta_0\} \cdot \sinh\{\beta(r + (1/2\Gamma^2)\text{Log}2\Gamma r) - \theta\alpha/2\Gamma^2\} \end{aligned}$$

En introduisant: $a_0 = \eta_0 - \theta\beta/2\Gamma^2$; $b_0 = -\theta\alpha/2\Gamma^2$, seul le terme croissant dans les fonctions hyperboliques va contribuer à la limite r grand, ce qui permet d'aboutir à la forme asymptotique finale:

$$u_\gamma(r_{12}) \rightarrow [\exp\{\beta(r + (1/2\Gamma^2)\text{Log}2\Gamma r) + b_0\} [\sin\{\alpha(r - (1/2\Gamma^2)\text{Log}2\Gamma r) + a_0\} \\ + \cos\{\alpha(r - (1/2\Gamma^2)\text{Log}2\Gamma r) - \theta\beta/2\Gamma^2 + \eta_0\}]] / r$$

Cette expression fait notamment apparaître automatiquement pour r grand la contribution de la fonction coulombienne irrégulière à l'origine (terme en cosinus). Notons également la présence du paramètre β qui s'interprète comme un facteur d'écran, tandis que α joue le rôle d'énergie de la collision entre les électrons.

Dans ce travail, nous n'avons pas utilisé cette possibilité, qui pourrait être utilisée en remplacement ou en complément de la fonction du centre de masse, pour améliorer la forme asymptotique de la fonction d'onde de Pluvinage par le terme exponentiel d'écran.

CHAPITRE III

Application de la méthode de Pluinage: Etats doublement excités de He, H⁻. Autoionisation.

Les méthodes de fonctions corrélées basées sur la construction d'une fonction d'onde totale Ψ comme un produit de deux fonctions arbitraires ϕ et Ω , Ω représentant le terme de corrélation, ont rarement été utilisées dans l'étude du spectre des états doublement excités de l'Hélium (cf. chapitre I). Les fonctions d'onde corrélées performantes comportent en effet rapidement un grand nombre de paramètres qui les rend difficilement manipulables.

Nous allons tenter ici d'étendre la méthode de Pluinage au traitement des états doublement excités de l'Hélium en calculant les énergies et certaines durées de vie d'autoionisation de ces états. En particulier, les états $L > 0$ sont inclus dans notre étude. Contrairement aux états S, les considérations du même type que celles du paragraphe II.1 sont plus délicates à formuler pour les états $L > 0$, puisqu'ils sont décrits par 5 variables, ce qui rend ardue toute étude analytique. Seule la nature de l'approximation réalisée, à savoir la vérification d'un principe de moindres carrés aboutissant au calcul de l'énergie (cf. équations I.48a,b) demeure valide. Mais les résultats encourageants obtenus pour $L = 0$ nous incitent à explorer les possibilités de notre méthode dans ce cadre plus général.

Le cas de l'ion H⁻ sera traité à part, son spectre présentant des caractéristiques différentes de celles des atomes neutres ou des ions héliumoides positifs.

En préliminaire, nous nous intéressons aux états simplement excités de l'Hélium, qui vont nous permettre d'introduire différents points de calcul, à savoir le traitement numérique des états $L > 0$, et les calculs de diagonalisation.

Dans toute la suite, les énergies seront exprimées en u.a., et leur origine est prise au seuil de double ionisation du système à deux électrons considéré.

🍏 I. ETATS SIMPLEMENT EXCITES.

1/ Etats les plus bas dans chaque symétrie $L > 0$.

Dans le chapitre précédent, l'énergie totale d'un état $(n_1 n_2 l' 2S+1 L^P)$ décrit par une fonction d'onde totale de la forme :

$$\Psi = A \{ \phi_{n_1}(\vec{r}_1) \phi_{n_2}(\vec{r}_2) \} u_k(r_{12}) v_t(r) \quad (\text{III.1})$$

était déduite de la méthode de Pluvinage sous la forme:

$$E = E_0 + k^2 - t^2 - [1/N(\Psi)] \int \phi \Omega \vec{\nabla} \phi \cdot \vec{\nabla} \Omega \, d\tau \quad (\text{III.2})$$

et satisfaisait un principe de moindre carré . Pour les états les plus bas $1s^2 1S$ et $1s2s 3S$, les paramètres k et t étaient déterminés variationnellement en minimisant l'expression (cf équations II.67, II.68a):

$$E = E_0 + \frac{1}{N[\Psi]} \int \left[\left(\frac{\partial \Omega}{\partial r_{12}} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Omega}{\partial r} \right)^2 + \frac{\Omega^2}{r_{12}} \right] \phi^2 \, d\tau \quad (\text{III.3})$$

Pour un état de moment angulaire total non nul, l'élément de volume comporte six variables:

$$d\tau = d\tau_1 d\tau_2 = r_1^2 r_2^2 \sin\theta_1 \sin\theta_2 \, dr_1 dr_2 d\theta_1 d\theta_2 d\Phi_1 d\Phi_2 \quad (\text{III.4})$$

avec les notations traditionnelles des coordonnées sphériques (voir fig. III.1).

L'expression de l'énergie montre, à cause de la présence du terme en $1/r_{12}$, que la recherche d'un changement de variable adéquat est nécessaire. De plus, la détermination des facteurs numériques de l'élément de volume sera essentielle pour le calcul des largeurs.

Le changement de variables:

$$\Phi_- = \Phi_1 - \Phi_2 \quad ; \quad \Phi_+ = \Phi_1 + \Phi_2 \quad ;$$

redonne l'expression de $d\tau$:

$$d\tau = 4\pi r_1^2 r_2^2 \sin\theta_1 \sin\theta_2 dr_1 dr_2 d\theta_1 d\theta_2 d\Phi_-$$

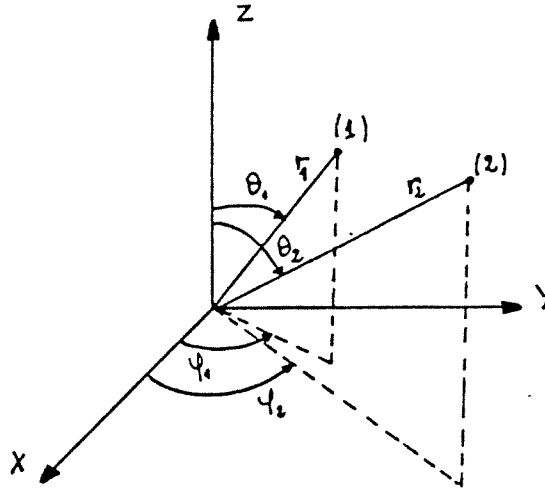


Figure III.1.

(après intégration sur Φ_+ puisque les intégrales ne dépendent que de l'écart relatif entre les électrons Φ_-). A partir de l'identité :

$$r_{12}^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2 r_1 r_2 (\sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\Phi_- + \cos\theta_1 \cos\theta_2)$$

la variable r_{12} apparait dans l'élément de volume:

$$d\tau = 4\pi r_1 r_2 r_{12} (\sin\Phi_-)^{-1} \sin\theta_1 \sin\theta_2 dr_1 dr_2 dr_{12} d\theta_1 d\theta_2 \quad (\text{III.5})$$

où $0 < \Phi_- < \pi$, et avec:

$$\sin^2\Phi_- = \frac{1}{4 r_1^2 r_2^2 \sin^2\theta_1 \sin^2\theta_2} [r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2 - 2r_1 r_2 \cos(\theta_1 + \theta_2)] [r_{12}^2 - r_1^2 - r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos(\theta_1 + \theta_2)]$$

$$\text{d'où: } d\tau = 8\pi r_1^2 r_2^2 r_{12} \sin\theta_1 \sin\theta_2 [A^2 - r_{12}^2]^{-1/2} [r_{12}^2 - B^2]^{-1/2} dr_1 dr_2 d\theta_1 d\theta_2 dr_{12}$$

$$\text{avec: } A^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2 r_1 r_2 \cos(\theta_1 + \theta_2)$$

$$B^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2 r_1 r_2 \cos(\theta_1 - \theta_2) ; B < r_{12} < A .$$

Un dernier changement de variables permet l'élimination des pôles de l'expression ci-dessus soit:

$$r_{12} = [(B+A)/2] + [(B-A)/2] \cdot \sin \omega \text{ et } -\pi/2 < \omega < \pi/2 ;$$

ce qui donne :

$$d\tau = 8\pi r_1^2 r_2^2 r_{12} \sin\theta_1 \sin\theta_2 [A + r_{12}]^{-1/2} [r_{12} + B]^{-1/2} dr_1 dr_2 d\theta_1 d\theta_2 d\omega \quad (\text{III.6})$$

Il peut être utile de faire apparaître le rayon hypersphérique R dans l'élément de volume:

$$d\tau = 2\pi R^5 \sin^2 2\alpha r_{12} \sin\theta_1 \sin\theta_2 [A + r_{12}]^{-1/2} [r_{12} + B]^{-1/2} dR d\alpha d\theta_1 d\theta_2 d\omega \quad (\text{III.7})$$

Nous sommes donc conduits à l'évaluation d'une intégrale à cinq dimensions, ce qui a sans doute freiné les investigations avec ce type de méthodes, puisque les intégrations sont fortement non analytiques. De plus, l'évaluation numérique de ce type d'intégrales demande un temps de calcul d'ordinateur important pour obtenir des résultats de grande précision. Afin de limiter ce temps de calcul, les énergies présentées dans la suite pour $L > 0$ sont évaluées avec une précision numérique de l'ordre de $\approx 10^{-3}$ u.a. (voir quelques précisions supplémentaires en Appendice AIII.1 à la fin de ce chapitre).

La méthode de Pluvilage est ici utilisée pour la première fois pour des états de moment orbital $L \neq 0$. A titre d'illustration, nous donnons dans le tableau III.1 les énergies des états monoexcités les plus bas de l'Hélium dans chaque symétrie $L > 0$, optimisées par rapport aux paramètres k et t , ajustées par le paramètre de viriel μ , et comparées aux valeurs expérimentales reportées par MARTIN (1973). La fonction d'onde utilisée est ici monoconfigurationnelle.

Nous constatons que l'accord avec les valeurs expérimentales est du même ordre que pour l'état fondamental (quelques 10^{-3} u.a.), tandis que le théorème du viriel est satisfait à une bonne approximation ($1 < \mu < 1.05$). Cela suggère que les propriétés de la méthode de Pluvilage énoncées précédemment doivent subsister.

		1s2p ¹ P	1s2p ³ P	1s3d ¹ D	1s3d ³ D	1s4f ¹ ; ³ F
	k	0.25	0.25	0.29		0.23
Notre	t	0.42	0.42	0.25		0.20
travail	E	- 2.11557	- 2.12409	- 2.04931		- 2.02704
	μ	1.025	1.033	1.001		1.001
	E(μ)	- 2.11687	- 2.12633	- 2.04931		- 2.02705
Exp.		- 2.12397	- 2.13331	- 2.05576	- 2.05577	- 2.03139

Exp.: MARTIN (1973).

Tableau III.1

Etats simplement excités de l'Hélium de $L > 0$.
Les énergies sont en unités atomiques.

2/ Etats monoexcités supérieurs.

Pour ces états simplement excités, la situation n'est plus nécessairement aussi favorable que pour l'état fondamental, puisque la forme asymptotique va jouer un rôle plus important au fur et à mesure que les états élevés sont pris en compte, l'interaction électronique à courte distance n'étant plus privilégiée.

Par ailleurs, le principe variationnel n'est plus applicable rigoureusement à un tel état décrit par une seule configuration, qui ne sont plus orthogonales entre elles (voir Appendice AIII.2). Ce point sera discuté en détail dans le paragraphe suivant.

Nous allons traiter ces états selon deux voies :

a/ Posons $k = t = 0$: il s'agit de la fonction d'onde la plus simple que nous puissions construire. Ces deux hypothèses se justifient dès que les états $1snl$ considérés correspondent à n suffisamment grand. En effet, les deux électrons seront plus éloignés en moyenne, et leur collision mutuelle se déroulera à faible énergie; le choix $t = 0$ est cohérent avec la forme asymptotique caractéristique de la fonction d'onde d'un état $1snl$:

$$\exp(-Zr_1) \exp(-(Z-1)r_2/n)$$

où le paramètre d'écran tend vers 0 lorsque n augmente.

Les valeurs des énergies obtenues sont reportées dans les tableaux III.2a et III.2b pour les symétries $^1S^e$ et $^1P^o$. Nous constatons effectivement que l'accord avec les valeurs expérimentales s'améliore quand n croît. De plus notre méthode reste valable dans ce cas des états simplement excités élevés.

b/ l'autre voie consiste à traiter ces états en interaction de configuration, ce qui fournit l'occasion ici de préciser la méthode de calcul des termes non diagonaux de l'hamiltonien dans notre méthode.

Soient les deux états $\Psi_1 = \phi_1 \Omega_1$ et $\Psi_2 = \phi_2 \Omega_2$ (où les fonctions sont supposées réelles, ce qui ne restreint pas la généralité) issus de la méthode de Pluvilage et vérifiant les équations (en conservant les notations du chapitre précédent) :

$$[-\Delta_6/2 + V(1, 2)] \phi_i = E_i \phi_i, \quad (III.8a)$$

$$[-\Delta_6/2 + 1/r_{12}] \Omega_i = [k_i^2 - t_i^2] \Omega_i, \quad i = 1, 2 \quad (III.8b)$$

ce qui peut se réécrire, en combinant les deux équations:

$$(1/2) \cdot [\phi_1 \Delta_6 \phi_2 - \phi_2 \Delta_6 \phi_1] = \phi_1 \phi_2 (E_1 - E_2) \quad (III.9a)$$

$$(1/2) \cdot [\Omega_1 \Delta_6 \Omega_2 - \Omega_2 \Delta_6 \Omega_1] = \Omega_1 \Omega_2 (k_1^2 - t_1^2 - k_2^2 + t_2^2) \quad (III.9b)$$

Définissons les notations :

$$\vec{f} = \phi_1 \vec{\nabla}_6 \phi_2 - \phi_2 \vec{\nabla}_6 \phi_1; \quad \vec{g} = \Omega_1 \vec{\nabla}_6 \Omega_2 - \Omega_2 \vec{\nabla}_6 \Omega_1 \quad (III.10a)$$

$$\vec{A} = \phi_1 \vec{\nabla}_6 \phi_2 + \phi_2 \vec{\nabla}_6 \phi_1 = \vec{\nabla}_6(\phi_1 \phi_2); \quad (III.10b)$$

$$\vec{B} = \Omega_1 \vec{\nabla}_6 \Omega_2 + \Omega_2 \vec{\nabla}_6 \Omega_1 = \vec{\nabla}_6(\Omega_1 \Omega_2); \quad (III.10c)$$

$$N_i = \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle; \quad R_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle; \quad (III.10d)$$

Le calcul de l'élément non diagonal $\langle \Psi_1 | H | \Psi_2 \rangle \equiv \langle \Psi_2 | H | \Psi_1 \rangle$ entraîne l'évaluation d'un terme non symétrique :

Etat 1S	Paramètre	E (u.a.)	μ	E (μ)	Exp.
1s ²	k = t = 0	-2.87835			-2.90372
	k = t = 0.5	-2.89829	-	-	
1s2s	k = t = 0	-2.12759	1.055	-2.13348	-2.14577
	k = t = 0.37	-2.14000	-	-	
1s3s	k = t = 0	-2.05391	1.020	-2.05476	-2.06108
	k = t = 0.23	-2.06590	-	-	
1s4s	k = t = 0	-2.02918	1.012	-2.02998	-2.03340
	k = t = 0.17	-2.03492	-	-	
1s5s	k = t = 0	-2.01818	1.008	-2.01834	-2.02099
	k = t = 0.12	-2.01895	-	-	
1s6s	k = t = 0	-2.01240	1.006	-2.01248	-2.01437
	k = t = 0.1	-2.01442	-	-	
1s7s	k = t = 0	-2.00896	1.005	-2.00901	-2.01044
	k = t = 0.09	-2.01035	-	-	
1s8s	k = t = 0	-2.00678			-2.00790
	-	-	-	-	

Tableau III.2a.

Etats simplement excités 1S . Le cas où k et t sont non nuls pour les 1S résulte d'une interaction de configuration entre toutes les configurations écrites.

Les énergies sont en u.a. Les valeurs expérimentales proviennent de MARTIN (1973).

Etat 1P	Paramètre	E (u.a.)	μ	E (μ)	Exp.
1s2p	k = t = 0	-2.0674	1.055	-2.13348	-2.1238
	k = t = 0.37	-2.1161	-	-	
1s3p	k = t = 0	-2.0446	1.020	-2.05476	-2.0549
	k = t = 0.24	-2.0499	-	-	
1s4p	k = t = 0	-2.0272	1.012	-2.02998	-2.0308
	k = t = 0.17	-2.0294	-	-	
1s5p	k = t = 0	-2.0196	1.008	-2.01834	-2.0197
	k = t = 0.13	-2.0168	-	-	
1s6p	k = t = 0	-2.0126	1.006	-2.01248	-2.0136
	k = t = 0.1	-2.0111	-	-	
1s7p	k = t = 0	-2.0085	1.005	-2.00901	-2.0099
	k = t = 0.09	-2.0072	-	-	
1s8p	k = t = 0	-2.0059			-2.0076
	-	-	-	-	

Tableau III.2b.

Etats simplement excités 1P . Le cas où k et t sont non nuls pour les 1P résulte d'une interaction de configuration entre toutes les configurations écrites.

Les énergies sont en u.a. Les valeurs expérimentales proviennent de MARTIN (1973).

$$I_{12} = - \int \phi_1 \Omega_1 \vec{\nabla}_6 \phi_2 \cdot \vec{\nabla}_6 \Omega_2 d\tau \equiv - (1/4) \int (\vec{A} + \vec{f}) \cdot (\vec{B} + \vec{g}) d\tau \quad (\text{III.11})$$

Une succession d'intégrations par parties, dans lesquelles les termes de surface s'annulent aboutit à l'expression :

$$I_{12} = \left[\int \phi_1 \phi_2 \vec{\nabla}_6^2 (\Omega_1 \Omega_2) d\tau + \int \phi_1 \phi_2 \vec{\nabla}_6 \cdot \vec{g} d\tau + \int \Omega_1 \Omega_2 \vec{\nabla}_6 \cdot \vec{f} d\tau + \int f \vec{\nabla}_6 \cdot \vec{g} d\tau \right]$$

où l'on a posé: $\vec{f} = \vec{\nabla}_6 \cdot f$.

D'après les équations :

$$\vec{\nabla}_6 \cdot \vec{g} = 2 \Omega_1 \Omega_2 (k_1^2 - t_1^2 - k_2^2 + t_2^2)$$

$$\vec{\nabla}_6 \cdot \vec{f} = 2 \phi_1 \phi_2 (E_1 - E_2)$$

L'intégrale I_{12} se réécrit donc:

$$I_{12} = (1/2) [E_1 - E_2 + k_1^2 - t_1^2 - k_2^2 + t_2^2] R_{12} + (1/4) \int \phi_1 \phi_2 \vec{\nabla}_6^2 (\Omega_1 \Omega_2) d\tau \\ + [k_1^2 - k_2^2 + t_1^2 - t_2^2] \int f \Omega_1 \Omega_2 d\tau \quad (\text{III.12})$$

soit, en tenant compte des dépendances de chacune des fonctions:

$$I_{12} = \frac{1}{2} [E_1 - E_2 + k_1^2 - t_1^2 + k_2^2 - t_2^2] R_{12} + \int \phi_1 \phi_2 \left[\left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial r_{12}} \right) \left(\frac{\partial \Omega_2}{\partial r_{12}} \right) + \left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial r} \right) \left(\frac{\partial \Omega_2}{\partial r} \right) + \frac{\Omega_1 \Omega_2}{r_{12}} \right] d\tau \\ + \frac{k_1^2 - k_2^2 - t_1^2 + t_2^2}{2} \left[R_{12} + \int f \Omega_1 \Omega_2 d\tau \right] \quad (\text{III.13})$$

L'expression (III.13) toujours antisymétrique est reportée dans l'élément de matrice de l'hamiltonien total:

$$\langle \Psi_1 | H | \Psi_2 \rangle = \frac{E_1 + E_2}{2} R_{12} + \int \phi_1 \phi_2 \left[\frac{\Omega_1 \Omega_2}{r_{12}} + \left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial r_{12}} \right) \left(\frac{\partial \Omega_2}{\partial r_{12}} \right) + \left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial r} \right) \left(\frac{\partial \Omega_2}{\partial r} \right) \right] d\tau \\ + \frac{k_1^2 - t_1^2 - (k_2^2 - t_2^2)}{2} \int f \Omega_1 \Omega_2 d\tau \quad (\text{III.14})$$

qui cette fois est bien symétrique en 1 et 2, afin de respecter l'hermiticité de l'opérateur.

La conséquence de ce calcul est qu'une diagonalisation ne sera possible dans notre méthode que dans les deux cas:

$$- k_1 = k_2 \text{ et } t_1 = t_2$$

$$- k_1 = t_1 \text{ et } k_2 = t_2$$

pour éliminer le terme inconnu contenant f .

Le choix des paramètres k et t pour l'interaction de configuration n'est plus évident. Les différentes possibilités suivantes sont envisageables:

i - choisir $k = t = 0$ pour toutes les configurations puis diagonaliser.

ii - minimiser par rapport à k et t l'énergie obtenue pour une configuration (par exemple l'état fondamental) et adopter ces valeurs pour les autres. En pratique, le couple de paramètres ainsi obtenu ne favorise pas nécessairement les autres configurations, ce qui entrainera pour celles-ci un accord médiocre.

iii - minimiser chaque configuration indépendamment les unes des autres avec la contrainte $k = t$. Il suffit ensuite de diagonaliser la matrice correspondante qui fournira sans doute les résultats les plus précis.

C'est ce que nous avons vérifié en réalisant l'interaction de configuration pour les premiers états simplement excités dans les symétries $^1S^e$ et $^1P^o$. Les résultats obtenus sont reportés également dans les tableaux III.2a et III.2b, pour les solutions i/ et iii/ confirmant comme pour le cas moléculaire l'action positive de l'interaction de configurations.

🍏 II. ETATS DOUBLEMENT EXCITES DE L'HELIUM.

Dans les calculs qui suivent, étant donnée la multitude de travaux théoriques disponibles, nous nous référerons à trois orientations représentatives: les tables de LIPSKY and CONNEELY (1977), le travail de BHATIA and TEMKIN (1975) et certains articles de HO qui seront précisées. Nous verrons que relativement à nos calculs, ces travaux sont à peu près équivalents. Les valeurs expérimentales seront sauf exception tirées des tables de MARTIN (1973).

Rappelons que les états doublement excités de l'Hélium se divisent en deux catégories (cf. tableau I.0)

- les états non autoionisants, qui ne sont dégénérés avec aucun continuum vers lequel ils pourraient se désexciter. Ce sont les états de symétrie $^1,3P^e, ^1,3D^o, ^1,3F^e, \dots$,

situés sous le seuil d'excitation $n = 2$ de He^+ . L' énergie des plus bas d'entre eux dans chaque symétrie est calculable par application du principe variationnel usuel, de la même manière que pour l'état fondamental. Les valeurs obtenues pour les premières symétries sont regroupées dans le tableau III.3, après minimisation par rapport à k et t , et réajustement à l'aide du paramètre d'échelle μ . Ces résultats sont en bon accord avec l'expérience et les calculs théoriques plus élaborés. Une fois encore, la valeur du paramètre d'échelle s'avère être un critère intéressant pour la qualité de nos résultats ($1 < \mu < 1.1$).

Etat	(k; t)	E	μ	$E(\mu)$	Exp	(a)
$2p^2\ ^3P^e$	(0.38; 0.26)	-0.7058	1.016	-0.7060	-0.71074	-0.7068
$2p3p\ ^1P^e$	(0.32; 0.20)	-0.5749	1.011	-0.5750	-0.5804(3)	-0.5797
$2p3d\ ^1D^o$	(0.32; 0.23)	-0.5565	1.022	-0.5567	-0.5637(3)	-0.5634
$2p3d\ ^3D^o$	(0.32; 0.23)	-0.5489	1.012	-0.5490	-0.55960	-0.5589

Exp: MARTIN (1973).

(a): LIPSKY and CONNEELY (1977).

Tableau III.3.

Energies (en u.a.) des états doublement excités isolés à l'ordre 0 de He.
Le chiffre entre () indique l'erreur expérimentale sur le dernier chiffre.

- les états autoionisants, qui présentent le caractère contraire; par exemple $1,3P^o$, $1,3D^e$, $1,3F^o$,...

Le traitement variationnel de ces états est plus délicat puisqu'il faut tenir compte en principe de l'infinité de niveaux de même symétrie qui possèdent une énergie inférieure. Il en est de même pour les états non autoionisants supérieurs à ceux cités dans le tableau III.3. En effet, l'utilisation stricte du principe variationnel de Ritz pour le premier état excité par exemple nécessite que la fonction d'essai ϕ_{a1} correspondante soit orthogonale à la fonction d'onde exacte Ψ_0 de l'état fondamental (qui est bien sur inconnue). Mais si l'état fondamental est représenté par une fonction d'essai ϕ_{a0} suffisamment proche de Ψ_0 , il suffit alors de réaliser l'orthogonalité de ϕ_{a1} et ϕ_{a0} (voir par exemple MESSIAH 1964, Tome 2, p660). Plus généralement, la diagonalisation de l'hamiltonien H dans une base d'essai de n éléments ϕ_{ki} fournit n bornes supérieures aux n valeurs propres exactes de

l'hamiltonien (MacDONALD 1933). Autrement dit, pour obtenir une approximation de la $p^{\text{ième}}$ valeur propre de H, il est suffisant d'utiliser au moins p fonctions d'essai indépendantes. Par exemple, si une seule fonction d'essai ϕ_{a1} est utilisée pour évaluer le premier état excité d'un hamiltonien, la valeur obtenue n'est pas nécessairement une borne supérieure de la valeur propre exacte.

En pratique, des calculs pourront être menés si d'une part les configurations d'essai (issues pour nous de la méthode de Pluvilage) sont orthogonales à une bonne approximation aux configurations d'énergie inférieure, et d'autre part si certains éléments non diagonaux de H sont petits par rapport aux éléments diagonaux. Des états "physiquement" importants sont sélectionnés.

Les tables de recouvrements regroupées en Appendice AIII.1 illustrent cette situation pour les configurations de symétrie S, P, D situées sous les seuils d'excitation $n = 2, 3$ de He^+ : ces configurations sont en général non orthogonales, ce qui interdit une utilisation absolument fiable du principe variationnel optimisant l'énergie.

Mais à ce stade, nous pouvons rappeler les points suivants:

- Le calcul de l'énergie pour ϕ et Ω données, c'est-à-dire pour un couple (k, t) donné, est déduit d'un principe de moindres carrés: en ce sens, la valeur obtenue est la meilleure pour ce couple (k, t) .

- Les différents calculs réalisés nous ont montré le bon accord atteint sur l'énergie par rapport à d'autres travaux, notamment en vérifiant le théorème du viriel à une bonne approximation ($\mu = 1 \pm 0.1$).

- Les tables données en Appendice indiquent que l'orthogonalité entre les états simplement excités et le reste du spectre est correctement réalisée en général (recouvrement ≤ 0.1). De plus, les recouvrements sont d'autant plus faibles entre deux configurations si elles ne possèdent pas d'orbitale monoélectronique commune (ex: $2p4f$ et $3p3d$), ce qui est illustré par les graphes des densités de probabilité des Annexes.

D'autre part, à l'ordre 0 de notre méthode (c'est-à-dire quand le terme GG est écarté), l'énergie totale d'une configuration s'écrit : $E = E_0 + k^2 - t^2$. Par analogie avec le modèle à électrons indépendants, l'espace des états de l'Hélium peut se diviser à cet ordre en sous-espaces caractérisés par un couple de nombres quantiques principaux (n, n') dans lesquels figurent deux types d'états:

- les configurations isolées à l'ordre 0 dans le sous-espace (n, n') : par exemple $2s2p^{1,3}P^0$, $2p3p^3P^e$

- les configurations dégénérées à l'ordre 0, caractérisées par un même couple de paramètres (k, t) dans un sous-espace donné: par exemple $[2s3p, 2p3s, 2p3d]^{1,3}P^0$ (cf. tableau I.0).

Nous allons suivre ce découpage de l'espace des états pour calculer l'énergie des états doublement excités de l'Hélium, ce qui revient à supposer que les sous-espaces sont orthogonaux entre eux. Nous constaterons que cette approximation directe nous permet de prendre en compte l'essentiel de la description d'un certain nombre d'états.

a/ états "isolés" à l'ordre 0.

Chacun d'entre eux va être décrit par une fonction d'onde à deux paramètres, k et t , dont les valeurs sont obtenues par minimisation de l'énergie. Le critère supplémentaire de la réalisation du théorème du viriel à une bonne approximation ($\mu = 1 \pm 0.1$) est retenu, intervenant également dans la sélection des états "physiquement acceptables" c'est-à-dire calculables par la fonction d'onde monoconfigurationnelle de Pluvillage. Ce dernier point permet de s'assurer que la fonction d'onde choisie est adaptée au cas étudié. Sans cela, une valeur de μ trop différente de 1 entraînerait un abaissement de l'énergie important, sans signification physique réelle.

Dans le tableau III.4 sont regroupés les résultats obtenus pour un certain nombre d'états isolés à l'ordre 0, situés sous les seuils d'excitation $n = 2, 3$ de He^+ . Dans tous les cas cités, l'énergie est trouvée en bon accord avec les résultats expérimentaux et les autres calculs plus élaborés. La valeur du paramètre d'échelle μ s'avère être un critère intéressant pour la qualité des résultats, qui peut être relié à la valeur des recouvrements entre les configurations:

- Les états du sous-espace (2, 2) sont les plus bas sous le seuil $n = 2$, et seuls les états simplement excités (avec lesquels une orthogonalité systématique satisfaisante est constatée) possèdent une énergie inférieure.

- La qualité des états de (2, 3) est plus difficile à évaluer; par exemple, les états $2p3d^1, ^3F^o$ sont les plus bas sous le seuil $n = 2$ dans cette symétrie, mais les recouvrements avec les états supérieurs (non évalués ici) sont sûrement non négligeables. Les valeurs obtenues sont cependant intéressantes, notamment en ce qui concerne le théorème du viriel. En raison de la valeur importante des recouvrements avec les configurations des sous-espaces (2, 2) et (2, 3), nous n'avons pas reporté de résultats concernant les états de (2, 4). Mais nous pouvons noter que lors des tentatives d'évaluation de ces états, aucun "écroulement" spectaculaire de l'énergie sur les états inférieurs n'a été constaté, et la valeur de μ restait proche de 1 (par ex: $2p4d \ ^1, ^3D^o$: $E = -0.5402$ u.a. et $\mu = 1.03$).

Certains états du sous-espace (3, 3) sont bien déterminés, notamment $3p3d^3D^o$ qui est très bien isolé des états de (2, n'). De même l'état $3d^2 \ ^3F^e$ ne peut avoir des recouvrements qu'avec des états formés à partir des configurations du type $2p4f$, qui seront

Etat	(k; t)	E (u.a.)	μ	E (μ)	Exp.	(a)	(b)	(c)
$2s2p^1P^o$	(0.3; 0.2)	-0.6853	1.007	-0.6853	-0.6938	-0.6883	-0.6937	-0.6931
$3P^o$	(0.38; 0.1)	-0.7610	1.079	-0.7639	-0.7652	-0.7582	-0.7607	-0.7604
$2p^2^1D^e$	(0.3; 0.1)	-0.7029	0.997	-0.7026	-0.7029	-0.6974	-0.7021	-0.7001
$2p3d^1F^o$	(0.22; 0.2)	-0.5521	1.024	-0.5524	-	-0.5579	-	-
$3F^o$	(0.22; 0.2)	-0.5604	1.035	-0.5612	-	-0.5658	-	-
$3s3d^3D^e$	(0.28; 0)	-0.3285	1.066	-0.3298	-	-0.3260	-	-0.3253
$3p3d^1D^o$	(0.28; 0.1)	-0.3303	1.109	-0.3336	-	-0.3283	-	-0.3282
$3D^o$	(0.28; 0.1)	-0.3133	1.024	-0.3134	-	-0.3150	-	-0.3155
$3d^2^3F^e$	(0.25; 0.1)	-0.3107	1.011	-0.3108	-	-0.3107	-	-0.3107
$3d^2^1G^e$								-0.3070

Exp. : MARTIN (1973).

(a) : LIPSKY et CONNEELY (1977)

(b) : BHATIA et TEMKIN (1975).

(c) : HO (1981), OZA et HO (1985).

Tableau III.4

Quelques états doublement excités de He, "isolés" à l'ordre 0.
Les énergies sont en u.a.

Etat	(k; t)	E	Exp	(a)	(b)	(c)
$2s^2^1S^e$	(0.32;0.22)	-0.7776	-0.776(1) ¹	-0.7752	-0.7783	-0.7767
$2p^2$		-0.6237	-0.619(1) ¹	-0.6151	-0.6221	-0.6219
$2s3s^3S^e$	(0.15;0.18)	-0.6011	-	-0.6005	-0.6028	-
$2p3p$		-0.5569	-0.558(1) ¹	-0.5574	-0.5600	-
$3s3p^1P^o$	(0.25; 0.)	-0.3395	-0.3343(4) ²	-0.3349	-	-0.3356
$3p3d$		-0.2820	-	-0.2820	-	-0.2828
$3p^2^3P^e$	(0.25; 0.)	-0.3397	-	-0.3366	-	-0.3356
$3d^2$		-0.2927	-	-0.2906	-	-0.2911

Exp1: MARTIN (1973).

Exp2: WOODRUFF et al. (1982).

(a): LIPSKY and CONNEELY(1977).

(b): BHATIA and TEMKIN (1975).

(c): HO (1981).

Tableau III.5.

Energies (en u.a.) des états doublement excités de He, dégénérés à l'ordre 0.
Le chiffre entre () indique l'erreur sur le dernier chiffre.

donc faibles. Par contre la situation est moins favorable avec $3p3d^1D^0$, ce qui se répercute sur l'énergie.

L'amélioration des calculs passerait par une interaction de configuration, dont l'efficacité a été observée au paragraphe précédent. Par exemple, les états $[2p3p, 2p4p, \dots]^3P^e$ pourraient ainsi évalués.

b/ états dégénérés à l'ordre 0.

Pour un groupe d'états dégénérés d'un sous-espace (n, n') donné, le but est maintenant de déterminer la valeur optimale des paramètres k et t et la valeur optimale pour le paramètre d'échelle μ . Plusieurs questions se posent du fait qu'une diagonalisation de l'hamiltonien pour ces états n'est possible que s'ils ne sont caractérisés par le même couple (k, t) , ou bien si $k = t$ pour tous les états du sous-espace.

- quelle minimisation doit-on effectuer pour choisir k et t (de la valeur propre la plus basse, du barycentre des valeurs propres,...)?

- le théorème du viriel peut-il être vérifié simultanément pour tous les états issus d'une diagonalisation ? Il est concevable qu'un facteur d'échelle μ_j se rapportant à l'état j ne conviennent pas aux autres états. Il n'est pas possible non plus d'utiliser des paramètres μ_j différents pour chaque état j , car l'orthogonalité fondamentale entre les vecteurs propres serait violée (ce point avait déjà été signalé par LÖWDIN 1959).

En ce qui concerne la première question, du fait que nous désirons calculer tous les états issus d'une diagonalisation dans un sous-espace (n, n') avec la même précision, nous étudierons la minimisation du barycentre des valeurs propres en retenant le paramètre qui fournit la valeur la plus basse.

En revanche, la difficulté subsiste pour le second problème. De même, afin de placer tous les états sur le même plan, nous n'introduisons pas de paramètre d'échelle pour ce cas.

La lecture des tables de recouvrements nous indique que bon nombre d'états ne pourront être calculés à l'intérieur d'un sous-espace considéré comme isolé. Par exemple, une interaction de configuration devrait être envisagée pour les symétries $^1, ^3P^0$, pour redonner en particulier les états "+" et "-" tels qu'ils ont été définis par COOPER et al. (1963).

Parmi les calculs en sous-espaces isolés envisageables, il est possible d'évaluer l'énergie des couples d'états issus des configurations "dégénérées à l'ordre 0" : $(2s^2, 2p^2)$ $^1S^e$ et $(2s3s, 2p3p)$ $^3S^e$, qui sont les états $^1S^e$ et $^3S^e$ doublement excités les plus bas. Deux autres sous-espaces apparaissent assez bien isolés sous le seuil $n = 3$, à savoir $(3p^2, 3d^2)$ $^3P^e$, $(3s3p, 3p3d)$ $^1P^0$. Conformément à l'étude du chapitre II, les états $^3S^e$ ont été

calculés en introduisant le paramètre "d'interaction effective" $q_e = 0.5$ afin de retrouver les premiers termes du développement de Fock.

Pour chacun de ces 4 cas, nous donnons dans le tableau III.5 les énergies obtenues après la diagonalisation dans chaque sous-espace (n, n') donné. La même analyse reliée aux recouvrements est possible ici, et les énergies des états doublement excités les plus bas sous le seuil $n = 2$ pour les symétries $1,3S^e$ sont très satisfaisantes, et également en bon accord avec les autres approches élaborées.

III. LARGEURS D'AUTOIONISATION DE L'HELIUM.

Le second type de test que nous allons effectuer concerne l'étude de la probabilité de désexcitation de ces niveaux autoionisants. Nous allons en fait montrer que notre fonction d'onde approchée pour l'état autoionisant, accompagnée d'une fonction d'onde très simple décrivant l'état final $He^+ + e^-$ du continuum peut fournir des largeurs d'autoionisation en très bon accord avec l'expérience.

Le point de départ est le travail de BRANSDEN et DALGARNO (1953) qui ont proposé une expression du type règle d'or de Fermi pour la largeur d'autoionisation Γ :

$$\Gamma = 2\pi\rho | \langle \Psi_i | H - E | \chi_f \rangle |^2 \quad (\text{en u.a.}) \quad (\text{III.15})$$

où ρ est la densité d'états, à définir,

$E = \langle \Psi_i | H - E | \Psi_i \rangle$ est l'énergie de l'état autoionisant initial, décrit par la fonction d'onde approchée Ψ_i ,

χ_f est la fonction d'onde de l'état du continuum final, dégénéré avec l'état initial.

La forme de cette expression s'interprète assez facilement: la fonction d'onde approchée Ψ_i est en réalité fonction propre exacte d'énergie E d'un hamiltonien H_{ap} :

$$(H_{ap} - E) \Psi_i = 0, \quad \text{où } H_{ap} = H + V_{ap} \text{ et } V_{ap} = [(E - H) \Psi_i] / \Psi_i$$

l'opérateur V_{ap} provoquant la transition d'autoionisation est la perturbation associée à l'approximation réalisée, c'est-à-dire la différence entre l'hamiltonien exact H et l'hamiltonien fictif H_{ap} donnant *exactement* la fonction d'onde *approchée* (de même dans les méthodes non corrélées, l'opérateur de transition était $1/r_{12}$). Notons qu'il est

impossible de trouver un état propre exact de H réduisant Γ à zéro, puisque l'état initial n'est pas stationnaire. BRANSDEN et DALGARNO ont particulièrement insisté sur ce problème de la consistance entre l'approximation réalisée et l'opérateur de transition employé.

Nous disposons donc de la fonction d'onde approchée de la méthode de Pluvilage, mais le problème reste la détermination de la fonction d'onde de l'état final.

En suivant MILLER (1966, 1970), nous pouvons énoncer les arguments suivants en faveur d'une forme très simplifiée pour χ_f :

- Puisque Ψ_i est une approximation de la fonction d'onde exacte, la condition:

$$(H - E) \Psi_i \approx 0$$

est réalisée dans la région de l'espace de configuration caractéristique de l'état autoionisant (nous avons déjà constaté en effet que notre méthode ne fournissait pas la forme asymptotique exacte aux grandes distances). Cette région n'aura qu'une faible contribution dans l'élément de matrice : $I = \langle \Psi_i | H - E | \chi_f \rangle$ intervenant dans Γ .

- De plus, il n'est pas nécessaire d'orthogonaliser χ_f à l'état initial Ψ_i ; en effet, la transformation : $\chi_f \rightarrow \chi_f + \alpha \Psi_i$ reportée dans I n'aura aucune influence pour la même raison.

Il suffit donc en première approximation d'identifier χ_f à sa forme asymptotique connue, correspondant à un électron lié d'énergie ϵ_0 dans le champ coulombien du noyau ($Z=2$) et un électron libre d'énergie $\epsilon = E - \epsilon_0$ dans le champ coulombien écranté ($Z=1$).

Nous nous sommes intéressés ici aux 3 états doublement excités les plus bas [$2s2p^1,3P^o$, $2p^2^1D^e$] qui s'autoionisent en laissant l'ion He^+ dans l'état $1s$. Le processus de désexcitation radiative pour ces états a une contribution négligeable (se reporter aux tables de SHEARER-IZUMI). La fonction χ_f d'énergie E s'écrit alors, pour la transition $2121^1 2S+1L\pi$:

$$\chi_f = [\zeta_{1s}(r_1) \beta_\epsilon(r_2) Y_L^0(\theta_2) \pm \zeta_{1s}(r_2) \beta_\epsilon(r_1) Y_L^0(\theta_1)] / \sqrt{2} \quad (\text{III.16})$$

où - $\zeta_{1s}(r)$ est l'orbitale hydrogénoïde $1s$ normalisée à 1:

$$\zeta_{1s}(r) = 2 Z^{3/2} e^{-Zr} / \sqrt{4\pi},$$

- $\beta_\epsilon(r)$ est solution de l'équation:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{2}{r} + 2\varepsilon \right] \beta_\varepsilon(r) = 0 \quad (\text{III.17})$$

$$\beta_\varepsilon(r) = \pi^{-1/2} (2\varepsilon)^{-1/4} F_0(-1/q, qr) , \quad q = \sqrt{2\varepsilon} .$$

La fonction coulombienne sphérique F_0 est normalisée pour avoir une amplitude 1 à l'infini, conduisant à la relation d'orthogonalisation:

$$\int \beta_\varepsilon(r) \beta_{\varepsilon'}(r) r^2 dr = \delta(\varepsilon - \varepsilon') .$$

La forme explicite de Γ est obtenue facilement en écrivant:

$$\begin{aligned} < \Psi_i | H - E | \chi_f > = < \Psi_i | 1/r_{12} + E | \chi_f > \\ & - < \Psi_i | (1/r_2) \zeta_{1s}(r_1) \beta_\varepsilon(r_2) Y_L^0(\theta_2) \pm (1/r_1) \zeta_{1s}(r_2) \beta_\varepsilon(r_1) Y_L^0(\theta_1) > / \sqrt{2} \end{aligned} \quad (\text{III.18})$$

Un calcul analogue à celui présenté en début de chapitre permet également d'évaluer l'élément non diagonal $< \chi_f | H - E | \Psi_i >$ et fournit le même résultat.

Γ s'écrit finalement (Ψ_i normée):

$$\begin{aligned} \Gamma = 2\pi | < \Psi_i | 1/r_{12} | \chi_f > \\ & - < \Psi_i | (1/r_2) \zeta_{1s}(r_1) \beta_\varepsilon(r_2) Y_L^0(\theta_2) \pm (1/r_1) \zeta_{1s}(r_2) \beta_\varepsilon(r_1) Y_L^0(\theta_1) > / \sqrt{2} |^2 \end{aligned} \quad (\text{III.19})$$

Nous avons reporté dans le tableau III.6 les résultats obtenus pour les 3 états mentionnés, utilisant la fonction d'onde monoconfigurationnelle décrite au paragraphe précédent. Les valeurs de Γ sont évaluées à quelques meV près. La durée de vie τ d'autoionisation des niveaux est indiquée en fs (10^{-15} s), à partir de la relation de conversion : τ (fs) = 0.658218 / Γ (eV) .

Ce sont les premiers calculs de durée de vie dans lesquels figurent la fonction d'onde de Pluvinage, aussi bien pour les systèmes atomiques que moléculaires. Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales (tirées des tables de SHEARER-IZUMI 1977) qui présentent une incertitude relativement large.

Les différents travaux théoriques présentent des valeurs assez différentes. La valeur de CONNEELY et LIPSKY (1978) est anormalement forte pour l'état $2p^2\ ^1D^e$. Nous constatons ici que même avec ce modèle très simple, nos valeurs sont déjà de bonne qualité. MILLER (1970) était arrivé à la même conclusion en utilisant une interaction de configuration à deux états formés d'orbitales hydrogénoïdes (les énergies correspondantes étaient cependant médiocres). Les travaux théoriques les plus récents (BHATIA et TEMKIN 1975, HO 1981) sont en parfait accord entre eux: les méthodes employées sont différentes, mais les calculs ont été poussés très loin; à la précision où nous travaillons, ces travaux sont pour nous de qualité équivalente.

Etat	$\Gamma(\text{meV})$ $\tau(\text{fs})$	Exp	(a)	(b)	(c)	(d)
$2s2p\ ^1P^o$	38 meV 17 fs	$32 < \Gamma < 54$ 16 ± 4	34.0meV 19.3 fs	36.3meV 18.1 fs	37.1meV 17.7 fs	37.4meV 17.5 fs
$2s2p\ ^3P^o$	13 meV 50 fs	$8 < \Gamma < 10$ 70 ± 5	13.9meV 47.3 fs	8.8meV 74.7 fs	8.0meV 82.2 fs	7.8meV 84.2 fs
$2p^2\ ^1D^e$	70 meV 9 fs	$61 < \Gamma < 81$ 9.4 ± 1.3	365.8meV 1.7 fs	72.8meV 9.0 fs	61.4meV 10.7 fs	- -

Exp: SHEARER-IZUMI (1977).

(a): CONNEELY and LIPSKY (1978).

(b): BHATIA and TEMKIN (1975).

(c): HO (1981), OZA and HO (1985).

(d): MILLER (1970).

Tableau III.6.

Largeurs et durées de vie d'autoionisation des premiers états de He.

Ces premiers essais permettent d'espérer que le calcul des durées de vie de niveaux autoionisants supérieurs sera favorable, quand les fonctions d'onde issues des interactions de configurations seront utilisées.

🍏 IV. UN AUTRE EXEMPLE: L'ION H⁻.

L'ion négatif H⁻, déjà mentionné lors des résultats concernant l'état fondamental de l'Hélium, est l'autre véritable système à deux électrons sur lequel nous allons tester la méthode de Pluinage. Son spectre présente une différence qualitative fondamentale avec celui des ions héliumoïdes, puisqu'il ne possède qu'un nombre fini d'états liés quasi-stables (par opposition aux états doublement excités plus nombreux, comme le montre par exemple l'article de revue de SCHULZ 1973). HILL (1977) a même prouvé qu'à l'approximation où le noyau est de masse infinie, il n'existe qu'un seul état lié pour cet ion. Pourtant un certain nombre d'articles théoriques ont mis en évidence l'état $2p^2\ ^3P^e$ (bien que non observé jusqu'à maintenant) d'énergie de liaison très faible égale à $9.5 \cdot 10^{-3} \text{eV}$ (soit $E = -0.12535 \text{ u.a.}$, si l'origine des énergies est prise au seuil d'ionisation de H; voir par exemple l'article de DRAKE 1970).

Nous analyserons plus en détail les propriétés de cet ion dans le chapitre IV, en les rapprochant de celles des ions alcalins négatifs. Nous nous limitons ici à une étude analogue à celle réalisée pour l'Hélium au paragraphe précédent.

1/ Energie de l'état fondamental

Avant d'entamer l'étude systématique du spectre doublement excité, nous allons étendre la discussion du chapitre II en rappelant brièvement quelques aspects des travaux effectués sur l'état fondamental de H⁻.

Le problème a toujours été de trouver une fonction d'onde la plus simple possible, (dans le sens où elle comporte un minimum de paramètres variationnels) et continue de motiver un certain nombre de travaux (WU and TSAI 1985, FONTENELLE et al. 1986). A l'opposé les calculs de PEKERIS (1959) atteignent le plus haut degré de précision en utilisant un développement exprimé en coordonnées périmétriques composé de 1078 termes.

La méthode de Pluinage semble fournir une opportunité intéressante. Premièrement, la fonction d'onde à un paramètre caractérisée par $k = t = 0$, réajustée avec le paramètre d'échelle μ permet de prouver l'existence de l'état lié de H⁻ :

si $\mu = 0.8999$, alors $E = -0.503 \text{ u.a.}$ (SPRUCH and KELLY 1959).

La fonction d'onde variationnelle plus élaborée à un paramètre correspondant à :

$$k = 0; t = 0.42 \quad \text{donne : } E = - 0.52248 \text{ u.a.}, (E_{\text{exp}} = - 0.5275 \text{ u.a.}).$$

L'adjonction du paramètre d'échelle $\mu = 1.025$, indiquant que le théorème du viriel est vérifié est pratiquement inefficace ($E(\mu) = - 0.52278 \text{ u.a.}$).

En se souvenant de la signification physique déduite de la méthode de Pluvilage accordée à k et t , le comportement de H^- est particulièrement bien décrit: sans anticiper sur le chapitre IV, il est concevable que les deux électrons seront délocalisés, avec l'un d'entre eux proches du noyau écrantant le second beaucoup moins lié. L'énergie de leur collision mutuelle sera donc faible.

Ces résultats peuvent être rapprochés de quelques travaux plus anciens notamment:

- le modèle de BETHE (1929) à 3 paramètres:

$$\Psi = [1 + \lambda \mu r_{12} + \alpha \mu^2 (r_1 - r_2)^2] \exp (-\mu (r_1 + r_2) / 2)$$

$$E = - 0.5253 \text{ u.a.},$$

- le modèle de CHANDRASEKHAR (1944), proposant également une fonction d'onde à 3 paramètres en couche ouverte:

$$\Psi = [1 + \lambda r_{12}] [\exp (-\beta r_1 - \mu r_2) + \exp (-\beta r_2 - \mu r_1)]$$

$$E = - 0.5259 \text{ u.a.},$$

- le modèle de WILLIAMSON (1942) à 6 paramètres:

$$\Psi = [1 + x_1 r_{12} + x_2 (r_1 - r_2)^2 + x_3 (r_1 + r_2) + x_4 (r_1 + r_2)^2 + x_5 r_{12}^2] \cdot \exp (-\mu (r_1 + r_2) / 2)$$

$$E = - 0.5264 \text{ u.a.},$$

Nous avons par ailleurs cherché à obtenir l'autre état quasi-stable $2p^2 3P^e$ prévu par DRAKE (1970), mais sans réussir à l'atteindre. DRAKE (1970) avait réussi à prouver son existence par un calcul variationnel utilisant un développement de type Hylleraas comportant au moins 22 termes. l'énergie trouvée était alors de $- 0.125334 \text{ u.a.}$; l'extension à 50 termes donne $- 0.125350 \text{ u.a.}$.

2/ Etats doublement excités.

Cette partie du spectre de H^- a motivé au moins autant de calculs que pour l'Hélium, jusqu'à des niveaux très élevés (voir par exemple les récents travaux de HO 1977, HO et CALLAWAY 1986, pour les états situés sous les seuils $n = 4, 5, 6$).

Bien que la situation soit similaire à celle de He, du fait de la plus faible attraction du noyau, le spectre d'états autoionisants de H^- comprend moins d'états, et qui sont surtout localisés très près des seuils d'excitation successifs de l'Hydrogène (les tables de LIPSKY and CONNEELY 1977 illustrent ceci). Des calculs très précis sont donc sûrement nécessaires mais nous allons montrer que nous pouvons mener la même étude simple que pour l'Hélium.

a/ Recouvrements.

Nous avons vu que la connaissance de la valeur des recouvrements était essentielle à l'appréciation des calculs variationnels.

Les recouvrements pour les symétries $^1S^e$, $^{1,3}P^o$, $^1D^e$ correspondant aux configurations importantes (en se fiant aux calculs de LIPSKY and CONNEELY 1977), sont regroupées dans l'Appendice AIII.3 à la fin de ce chapitre.

La séparation entre le sous-espace $(1, n)$ et les sous-espaces $(2, n)$, $(3, n)$ est ici très nette. Nous avons inclus dans ces calculs quelques configurations monoexcitées, qui n'ont pas d'existence physique et qui ne jouent pas de rôle essentiel.

La même classification que pour l'Hélium peut donc être employée.

b/ Etats non autoionisants.

Seul l'état $2p^2\ ^3P^e$ semble exister réellement, mais il n'apparaît que dans l'article de DRAKE (1970). Les autres états de symétrie $^1P^e$, $^{1,3}D^o$ convergeant vers le seuil $n = 2$ de l'Hydrogène ne sont mentionnés dans aucun autre travail (DRAKE 1970 avait signalé qu'il n'était pas parvenu à les trouver). Nos calculs confirment la non-existence de ces états et il est raisonnable de croire que le nombre d'états liés quasi-stables de H^- se limite au plus à 2.

c/ Etats isolés à l'ordre 0.

Le tableau III.7 comporte les résultats obtenus par la méthode de Pluvinage, comparés à

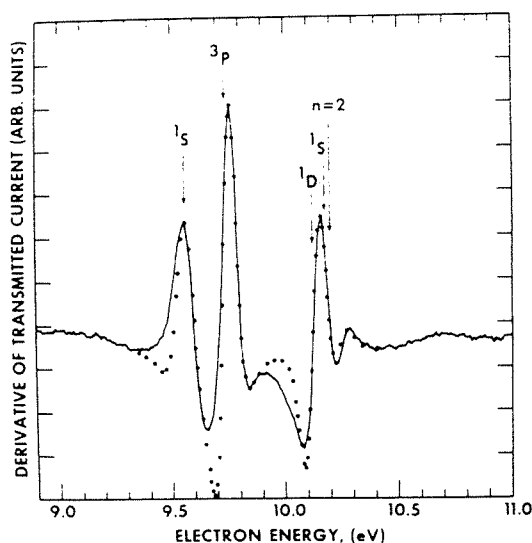


Figure III.2

certain travaux théoriques déjà cités. SANCHE and BURROW (1972) ont déterminé les énergies des premiers états situés sous le seuil d'excitation $n = 2$ de H, en étudiant l'atténuation d'un faisceau monoénergétique d'électrons après transmission à travers une chambre de collision contenant de l'Hydrogène atomique. Les énergies sont évaluées à une précision de ± 0.01 eV. Nous n'avons pas mentionné ce type d'expérience dans le chapitre I, aussi nous reproduisons en Fig III.2 le spectre que SANCHE et BURROW ont obtenu.

Etant données les valeurs des recouvrements pour les états $2s2p^3P^o$ et $2p^2^1D^e$, nous avons effectué un calcul variationnel sur les deux paramètres k et t , puis réajusté les valeurs à l'aide du paramètre d'échelle μ .

L'état $2s2p^3P^o$ se particularise ici. Alors que les autres états rentrent dans les limites de variation de μ déjà précisées (1.0 ± 0.1), l'adjonction du paramètre t dans le calcul détériore cette caractéristique, même si l'énergie s'en trouve améliorée et reste en bon accord avec les autres travaux. Cela peut être relié de la valeur non négligeable des recouvrements avec les configurations $3P^o$ supérieures.

Les états de symétrie $1P^o$ ont également un comportement particulier. Les calculs de LIPSKY and CONNEELY (1977) et ceux de HO (1981) montrent que la configuration prédominante correspondant à la résonance la plus basse est $2s3p$, et non $2s2p$. De plus cette résonance dite de Feschbach mesurée récemment (MacARTHUR et al. 1985) avec une grande précision, a une énergie de $10.1722(6)$ eV (soit -0.12617 u.a.) qui est donc très proche du seuil $n = 2$ à -0.12500 u.a. . Nous n'avons effectivement pas trouvé d'état lié dans le calcul monoconfigurationnel sur $2s2p^1P$, et comme pour He, l'analyse de $2s3p$

$1,3P$ devrait être réalisée par l'intermédiaire d'une interaction de configuration.

Etat	(k; t)	E	μ	$E(\mu)$	Exp	(a)	(b)	(c)
$2s2p^3P^0$	(0.25; 0)	-0.1383	1.007	-0.1383	-0.1421(3)	-0.14190	-0.14255	-0.14218
	(0.2; 0.12)	-0.1419	1.177	-0.1448				
$2p^2\ ^1D^e$	(0.15;0.15)	-0.1252	1.032	-0.1253	-0.1278(3)	-0.12779	-0.12808	-
$3p3d^3D^0$	(0.17; 0)	-0.0592	1.052	-0.0593	-	-0.0598	-	-
$3s3d^3D^e$	(0.17; 0)	-0.0590	1.026	-0.0591	-	-0.0599	-	-
$3p3d^3F^0$	(0.17; 0)	-0.0633	1.135	-0.0643	-	-0.0621	-	-

Exp: SANCHE and BURROW (1972).

(a): LIPSKY and CONNEELY (1977).

(b): BHATIA and TEMKIN (1975).

(c): HO (1977,1981).

Tableau III.7.

Energies (en u.a.) des états doublement excités isolés à l'ordre 0 de H^- .

Le chiffre entre () indique l'erreur expérimentale sur le dernier chiffre.

Les tableaux de l'Appendice AIII.3 nous montrent en revanche que les 3 sous-espaces (1, n), (2, n), (3, n) sont bien séparés pour cette symétrie, permettant en particulier le calcul variationnel sur les configurations (3s3p, 3p3d) $^1P^0$ (cf. § suivant).

Nous avons aussi évalué les énergies de 3 états isolés dans le sous-espace (3, 3), pour des symétries dans lesquelles aucun état doublement excité sous le seuil $n = 2$ n'avait été trouvé par notre méthode. Cela nous conduit à penser que les recouvrements correspondants n'ont pas d'influence dans les calculs. Les résultats sont en bon accord avec ceux de LIPSKY et CONNEELY (1977). Le paramètre d'échelle pour l'état $3p3d^3F^0$ est assez important, bien que son énergie n'en soit pas très modifiée. La valeur $t = 0$ donne la valeur optimale pour ces énergies, conformément à la signification approchée de t.

d/ états dégénérés à l'ordre 0.

En plus du cas précédent, 4 autres sous-espaces semblent se prêter au calcul

variationnel: $(2s^2, 2p^2) {}^1S^e$, $(2s3s, 2p3p) {}^3S^e$, $(3s3p, 3p3d) {}^1P^o$ et $(3p^2, 3d^2) {}^3P^e$, qui sont les mêmes que dans le cas de l'Hélium. Les résonances ${}^1P^o$ ont été déterminées expérimentalement par McGOWAN et al. (1969) dans une expérience d'impact électronique sur l'Hydrogène. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.8 et comparés aux travaux déjà cités.

Etat	(k; t)	E	Exp	(a)	(b)	(c)
$2s^2 {}^1S^e$ $2p^2$	(0.25; 0.12)	- 0.14869	- 0.1487(3) ¹	- 0.14789	- 0.14878	- 0.14877
$2s3s {}^3S^e$ $2p3p$	(0.; 0.13)	- 0.12615	-	- 0.12706	- 0.12715	-
$3s3p {}^1P^o$ $3p3d$	(0.17; 0.)	- 0.0628	- 0.063(1) ²	- 0.06234	-	- 0.06267
$3p^2 {}^3P^e$ $3d^2$	(0.17; 0.)	- 0.0628	-	- 0.06289	-	-

Exp1: SANCHE and BURROW (1972).

Exp2: McGOWAN et al. (1969).

(a): LIPSKY and CONNEELY (1977).

(b): BHATIA and TEMKIN (1975).

(c): HO (1977,1981).

Tableau III.8.

Etats doublement excités de H^- , dégénérés à l'ordre 0.
Le chiffre entre () indique l'erreur sur le dernier chiffre.

Conformément aux autres résultats théoriques disponibles, un seul état est trouvé sous le seuil d'excitation de H^- considéré dans chaque diagonalisation, le second étant fortement repoussé au-dessus de ce seuil. Ce comportement a été pris en compte dans le calcul puisque la minimisation a été réalisée sur de la plus basse valeur propre (et non plus sur le barycentre comme dans le cas de He).

Comme pour l'Hélium, la valeur $q_e = 1/2$ a été choisie pour les états 3S pour satisfaire au développement de Fock. Nous retrouvons le fait que la valeur optimale de k est alors 0.

L'accord obtenu sur l'énergie est de nouveau satisfaisant, notamment pour les états de symétries ${}^1,{}^3S$ les plus basses sous le seuil d'excitation $n=2$ de H.

Ce chapitre nous a permis de mesurer la qualité de notre fonction d'onde dans des situations autres que l'étude de l'état fondamental initialement étudiées par PLUVINAGE, notamment pour les états de moment orbital $L \neq 0$, les états doublement excités et les largeurs d'autoionisation. Il était attendu que dès que l'orthogonalité des fonctions de base n'est plus respectée (autrement dit dès que les orbitales hydrogénoïdes sont abandonnées), les calculs deviennent beaucoup plus compliqués et un calcul monoconfigurationnel n'est plus totalement fiable.

Dans les cas où une orthogonalité est préservée à une bonne approximation, une fonction d'onde de bonne qualité (au sens de la vérification du théorème du viriel) est obtenue, donnant les énergies des états doublement excités de He et H^- avec un accord satisfaisant.

Nous disposons avec cette méthode d'un outil permettant de construire une base d'interaction de configurations corrélées, qui en particulier présente l'avantage par rapport à la base de fonctions de Hylleraas de préserver la notion de configurations électroniques. Les récents calculs de HENRIET et al.(1985, 1987) pour les systèmes moléculaires permettent de penser que l'interaction de configurations est l'étape suivante pour l'amélioration et l'extension de nos résultats à tout le spectre de He et H^- .

Dans ce travail nous avons plutôt choisi de continuer l'exploration des possibilités de la méthode de Pluvinage, en nous intéressant à des systèmes à deux électrons actifs: les ions alcalins négatifs.

APPENDICE III.1A propos des calculs numériques.

Le calcul de l'énergie pour une configuration donnée suivant la formule III.3 entraîne l'évaluation de deux intégrales multiples correspondant au terme GG et à la norme de la fonction.

Si l'état étudié est de symétrie S, nous avons vu que les intégrales comportent 3 variables. L'intégration est effectuée suivant la méthode de Chebyshev proposée par le programme QB01A de la bibliothèque HARWELL, et demande très peu de temps CPU ($\approx 10''$ sur VAX 8600) pour obtenir une précision meilleure que 10^{-3} u.a. .

Si l'on s'intéresse aux états de moment orbital $L > 0$, les intégrales sont à cinq dimensions et sont évaluées par le programme d'intégration multiple D01FCF de la bibliothèque NAG, qui comporte un test de précision. Le calcul d'une intégrale demande alors plusieurs minutes si la précision demandée est de l'ordre de 10^{-3} u.a. . Des résultats tout à fait équivalents sont obtenus en employant la méthode de Gauss (pas de test de précision) incluse aussi dans QB01A avec 12 points de Gauss par intégrale individuelle de l'intégrale multiple totale. La méthode de Gauss se révèle fiable puisque les fonctions de notre problème sont assez régulières. Cela était déjà apparu dans les travaux de HENRIET (1982) pour les fonctions moléculaires.

La détermination des paramètres variationnels se fait par évaluations successives de l'énergie quand les paramètres varient indépendamment. On constate que les variations de l'énergie sont lentes et douces, et un seul minimum est observé pour chaque énergie. L'obtention d'une valeur minimisée nécessite typiquement 5 essais successifs.

APPENDICE III.2

Recouvrements entre les configurations de He.

Les recouvrements entre les configurations de He formées à l'aide de la méthode de Pluvilage sont reportés dans les tableaux ci - dessous. Pour le couple de configurations (Ψ_i, Ψ_j) , le recouvrement est défini par:

$$R_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle / \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle^{1/2} \langle \Psi_j | \Psi_j \rangle^{1/2} .$$

La diagonale de chaque tableau ne comporte que des termes égaux à 1 (= normes).

Les termes non diagonaux, pour un moment angulaire L donné, correspondent à la multiplicité $2S + 1 = 1$ ou 3, comme indiqué pour chaque cas.

Les recouvrements pour les termes suivants sont reportés: $1,3S^e$, $1,3P^e$, $1,3P^o$, $1,3D^e$, $1,3D^o$. Le signe "*" se rapporte aux configurations inexistantes (ex: $2p^2 1P^e$).

	1s3d	2p2p	2s3d	2p3p	2s4d	2p4p	3s3d	3p3p	3d3d	3s4d	3p4p	3d4d
1s3d	1.00	-0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2p2p	*	1.00	0.33	-0.38	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2s3d	-0.04	*	1.00	-0.46	-0.41	0.11	-0.27	0.26	0.13	0.07	0.05	0.04
2p3p	0.00	*	-0.31	1.00	0.21	-0.43	0.35	-0.28	-0.32	-0.04	0.06	0.13
2s4d	0.00	*	-0.43	0.21	1.00	-0.34	0.05	-0.12	-0.05	-0.14	0.16	0.09
2p4p	0.00	*	0.12	-0.44	-0.35	1.00	-0.13	0.11	0.09	0.06	-0.13	-0.21
3s3d	-0.01	*	-0.15	-0.21	0.01	0.10	1.00	-0.73	-0.24			
3p3p	*	*	*	*	*	*	*	1.00	0.46			
3d3d	*	*	*	*	*	*	*	*	1.00			
3s4d	0.00	*	0.08	-0.06	-0.16	0.08		*	1.00	1.00	-0.64	-0.24
3p4p	0.00	*	0.08	0.08	0.20	-0.15		*	*	-0.51	1.00	0.49
3d4d	0.00	*	-0.05	0.16	0.10	0.25		*	*	-0.18	0.48	1.00

Tableau AIII.1c

Recouvrements pour les configurations $1,3D^e$.

$$3D^e \setminus 1D^e$$

	1s2p	1s3p	1s4p	2s2p	2s3p	2p3s	2p3d	2s4p	2p4s	2p4d	3s3p	3p3d	3s4p	3p4s	3p4d
1s2p	1.00	-0.31	0.00	-0.13	0.00	0.01	-0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1s3p	-0.32	1.00	-0.45	0.04	-0.03	-0.09		0.00	0.00	0.00	0.02		0.00	-0.09	
1s4p	0.00	-0.45	1.00					-0.03	-0.04	0.10	0.00	0.00			
2s2p	0.04	-0.03		1.00	-0.32	-0.27					0.06	0.13	1.00	-0.32	-0.27
2s3p	0.02	-0.04		-0.14	1.00	0.38					-0.30	-0.26			
2p3s	-0.03	-0.09		-0.25	-0.34	1.00					-0.21	-0.35			
2p3d															
2s4p	0.00	0.00	-0.03					1.00	0.44						
2p4s	0.00	0.00	0.04					-0.22	1.00						
2p4d	0.00	0.00													
3s3p	0.00	0.02	0.00	0.03	-0.03	-0.15					1.00	0.68			
3p3d												1.00			
3s4p	0.00	0.00													
3p4s	0.00	0.08													
3p4d	0.00	0.00													

Tableau AIII.1a

Recouvrements pour les configurations $1,3p^0$ $1p^0 \setminus 3p^0$

	2p2p	2p3p	2p4p	3p3p	3d3d	3p4p	3d4d
2p2p	1.00	*	*	*	*	*	*
2p3p		1.00	0.00	*	*	0.00	0.00
2p4p			1.00	*	*	0.00	0.00
3p3p	0.05	0.00	0.00	1.00	*	*	*
3d3d	0.19	0.00	0.00	0.66	1.00	*	*
3p4p	0.00	0.00	0.00			1.00	0.00
3d4d	0.00	0.00	0.00			0.00	1.00

	2p3d	2p4d	3p3d	3p4d	3d4d
2p3d	1.00	-0.58	-0.29	0.05	0.05
2p4d	-0.63	1.00	0.15	-0.15	-0.22
3p3d	-0.02	-0.06	1.00	-0.46	-0.41
3p4d	0.07	-0.18	-0.20	1.00	0.40
3d4d	-0.07	0.23	-0.36	-0.27	1.00

Tableau AIII.1e

Recouvrements pour les configurations $1,3D^0$ $3D^0 \setminus 1D^0$

Tableau AIII.1b

recouvrements pour les configurations $1,3p^e$ $3p^e \setminus 1p^e$

	1s1s	1s2s	1s3s	1s4s	1s5s	1s6s	2s2s	2p2p	2s3s	2p3p	2s4s	2p4p	2s5s	2p5p	3s3s	3p3p	3d3d	3s4s	3p4p	3d4d
1s1s	1.00	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
1s2s	-0.16	1.00	-0.32	0.00	0.00	0.00	*	*	0.02	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	*	*	*	0.00	0.01	0.00
1s3s	-0.01	-0.31	1.00	-0.45	0.04	0.00	*	*	-0.03	-0.15	0.01	0.07	0.00	0.00	*	*	*	0.00	0.01	0.00
1s4s	0.00	0.00	-0.45	1.00	-0.54	0.03	*	*	0.01	0.05	-0.02	-0.12	0.00	0.06	*	*	*	0.00	0.00	0.00
1s5s	0.00	0.00	0.00	-0.54	1.00	-0.91	*	*	0.00	0.00					*	*	*	0.00	0.00	0.00
1s6s	0.00	0.00	0.00	0.03	-0.91	1.00	*	*	0.00	0.00					*	*	*	0.00	0.00	0.00
2s2s	0.00	-0.08	0.01	0.00	0.00	0.00	1.00	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
2p2p	0.06	-0.22	0.04	0.00	0.00	0.00	0.58	1.00	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
2s3s	0.00	0.00	-0.03	0.00	0.00	0.00	-0.37	-0.18	1.00	-0.58	-0.44	-0.27	0.03	0.02	*	*	*	0.09	0.15	0.11
2p3p	0.00	0.05	-0.14	0.00	0.00	0.00	-0.31	-0.38	0.61	1.00	-0.22	-0.44	0.01	0.03	0.00	0.05	-0.14	0.06	0.10	0.23
2s4s	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.42	-0.20	1.00	0.52	-0.52	-0.26	0.00	0.00	0.01	-0.26	-0.26	-0.16
2p4p	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.25	-0.42	0.52	1.00	-0.23	-0.52	0.00	0.00	0.07	-0.13	-0.18	-0.35
2s5s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00					1.00	0.44	0.00	0.00	0.00	0.06	0.20	0.06
2p5p	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00					0.32	1.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.07	0.14
3s3s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.03	-0.27	-0.19	0.08	0.06	0.00	0.00	1.00	*	*	*	*	*
3p3p	0.00	-0.03	-0.03	0.01	0.00	0.00	0.11	0.06	-0.36	-0.30	0.11	0.09	0.00	0.00	0.82	1.00	*	*	*	*
3d3d	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	?	-0.20	-0.45	0.05	0.13	0.00	0.00	0.30	0.62	1.00	*	*	*
3s4s	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.04	-0.13	-0.10	0.04	0.00	-0.51	-0.39	-0.12	1.00	0.82	0.32
3p4p	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.11	0.07	-0.22	-0.15	0.08	0.05	-0.49	-0.53	-0.27	0.84	1.00	0.63
3d4d	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.18	-0.14	-0.31	0.04	0.10	-0.26	-0.46	-0.52	0.36	0.67	1.00

Tableau AIII.1d

Recouvrements pour les configurations $1,3Se$. $1Se \setminus 3Se$

APPENDICE III.3Recouvrements entre les configurations de H^- .

Les recouvrements sont définis de la même façon que pour l'Hélium. Seules certaines symétries sont examinées ici, correspondant aux états calculés dans notre travail. La disposition des tableaux est identique à celle de l'Appendice III.1. Le signe "*" se rapporte aux configurations inexistantes.

	1s1s	1s2s	2s2s	2p2p	2s3s	2p3p	3s3s	3p3p	3d3d	3s4s	3p4p	3d4d
1s1s	1.00	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
1s2s	-0.05	1.00	*	*	0.03	0.11	*	*	*	0.00	0.00	0.00
2s2s	0.01	-0.12	1.00	*	*	*	*	*	*	*	*	*
2p2p	0.07	-0.26	0.78	1.00	*	*	*	*	*	*	*	*
2s3s	0.00	0.02	-0.49	-0.33	1.00	0.73	*	*	*	0.24	0.33	
2p3p	0.00	0.08	-0.45	-0.48	0.76	1.00	*	*	*	0.18	0.25	
3s3s	0.00	0.00	0.18	0.12	-0.36	-0.30	1.00	*	*	*	*	*
3p3p	0.00	0.02	0.25	0.19	-0.48	-0.41	0.94	1.00	*	*	*	*
3d3d	0.00	-0.01	0.21	0.31	-0.36	-0.55	0.47	0.73	1.00	*	*	*
3s4s	0.00	0.00								1.00	0.87	
3p4p	0.00	0.00									1.00	
3d4d	0.00	0.00										1.00

Tableau AIII.2a.Configurations $1,3S^e$. $1S^e \setminus 3S^e$

	1s2p	2s2p	2s3p	2p3s	2p3d	3s3p	3p3d
1s2p	1.00						
2s2p	0.06	1.00	-0.39	-0.36		0.18	
2s3p		-0.13	1.00				
2p3s		-0.27		1.00	-0.29		
2p3d					1.00		
3s3p	-0.00	0.08	-0.04			1.00	
3p3d							1.00

Tableau AIII.2b.

Configurations $1,3p^0$. $1p^0 \setminus 3p^0$

	2p2p	2p3p	3p3p	3d3d
2p2p	1.00	*	*	*
2p3p		1.00	*	*
3p3p	0.10		1.00	*
3d3d	0.24		0.81	1.00

Tableau AIII.2c

Configurations $3p^e$.

	1s3d	2p2p	3s3d	3p3p	3d3d
1s3d	1.00	*	*	*	*
2p2p		1.00	*	*	*
3s3d		-0.14	1.00	*	*
3p3p		0.11	-0.85	1.00	*
3d3d		0.18	-0.44	0.60	1.00

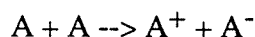
Tableau AIII.2d.

Configurations $1D^e$.

CHAPITRE IV

Application de la méthode de Pluvinage aux ions alcalins négatifs.

L'importance des ions négatifs dans différents domaines de la Physique est reconnue depuis longtemps. Un exemple marquant est le plus simple d'entre eux, l'ion Hydrogène négatif H^- , dont l'influence prédominante dans l'opacité de l'atmosphère solaire a été établie par WILDT (1939). Les ions négatifs (H^- , Li^- , ...) constituent également une alternative intéressante pour le chauffage par pénétration de jets ioniques dans les plasmas par confinement magnétique (BACALL 1982). Les ions alcalins négatifs sont observés en particulier comme des résonances dans les collisions électron - atome alcalin neutre (EYB 1976). Actuellement, un autre domaine d'intérêt important est l'étude des sections efficaces de collision gaz rares - ions alcalins négatifs (SCOTT et al. 1985), qui révèlent entre autres la grande stabilité de ces ions au cours de ces collisions. Il existe aussi plusieurs travaux concernant la production de paires d'ions d'atomes alcalins entre eux, du type:



dans lesquelles l'ion négatif est laissé dans son état fondamental ou bien dans un état excité. CHERET et BARBIER (1984) et BARBIER et al. (1986) ont été les premiers à observer ce phénomène pour la collision : $Rb + Rb \rightarrow Rb^+ + Rb^-$, et qui ont motivé les recherches avec les atomes alcalins plus légers (CIOCCA et al.(1986), WANG et al.(1987)).

Bien que ces ions possèdent deux électrons externes, leur comportement est totalement différent de celui de l'Hélium et de sa série isoélectronique (MASSEY 1950). En effet, l'interaction qui permet à l'électron supplémentaire de se lier à l'atome neutre n'est

certainement pas purement coulombienne; il ne peut être attiré que par une éventuelle inhomogénéité suffisante dans la distribution de charge spatiale de l'atome neutre. Cela peut être illustré à l'aide d'une modélisation simple de l'ion H^- . Considérons le noyau de charge $+e$ entouré d'un nuage de charge sphérique (de charge totale $-e$) due à l'électron atomique. A la distance r du noyau, une fraction α de la charge du nuage est contenue dans la sphère de rayon r ; le potentiel créé à la distance r est alors $e(1-\alpha)/r$. Le reste de la charge de l'électron atomique, soit $-e(1-\alpha)$ engendrerait un potentiel $-e(1-\alpha)/r$ si il était concentré en r . En fait, ce reste est réparti de r à l'infini, et donc ne donne naissance au point r qu'au potentiel : $-\beta e(1-\alpha)/r$. L'énergie potentielle de l'électron supplémentaire placé à la distance r sera donc : $-e(1-\beta)(1-\alpha)/r$. La force agissant sur cet électron externe est donc attractive. Mais puisque $(1-\beta)(1-\alpha)$ tend vers 0 quand r tend vers l'infini, l'interaction effective sur l'électron va tendre vers 0 plus vite que dans le cas coulombien. Un ion négatif n'aura donc qu'un nombre fini d'états stationnaires, à cause de la portée finie du potentiel effectif présent (cette conclusion avait déjà été évoquée dans le dernier paragraphe du chapitre III). Cette vision classique simple va dans le sens du modèle de fonction d'onde en couche ouverte proposé par CHANDRASEKHAR (1944) pour H^- , puisque un électron atomique et un électron périphérique peuvent être identifiés.

Après avoir rappelé un certain nombre de travaux expérimentaux et théoriques concernant les ions Li^- , Na^- , K^- dans leur état fondamental, nous appliquerons la méthode de Pluvinage à la description de ce même état. Cette étude sera ensuite étendue aux états doublement excités de ces ions.

1. MESURES ET CALCULS DE L'AFFINITE ELECTRONIQUE DES IONS ALCALINS NEGATIFS.

La grandeur principale qui caractérise un ion négatif A^- est son affinité électronique, qui est l'énergie de liaison de l'électron supplémentaire lié à l'atome neutre A :

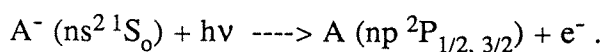
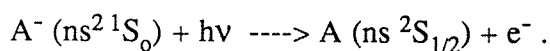
$$EA = E(A) - E(A^-) \quad (IV.1)$$

où l'origine des énergies dans cette expression est choisie au seuil de double ionisation de A^- , c'est-à-dire au seuil d'ionisation de A . L'ion A^- ne sera stable que si cette grandeur est positive.

Les "meilleures" valeurs expérimentales (selon HOTOP et LINEBERGER 1975) de

l'affinité électronique sont fournies par l'expérience de photodétachement de PATTERSON et al. (1974) (ou KASDAN et LINEBERGER 1974). Le procédé utilisé est le croisement d'un faisceau laser avec un jet d'ions négatifs, et le spectre en énergie des électrons éjectés est analysé pour en déduire EA. Un spectre typique de photoélectrons est reproduit en figure IV.1, se rapportant à un ion alcalin plus lourd que ceux que nous avons cité : Cs^- .

Les transitions observées sont:



Les pics sur la figure IV.1 sont identifiés par l'état final de l'alcalin neutre. Notons que pour Cs^- , les pics de structure fine sont résolus, ce qui n'est pas le cas pour les ions plus légers.

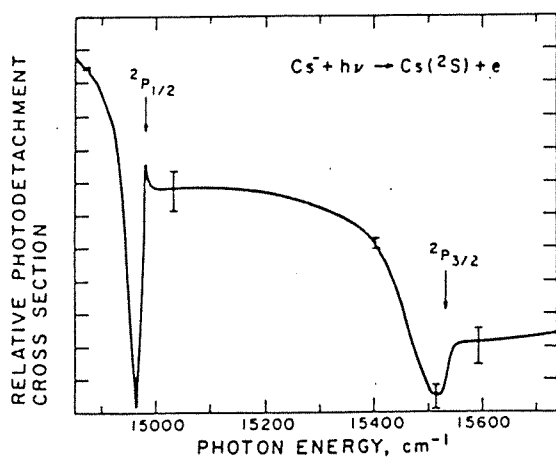


Figure IV.1: Spectre en énergie de photoélectrons éjectés de Cs^- , après absorption d'un photon de 4880 Å (soit 2.540 eV). KASDAN et LINEBERGER (1974).

L'affinité électronique est obtenue après application de la conservation de l'énergie et de l'impulsion:

$$\text{EA} = h\nu - \Omega - (m_e / M_{\text{ion}}) W + E_{\text{cp}} .$$

où $h\nu$ est l'énergie du photon incident (2.540 eV),

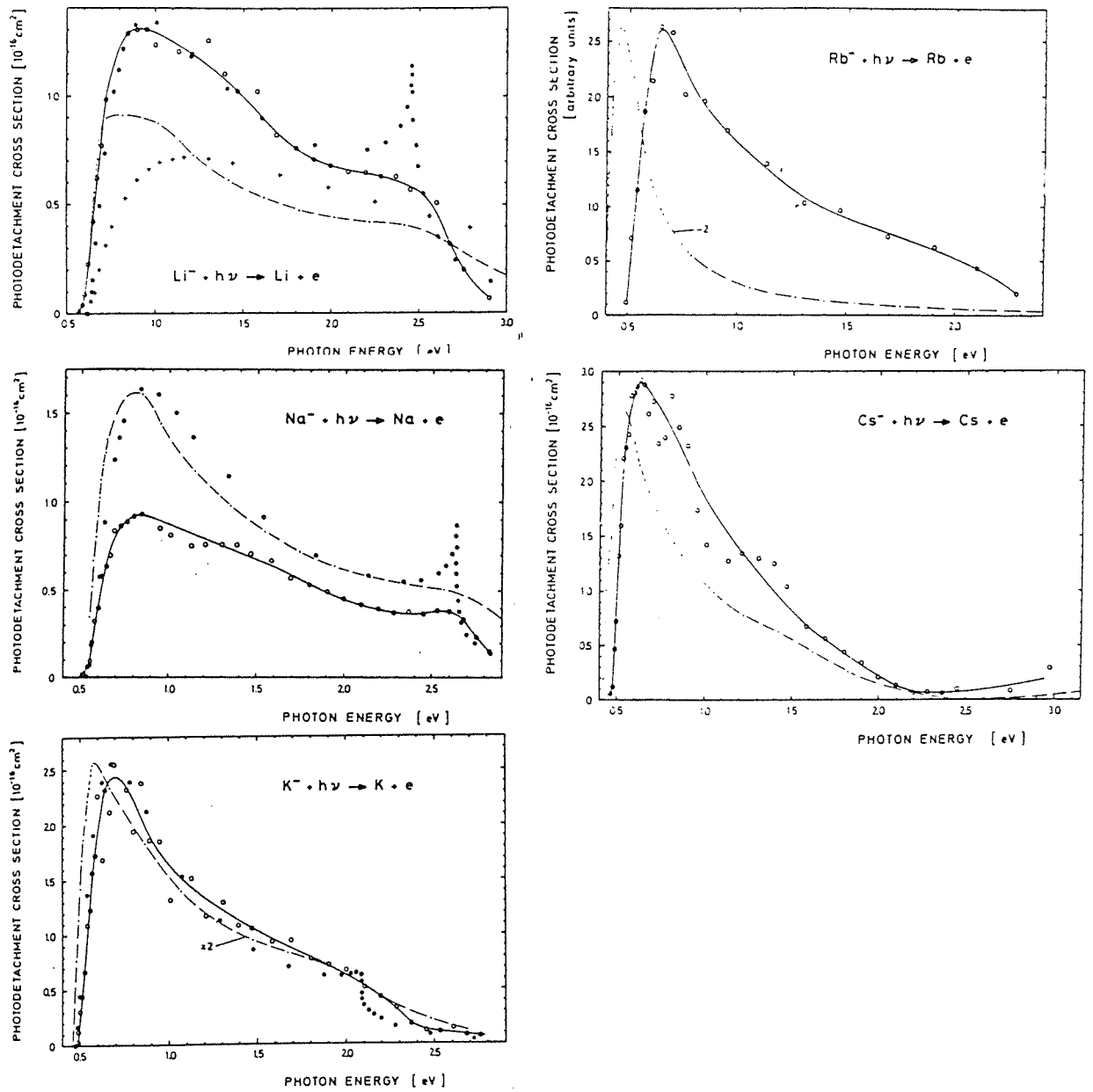


Figure IV.2:
 Section efficaces de photodétachement des ions alcalins négatifs.
 o-o-o : points expérimentaux de KAISER et al.(1974).

Ω est l'énergie du photoélectron (dans le labo),

W est l'énergie cinétique de l'ion,

E_{cp} est une correction cinématique dépendant de l'expérience.

Une autre détermination possible de l'affinité électronique est obtenue en étudiant le seuil de photodétachement observé dans la section efficace de ce processus. Les résultats expérimentaux obtenus par KAISER et al. (1974) sont reproduits dans la figure IV.2.

L'affinité électronique est déduite en extrapolant linéairement la courbe de la section efficace jusqu'à l'intersection avec l'axe des énergies. Cette évaluation a une résolution moins précise notamment pour les ions légers à cause de la courbure de la section efficace aux très basses énergies. PATTERSON et al. (1974) ont utilisé cette technique pour trouver l'affinité de K^- , afin d'étalonner ensuite leur spectre en énergie de photoélectrons. Les affinités électroniques obtenues par ces deux méthodes sont reportées dans la tableau IV.1 pour les 5 premiers ions alcalins négatifs.

Les calculs théoriques précis se rapportant aux affinités des atomes alcalins ont précédé les expériences (il n'existait en 1966 qu'une seule détermination expérimentale, celle de YA'AKOBI 1966 pour Li.).

Référence	Li	Na	K	Rb	Cs
Kasdan et Lineberger(1974)	0.620(7)	0.548(3)	0.5012(5) ^a	0.486(3)	0.470(3)
Kaiser et al. (1974)	0.611(20)	0.539(20)	0.497(20)	0.490(20)	0.470(20)
Weiss (1968)	0.616	0.539	0.472	0.42 ^b	0.39 ^b
Schwartz (1971): non local	0.62	0.54	0.51	0.48	-
" " local	0.70	0.54	0.48	0.42	-
Stewart et al.(1974)	0.594	0.526	-	-	-
Norcross (1974)	0.614	0.538	0.498	0.490	0.470
Lin (1983b)	0.585	-	-	-	-

(a): PATTERSON et al.(1974).

(b): valeurs extrapolées.

Tableau IV.1

Affinités électroniques des atomes alcalins (en eV).
Principaux résultats théoriques et expérimentaux.

Le cas de H^- est tout à fait à part puisque PEKERIS (1962) a réalisé un calcul variationnel à l'aide d'une fonction d'onde comportant 444 termes, donnant l'énergie de son état fondamental à 10^{-10} u.a. près. Comme pour l'Hélium, c'est cette valeur qui tient lieu de référence à la place de la valeur expérimentale beaucoup moins précise.

L'étude similaire des ions alcalins négatifs est évidemment plus délicate à cause de la présence du plus grand nombre d'électrons formant le cœur électronique vu par les deux électrons externes. Quatre types d'approches peuvent être distinguées dans la littérature:

a/ WEISS (1968) a employé une méthode de superposition de configurations en partant des hypothèses suivantes: tout d'abord l'énergie totale est supposée correctement représentée par la formule d'énergie de corrélation de paires:

$$E = E_0 + \sum_{ij} \epsilon_{ij} ,$$

où E_0 est l'énergie totale Hartree-Fock, et ϵ_{ij} l'énergie associée à la paire (i, j).

Ensuite le cœur et les électrons de valence sont supposés occuper une région différente de l'espace, de telle manière que le comportement de ces derniers (ex: ionisation, excitation) n'affecte que très peu les électrons du cœur.

L'énergie de l'atome alcalin à N électrons (couche externe: ns) et de l'ion négatif à N+ 1 électrons (couche externe: ns²) est alors exprimée:

$$E(N) = E_0(N) + \epsilon(\text{ns-cœur}) + \epsilon(\text{cœur})$$

$$E(N+1) = E_0(N+1) + \epsilon(\text{ns}^2) + \epsilon(\text{ns}^2\text{-cœur}) + \epsilon(\text{cœur})$$

La fonction d'onde totale est écrite sous la forme d'une superposition de configurations Hartree-Fock ϕ :

$$\Psi = c_0 \phi_0 + \sum_{a,i} c_a^i \phi_a^i + \sum_{a,i} \sum_{b,j} c_{ab}^{ij} \phi_{ab}^{ij} .$$

avec ϕ_0 : orbitale Hartree-Fock,

ϕ_a^i indique que l'orbitale occupée "a" est remplacée par l'orbitale virtuelle "i".

Un calcul variationnel donne $E(N)$ et $E(N + 1)$, et l'affinité électronique est obtenue par $EA = E(N) - E(N + 1)$. L'avantage ici est que les deux énergies sont évaluées avec la même erreur.

Les trois méthodes suivantes utilisent un potentiel modèle, - c'est-à-dire un potentiel empirique représentant le cœur électronique vu par les deux électrons externes - et l'ion est ainsi traité comme un système à deux électrons.

b/ SCWARTZ (1971) a employé 2 types de potentiels:

- un potentiel non local de la forme:

$$W(r) = -1/r + \sum_l [A_l \exp(-\alpha_l r) |l \gg 1|]$$

dans lequel les paramètres A_l et α_l sont ajustés sur le spectre expérimental de l'atome alcalin. $|l \gg 1|$ projette sur le sous-espace de moment l .

- un potentiel local (sphérique):

$$W(r) = -1/r + A_0 \exp(-\alpha_0 r)$$

SCHWARTZ a ainsi évalué l'importance de la contribution non-locale, qu'il trouve non négligeable (voir tableau IV.1). Dans ce calcul, la fonction d'onde totale est décrite par une interaction de configuration sur une base de produits d'orbitales de Slater et d'harmoniques sphériques.

STEWART et al. ont repris la même étude en utilisant des potentiels plus élaborés. Ils ont tenu compte notamment du terme diélectrique introduit pour la première fois par CHISHOLM and ÖPICK (1964), décrivant la déformation du cœur dû à la présence de l'un des électrons, vue par l'autre électron (ce terme découle du fait que l'on ne doit pas ajouter les potentiels électriques, mais les champs électriques eux-mêmes):

$$\begin{aligned} V_{\text{diel}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = & - (\alpha_d / r_1^2 r_2^2) \cdot P_1(\cos\theta_{12}) W_3(r_1 / r_c) W_3(r_2 / r_c) \\ & - (\alpha'_q / r_1^3 r_2^3) \cdot P_2(\cos\theta_{12}) W_4(r_1 / r_c) W_4(r_2 / r_c) \end{aligned} \quad (\text{IV.2})$$

$$W_n(r) = 1 - \exp(-\alpha r^n) \quad \text{fonction de coupure.} \quad (\text{IV.3})$$

Dans l'expression IV.2, $P_l(\cos\theta_{12})$ sont les polynômes de Legendre, α_d est la polarisabilité dipolaire du cœur, et r_c (rayon de coupure) et α'_q (polarisation quadrupolaire du cœur) sont déterminés par le potentiel à un électron $V(r)$ décrivant le spectre de l'atome alcalin. STEWART et al. (1974) ont choisi $V(r)$ afin de tenir compte au mieux des effets de polarisation du cœur:

$$V(r) = -Z/r + 2 \int |\psi_c(r')|^2 / |\vec{r}-\vec{r}'| dr' - (\alpha_d/2 r^4)W_6(r/r_c) - (\alpha'_q/2 r^6)W_8(r/r_c) \\ + A \exp(-r/r_c) + Br \exp(-r/r_c) \quad (IV.4)$$

(A, B paramètres ajustables)

$\psi_c(r)$ est l'orbitale Hartree-Fock de l'état fondamental.

La fonction d'onde totale est déterminée variationnellement de la même manière que celle de SCHWARTZ.

c/ La théorie des collisions peut également être appliquée à la description des ions alcalins négatifs . NORCROSS (1974) a employé le formalisme "close-coupling", dans lequel l'ion négatif est de nouveau assimilé à un système à deux électrons externes dans le champ d'un cœur polarisable. La fonction d'onde totale est développée en ondes partielles du type:

$$\Phi_\gamma (LSM_L M_S | X_1 X_2) = \sum_{\gamma'} c_{\gamma,\gamma'} \psi_a(X_1) \phi_{\gamma,\gamma'}(X_2)$$

où ψ_a est une fonction d'onde de l'électron de valence de l'atome neutre

$c_{\gamma,\gamma'}$ contient les facteurs de couplage angulaires.

Rappelons les étapes essentielles du calcul: la partie radiale P_a de ψ_a vérifie l'équation:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) + \epsilon_a \right] P_a(r) = 0 \quad (IV.5)$$

avec $a = nl$ et ϵ_a = énergie d'ionisation de l'atome neutre. Reporté dans l'équation de Schrödinger, le développement ci-dessus redonne le système infini d'équations intégral-différentielles couplées:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l'(l'+1)}{r^2} + V(r) + ka^2 \right] F_{\gamma\gamma'}(r) = \sum_{\gamma''} [V_{\gamma\gamma''}(r) + W_{\gamma\gamma''}(r)] F_{\gamma''\gamma'}(r) \quad (IV.6)$$

La partie radiale $F_{\gamma\gamma'}(r)$ de $\phi_{\gamma\gamma'}$ est la fonction d'onde radiale de l'électron diffusé dans la voie $\gamma' = a'l'$, étant entré dans la voie $\gamma = al$. Si toutes les voies sont fermées ($k_a^2 < 0$)

alors les fonctions $F_{\gamma\gamma}(r)$ sont bornées et le système se transforme en un problème aux valeurs propres.

NORCROSS a choisi un potentiel modèle de la forme :

$$V(r) = V_{TF}(r) + V_{pol}(r)$$

qui comprend respectivement le potentiel statistique de Thomas-Fermi $V_{TF}(r)$, et un potentiel effectif de polarisation $V_{pol}(r)$ construit de la même manière que précédemment:

$$V_{pol}(r) = -(\alpha_d / r^4)W_6(r/r_c) - (\alpha_q / r^6)W_{10}(r/r_c) \quad (IV.7)$$

ainsi qu'un terme diélectrique à deux corps identique à celui employé par STEWART et al..

Les résultats de ces trois premières méthodes (tableau IV.1) sont en bon accord entre eux, et également avec l'expérience.

NORCROSS a apporté une attention particulière à l'influence du terme diélectrique, révélant qu'il était plus important de le prendre en compte plutôt que d'augmenter le nombre de configurations dans les calculs. Cependant cette correction demeure une perturbation relativement à l'énergie totale, et augmente avec la masse de l'ion considéré. Ainsi les bons résultats obtenus par WEISS sont interprétés par NORCROSS comme fortuits.

c/ Signalons enfin le travail de LIN (1983b) utilisant l'approche des coordonnées hypersphériques (cf. chap I). Un potentiel modèle est également introduit, de la même forme que celui employé par STEWART et al.(1974) et prenant aussi en compte la contribution diélectrique. Le problème est ensuite résolu dans le cadre de l'approximation adiabatique déjà évoquée. La valeur de l'affinité obtenue pour Li^- semble moins précise que par les autres méthodes.

Précisons que le choix de la fonction de coupure, ajoutée pour éviter la divergence des termes de polarisation à l'origine, est quelque peu arbitraire. NORCROSS a testé leur influence en choisissant plusieurs valeurs de m pour W_m , sans que les résultats en soient affectés de manière significative.

Les deux types de potentiels modèles utilisés d'une part par SCHWARTZ (1971) et d'autre part par STEWART et al.(1974) sont représentatifs de deux volontés distinctes: soit la description globale des ces effets par un potentiel de type champ moyen très simple, soit la prise en compte soignée des effets de polarisation de cœur. Les avantages et inconvénients de ces méthodes ont été étudiés en particulier par HENRIET (1982).

II. INTRODUCTION D'UN POTENTIEL MODELE DANS LA METHODE DE PLUVINAGE.

L'extension naturelle de la méthode de Pluvinage consiste à décrire les ions alcalins négatifs comme des systèmes à deux électrons dans le champ d'un cœur fermé. La modélisation du cœur retenue est réalisée à l'aide du potentiel proposé par KLAPISCH (1969), et repris par HENRIET et al.(1984) pour la description des ions moléculaires alcalins et des dimères alcalins. Il s'agit d'un potentiel sphérique à trois paramètres:

$$V(r) = - [1 + (Z-1) \exp(-\alpha_1 r) + r \alpha_2 \exp(-\alpha_3 r)] / r \quad (\text{IV.8})$$

- Les paramètres α_i sont ajustés afin de minimiser l'écart quadratique moyen entre l'énergie issue du problème aux valeurs propres monoélectronique et l'énergie expérimentale de l'atome alcalin.

- Les orbitales radiales monoélectroniques sont développées sur une base de fonctions d'onde de Slater de la forme :

$$\sigma_k(r) = r^l (r^k e^{-\alpha r}),$$

où l est le moment orbital de l'électron. L'allure de ces orbitales monoélectroniques reproduite en Annexe IV, montre leur ressemblance avec les fonctions radiales hydrogénoïdes, en particulier en ce qui concerne le nombre correct de nœuds (voir ci-dessous).

- Le problème de l'échange entre les électrons de valence et les électrons du cœur est résolu ici en donnant au potentiel une forme attractive à courte distance possédant des niveaux profondément liés jouant le rôle d'orbitales virtuelles de cœur; les orbitales de valence calculées leur sont donc automatiquement orthogonales. Par exemple, dans le choix de potentiel fait ici, les orbitales virtuelles $1s$ et $2s$ pour le sodium correspondent respectivement à des énergies de ≈ -27.5 u.a. et -2.7 u.a. (à comparer avec -0.1888 u.a. pour l'état fondamental $3s$) (HENRIET 1982).

Dans l'expression du potentiel, les 3 paramètres traduisent globalement l'effet d'écran du cœur, sans que les paramètres aient une signification individuelle précise. L'analyse détaillée de ce potentiel a été effectuée par HENRIET (1982). En particulier ce potentiel n'a pas la forme asymptotique correcte déterminée par BOTTCHE et DALGARNO (1974) en r^{-4} traduisant les effets à longue portée de la polarisation.

En outre nous prendrons également en compte le terme diélectrique sous la même forme que celles employées par les autres auteurs:

$$V_{\text{diel}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = - (\alpha_d / r_1^2 r_2^2) \cdot P_1(\cos\theta_{12}) W_m(r_1 / r_c) W_m(r_2 / r_c) \quad (\text{IV.9})$$

$W_m(r) = 1 - \exp(-x^m)$ fonction de coupure.

où seule est conservée la contribution "dipolaire" (NORCROSS a effectivement trouvé que la contribution "quadrupolaire" était très faible). La détermination de r_c , discutée par HENRIET (1982), est liée aux sections efficaces de photoionisation de l'atome alcalin.

Nous avons reporté dans le tableau IV.2 les valeurs des paramètres utilisés dans ce travail pour les atomes alcalins Li, Na, K. Le tableau IV.3 donne les énergies des états stationnaires des atomes alcalins obtenues par le potentiel de KLAPISCH, comparées aux valeurs expérimentales de MOORE (1958).

Atome Alcalin	α_1	α_2	α_3	α	r_c
Li	7.9	10.31	3.898	0.1923	1.0
Na	7.902	23.51	2.688	0.9448	2.35
K	3.474	10.59	17.25	5.324	3.4

Tableau IV.2
Valeur des paramètres utilisés dans les calculs (u.a.).
HENRIET (1982).

Li		Na		K				
Calcul	Expérience	Calcul	Expérience	Calcul	Expérience			
2s	-0.198127	-0.19814	3s	-0.188831	-0.188858	4s	-0.159522	-0.159516
2p	-0.130212	-0.13023	3p	-0.111514	-0.111548	4p	-0.099949	-0.100358
3s	-0.074303	-0.07418	4s	-0.071666	-0.071579	5s	-0.063920	-0.063711
3p	-0.057305	-0.05723	3d	-0.055977	-0.055937	3d	-0.061215	-0.061394
3d	-0.055571	-0.05560	4p	-0.051018	-0.050935	5p	-0.047061	-0.046911
4s	-0.038675	-0.03861	5s	-0.037615	-0.037585	4d	-0.034827	-0.034684
4p	-0.032015	-0.03197	4d	-0.031498	-0.031442			

Tableau IV.3

Comparaison des énergies de l'atome alcalin données par le potentiel de Klapisch avec l'expérience (u.a.). HENRIET (1982).

L'équation de Schrödinger pour l'ion alcalin négatif s'écrit sous la forme:

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2 \right) + V(\vec{r}_1) + V(\vec{r}_2) + V_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{IV.10})$$

avec $V_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 1/r_{12} + V_{\text{diel}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$.

D'après NORCROSS (1974), la contribution diélectrique $V_{\text{diel}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est considérée dans le calcul comme une perturbation.

La fonction d'onde totale est prise sous la forme d'un produit: $\Psi = \phi \Omega$, où Ω est le terme de corrélation décrit dans le chapitre III. La partie orbitale est formée d'un produit correctement antisymétrisé d'orbitales monoélectroniques du potentiel de Klapisch, avec les termes de couplage angulaires adéquats (cf. chapitre III).

Application: calculs des affinités électroniques.

Nous avons réalisé un calcul variationnel monoconfigurationnel sur les états fondamentaux ($ns^2 1S^e$) des 3 premiers ions alcalins négatifs Li^- , Na^- , K^- , avec et sans le terme diélectrique. Les énergies relativement au seuil de double ionisation (en u.a.) ainsi que les affinités électroniques (en eV, par différence entre notre énergie et celle de l'atome alcalin donnée par le potentiel modèle) sont récapitulées dans le tableau IV.4. Nous avons rappelé à titre de comparaison les résultats similaires pour H^- . Nous pouvons faire les observations suivantes:

- Conformément aux calculs de NORCROSS (1974), la contribution du terme diélectrique croît avec la masse de l'ion et nous la trouvons du même ordre de grandeur que ses calculs (≈ 0.03 eV pour K^-). En essayant successivement les différentes fonctions de coupure W_8 (CHISHOLM et ÖPICK 1964), W_6 (NORCROSS 1974), W_3 (LIN 1983b), nos résultats ne varient que de quelques 10^{-4} eV.

- L'accord avec les valeurs expérimentales est correctement réalisé et s'améliore avec la masse de l'ion. Signalons que le calcul de l'affinité électronique est en principe délicat puisqu'elle résulte de la différence de deux quantités beaucoup plus grandes qui doivent donc être évaluées précisément individuellement. Pour nos états S, la précision numérique est de l'ordre de quelques 10^{-4} u.a. (soit < 0.01 eV) et de 10^{-3} u.a. pour les états P (cf chapitre II.2).

- Dans le cas de l'ion H^- , les deux états $[2s^2, 2p^2]^1S$ sont dégénérés à l'ordre 0, et leur diagonalisation provoque le déplacement du second état au dessus du seuil d'excitation $n = 2$ de H^- , tout en abaissant l'énergie de l'état inférieur (cf. chapitre II.4). Nous allons voir plus loin que la situation est similaire pour les alcalins négatifs: les seuils d'excitation ns et np (et éventuellement nd) de l'atome alcalin (d'état fondamental ns) ne sont pas exactement dégénérés mais néanmoins proches en énergie. Lors d'une interaction de configuration, il n'y aura plus d'état 1S sous le seuil np . En revanche, l'énergie de l'état fondamental $ns^2\ ^1S$ de l'ion sera très peu modifiée.

	H^-	Li^-	Na^-	K^-
$^1S^e$ states				
(k; t)	(0; 0.42)	(0.23; 0.17)	(0.25; 0.15)	(0.22; 0.10)
sans V_{diel}	0.60 eV - 0.5224 u.a.	0.48 eV - 0.2162 u.a.	0.49 eV - 0.2070 u.a.	0.51 eV - 0.1785 u.a.
avec V_{diel}	- -	0.48 eV - 0.2160 u.a.	0.48 eV - 0.2065 u.a.	0.47 eV - 0.1769 u.a.
Hotop et Lineberger (1975)	0.754 eV - 0.5277 u.a.	0.620 eV - 0.2209 u.a.	0.548 eV - 0.2089 u.a.	0.501 eV - 0.1779 u.a.
$^3P^e$ states				
(k; t)	-	-	(0.2; 0.13)	(0.22; 0.12)
	inex. "	inex. "	<0.01eV - 0.1115 u.a.	0.03eV - 0.1012 u.a.
Norcross (1974)	- -	inex. "	0.062 eV - 0.1137 u.a.	0.129 eV - 0.1042 u.a.
Stewart et al. (1974)	inex. -	0.055eV "	- - 0.1135 u.a.	- -

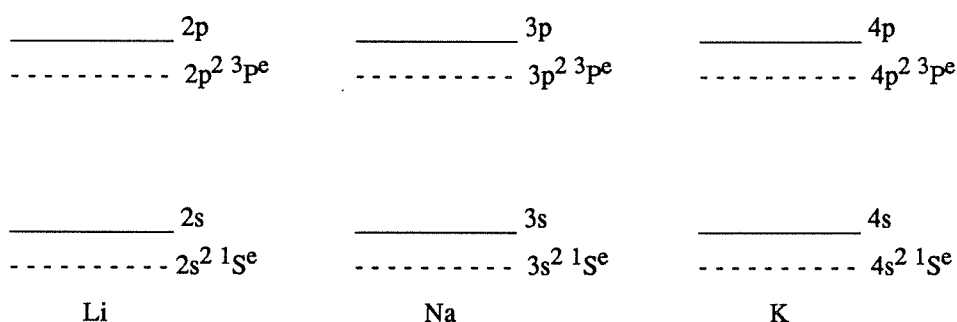
Tableau IV.4

Energies (u.a.) et affinités (eV) des ions alcalins négatifs.

Nous avons également calculé l'affinité de l'état doublement excité ($np^2\ ^3P^e$) non autoionisant situé sous le seuil np immédiatement supérieur à l'état fondamental ns de

l'atome alcalin (figure IV.3). L'état ($2p^2 3p^e$) n'a pas été trouvé pour Li^- , comme dans les travaux cités. Pour les ions Na^- , K^- l'affinité est très faible, ce qui est comparable avec la situation rencontrée pour H^- . La contribution du terme diélectrique est dans ce cas négligeable.

La vérification du théorème du viriel ne se pose pas de manière simple dans cette étude. En effet les fonctions orbitales que nous utilisons ne sont pas adaptées à l'introduction d'un paramètre d'échelle μ variationnel. Ces fonctions sont formées de produits d'orbitales monoélectroniques n_l issues d'une interaction de configuration d'orbitales de Slater. Pour une valeur de μ donnée, les orbitales sont orthogonales entre elles (et en particulier aux orbitales de cœur). Elles ne peuvent donc vérifier a priori simultanément le théorème du viriel, puisque le paramètre d'échelle à introduire n'est pas forcément le même pour chacune d'elles, et cela détruirait leur orthogonalité. (cf. chapitre III pour les états autoionisants de He). A fortiori, les fonctions d'onde à deux électrons ne pourront remplir correctement cette condition.



.....

Figure IV.3

.....

En revanche, il est intéressant d'examiner les propriétés spatiales de la fonction d'onde de l'état fondamental des ions, en termes de valeur moyenne des variables radiales. Ces résultats sont donnés dans le tableau IV.5, où nous avons également rappelé les caractéristiques de l'état fondamental de H^- . Les valeurs de $\langle r \rangle$ et $\langle r_{12} \rangle$ sont comparées à celles de CHRISTENSEN-DALSGAARD (1985) utilisant l'approche des coordonnées hypersphériques et un potentiel modèle, sur le même modèle que LIN (1983b).

La première remarque concerne l'importance de $\langle 1/r \rangle$. Pour H^- , $\langle 1/r \rangle$ est assez importante, ce qui signifie que les électrons peuvent s'approcher assez près du noyau. Cette valeur chute brusquement pour les ions alcalins négatifs, à cause de la présence du cœur

électronique qui interdit aux électrons externes de se rapprocher. De plus $\langle 1/r \rangle$ décroît avec la masse de l'ion, exprimant l'augmentation de la taille du cœur électronique. En revanche, le rapport $[\langle 1/r \rangle / \langle 1/r_{12} \rangle]$ demeure très stable (soit 0.48[H⁻], 0.53[Li⁻], 0.54[Na⁻], 0.54[K⁻]), indiquant que les interactions dans ces systèmes sont très similaires. Cela confirme a posteriori le traitement de ces ions comme un système à deux électrons.

La comparaison de $\langle r \rangle$ et $\langle r_{12} \rangle$ semble confirmer les descriptions des ions alcalins négatifs d'autres auteurs (KRAUSE et BERRY 1986; CHRISTENSEN-DALSGAARD 1985): en effet, la valeur moyenne de la distance interélectronique est plus importante que la distance électron-noyau, indiquant que les électrons ont tendance à se repousser de part et d'autre du noyau, pour former un ensemble linéaire.

Ion	$\langle 1/r_1 \rangle$	$\langle r_1 \rangle$	$\langle r_1^2 \rangle$	Δr_1	$\langle 1/r_{12} \rangle$	$\langle r_{12} \rangle$	$\langle r_{12}^2 \rangle$	Δr_{12}	$\langle R \rangle$
H ⁻	0.6730	2.5275 2.70 ^a	9.4204	1.7413	0.3266	4.0178 4.42 ^a	19.9386	1.9483	3.9440 4.35 ^a
Li ⁻	0.2547	5.2665 5.27 ^a	33.7362	2.4496	0.1350	8.4846 8.78 ^a	80.3979	2.8998	7.8570 7.99 ^a
Na ⁻	0.2414	5.3451 5.43 ^a	34.1608	2.3645	0.1325	8.5887 9.01 ^a	81.9368	2.8585	7.9348 8.20 ^a
K ⁻	0.1982	6.3012 6.27 ^a	46.3119	2.5665	0.1074	10.4363 10.66 ^a	119.3521	3.2303	9.2930 9.32 ^a

(a) : CHRISTENSEN-DALSGAARD (1985).

Tableau IV.5

Propriétés spatiales de la fonction d'onde de l'état fondamental des ions alcalins négatifs.
Ces résultats (en u.a.) sont obtenus avec les mêmes paramètres que ceux qui optimisent l'énergie.

La valeur moyenne du rayon hypersphérique $R = (r_1^2 + r_2^2)^{1/2}$, représentative de la "taille" du système, croît avec la masse de l'ion, c'est-à-dire avec l'importance du nuage électronique qui a tendance à repousser les électrons externes de plus en plus loin. Ces valeurs sont en bon accord avec celles de CHRISTENSEN-DALSGAARD (1985).

CHRISTENSEN-DALSGAARD (1985) calcule le rapport $\langle r_{12}^2 \rangle / \langle R^2 \rangle$ comme indicateur de l'amplitude des corrélations angulaires, puisque:

$$\langle r_{12}^2 \rangle / \langle R^2 \rangle = 1 - 2 \langle r_1 r_2 \cos \theta_{12} \rangle / \langle R^2 \rangle$$

Nous trouvons que ce rapport est stable autour de 1.2 pour les ions alcalins négatifs (soit 1.05[H⁻], 1.19[Li⁻], 1.19[Na⁻], 1.28[K⁻]), en accord avec CHRISTENSEN-DALSGAARD (1985) (soit 1.01[H⁻], 1.20[Li⁻], 1.19[Na⁻], 1.28[K⁻]). Cette valeur supérieure à 1 (correspondant donc à $\langle r_1 r_2 \cos \theta_{12} \rangle < 0$) confirme l'image de deux électrons de part et d'autre du noyau. Ce rapport est proche de 1 pour H⁻ dans l'état fondamental, pour lequel ces corrélations angulaires sont inexistantes (au sens où il n'y a pas d'interaction $ns^2 - np^2$).

Comme prévu, la recherche d'autres états liés non autoionisants (par exemple simplement excités) n'a pas fourni de résultats, ce qui permet de conclure que comme H⁻, ces ions ne possèdent au plus que 2 états liés.

III. ETATS DOUBLEMENTS EXCITES DES IONS ALCALINS NEGATIFS.

Une situation similaire à celle de H⁻ se présente à nouveau. Dans un état doublement excité, les deux électrons, plus éloignés du noyau, jouent un rôle équivalent dans l'ion, sans qu'un électron atomique ne puisse être "distingué" d'un électron de valence. Le spectre d'états autoionisants sera plus riche.

Expérimentalement, un certain nombre de travaux révèlent des structures résonantes au voisinage des seuils d'excitation des atomes alcalins. PATTERSON et al. (1974) ont mis en évidence une annulation de la section efficace de photodétachement des ions K⁻, Cs⁻, Rb⁻, (processus $A^- + h\nu \rightarrow A(^2S) + e^-$) pour une énergie du photon incident voisine du premier seuil d'excitation $^2P_{1/2}$ de l'ion (figure IV.4a, b), qu'ils ont interprété comme découlant de la présence d'un état doublement excité autoionisant juste en dessous de ce seuil. Cet état doit pouvoir être atteint optiquement à partir du niveau fondamental $^2S_{1/2}$, et si l'interaction spin-orbite est négligée pour l'électron émis alors par autoionisation, seul un état de symétrie 1P peut être peuplé suffisamment.

SLATER et al. (1978) ont renouvelé le même type d'expérience de photodétachement, en confirmant les résultats de PATTERSON et al notamment pour Cs⁻, pour lequel deux structures résonantes au voisinage des seuils $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$ sont clairement présentes dans la section efficace de photodétachement (figure IV.4c).

Les collisions électron-atome alcalin constituent un autre type d'investigation des ces structures. EYB (1976) a déterminé en particulier la section efficace différentielle de

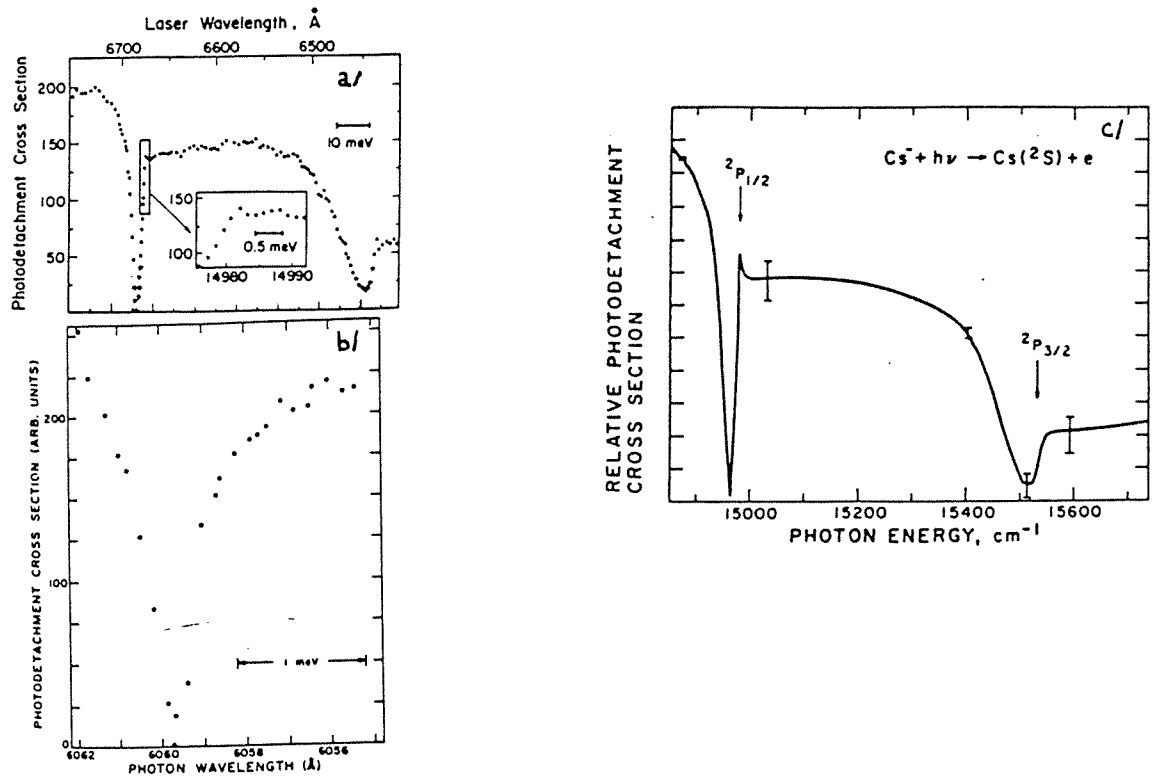


Figure IV.4: Section efficace de photodétachement pour les ions alcalins négatifs. (en unités arbitraires en fonction de l'énergie du photon incident. $1\text{eV} = 8065\text{ cm}^{-1}$)

a/ Cs⁻ au voisinage de $6^2P_{1/2}$ et $6^2P_{3/2}$ de Cs. PATTERSON et al.(1974)

b/ Rb⁻ au voisinage de $5^2P_{1/2}$ de Rb. PATTERSON et al.(1974)

c/ Cs⁻ au voisinage de $6^2P_{1/2}$ et $6^2P_{3/2}$ de Cs. courbe obtenue après traitement des données expérimentales. SLATER et al.(1978)

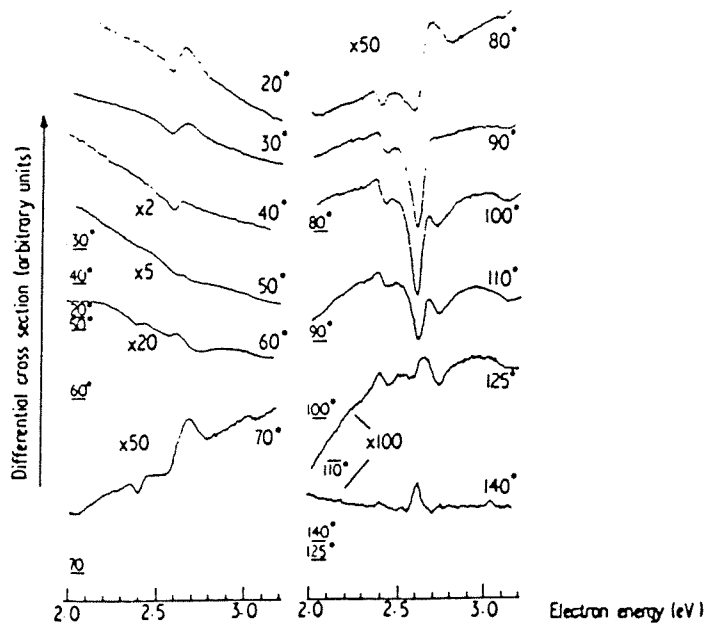


Figure IV.5:

Section efficace différentielle de collision élastique e⁻ + K⁻ entre 20° et 140°, en unités arbitraires en fonction de l'énergie de l'électron éjecté. (EYB 1976).

collision élastique du processus ($e^- + K$) dans le domaine d'énergie 2.0 - 3.2 eV, couvrant trois seuils d'excitation du potassium [5^2S : 2.61 eV ; 3^2D : 2.67 eV ; 5^2P : 3.06 eV] (figure IV.5). Trois structures sont clairement visibles à 2.4, 2.6, et 2.68 eV (énergies relativement au niveau fondamental de l'alcalin neutre) interprétées respectivement comme les résonances: S ($5s^2^1S?$), D ($3d^2^1D?$) et P ($5p4d^1,^3P$, $5p^2^3P?$). La résonance la plus prononcée ("D") permet une estimation de la largeur de l'état autoionisant de l'ordre de $10^{-14} \text{ s} \pm 20\%$ ($\approx 65 \text{ meV}$).

Plusieurs autres expériences analogues ont été présentées récemment de manière succincte (CHERLENYAK et al. 1985a, b; KAZAKOV et KRISTOFOROV 1985) pour les alcalins les plus légers.

CHERLENYAK et al.(1985a) ont réalisé la collision électron-Lithium dans le domaine d'énergie 2.25 - 4.25 eV, par injection d'un faisceau d'électrons dans une cellule de gaz. Les sections efficaces différentielles (à 90°) de collision élastique et d'excitation de l'état 2P obtenues sont données en figure IV.6a . Trois d'entre elles ont été interprétées par les auteurs à l'aide d'un calcul du type formalisme de Feschbach donnant les résultats: 1S [$E = 3.09\text{eV}$; $\Gamma = 0.08\text{eV}$], 3P [$E = 3.28\text{eV}$; $\Gamma = 0.12\text{eV}$], 3S [$E = 3.35\text{eV}$; $\Gamma = 0.07\text{eV}$] (énergies par rapport au niveau fondamental de l'alcalin neutre).

CHERLENYAK et al.(1985b) ont reproduit cette expérience avec le sodium, dans la région 2.0 - 5.0 eV (résolution de $\approx 20\text{meV}$). La figure IV.6b montre la section efficace d'excitation de Na en fonction de l'énergie des électrons incidents, avec une tentative d'interprétation des faibles structures observées à l'aide d'un calcul d'interaction de configuration proposé par les auteurs.

Enfin KAZAKOV et KRISTOFOROV (1985) se sont intéressés aux sections efficaces différentielles (à 90°) de collision élastiques et inélastiques pour Na et K (figure IV.6c) en analysant les électrons émis et diffusés (résolution $\approx 30 \text{ meV}$). Les structures observées, attribuées à des effets de seuil ou à la présence d'états autoionisants, sont répertoriées relativement aux énergies des seuils d'excitation de l'atome correspondant.

Citons encore pour terminer l'expérience de BRUCH et al.(1985) utilisant la technique de "beam-foil" (cf. chapitre I), dont les résultats pour l'ion Li^- sont reproduits en figure IV.7. Trois résonances particulièrement fortes apparaissent dans le spectre d'électrons éjectés au dessous de 1 eV (énergie dans le centre de masse), attribuées à la présence des états autoionisants ($1s^2 2s 2p^1,^3P$) et ($1s^2 2p^2^1D$ ou 1S). Les autres raies sont vraisemblablement associées aux états du type $1s^2 n l n' l'$ avec n et $n' > 3$.

Ces différents travaux montrent que le spectre doublement excité de ces ions est sans doute très fourni, mais qu'une résolution expérimentale supérieure semble nécessaire, afin de mieux isoler les raies dans les spectres. De plus des déterminations théoriques précises

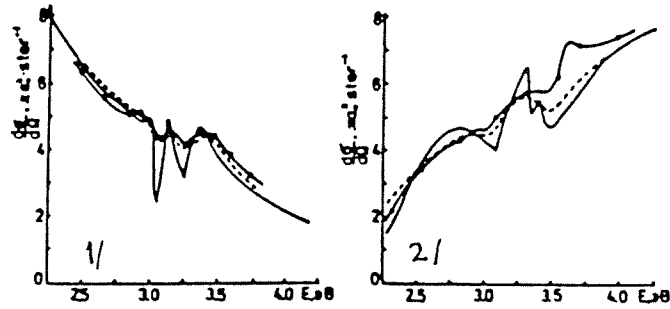


Figure IV.6a

Section efficace différentielle de collision (90° , en unités arbitraires): pour la collision $e^- + \text{Li}$.
 1/élastique; 2/ d'excitation vers 2p. o-o-o : Exp. ----- : Calcul (voir texte).
 CHERLENYAK et al.(1985a)

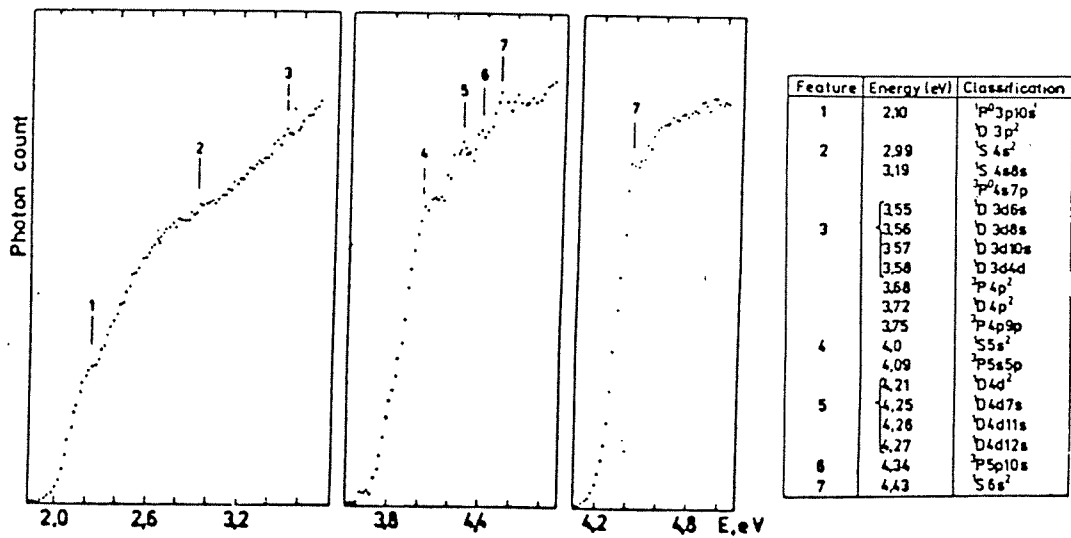


Figure IV.6b

Section efficace différentielle d'excitation (90° , en unités arbitraires) pour la collision $e^- + \text{Na}$.
 Identification avec la configuration majoritaire d'un calcul d'interaction de configuration.
 (voir texte; énergies relativement à l'état fondamental de l'atome alcalin, en eV).
 CHERLENYAK et al.(1985b).

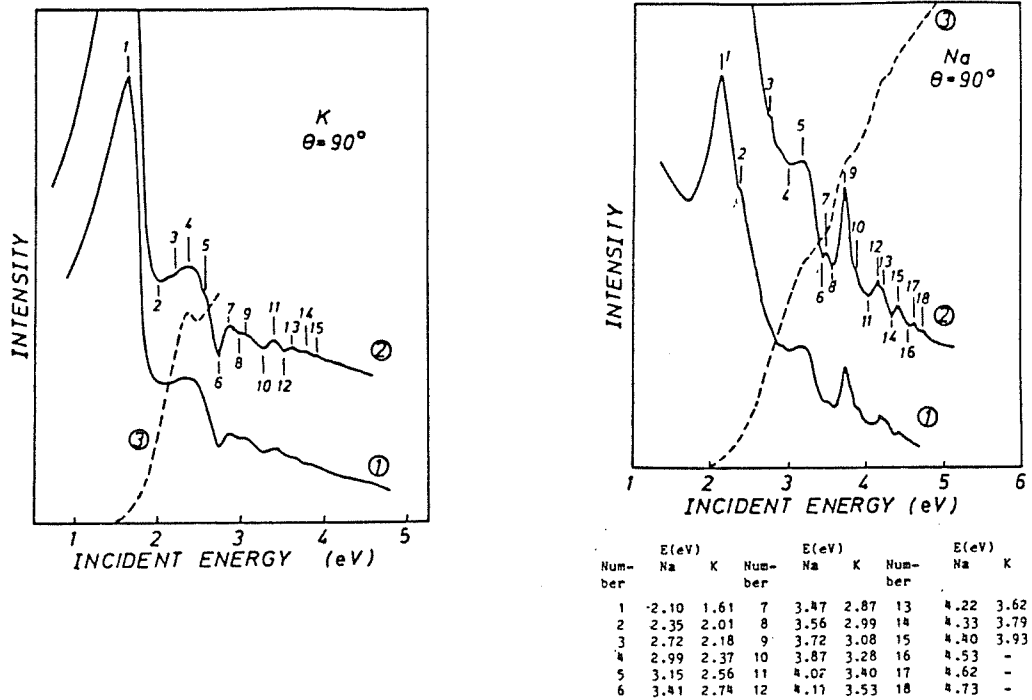


Figure IV.6c

Section efficace différentielle (90°, en unités arbitraires) de collision e⁻ - Na et e⁺ + K. 1/ et 2/: élastique, à deux échelles différentes. 3/ d'excitation de n²P de chaque atome. Positions en énergie des différentes structures (relativement à l'état fondamental de l'atome alcalin, en eV) KAZAKOV et KRISTOFOROV (1985).

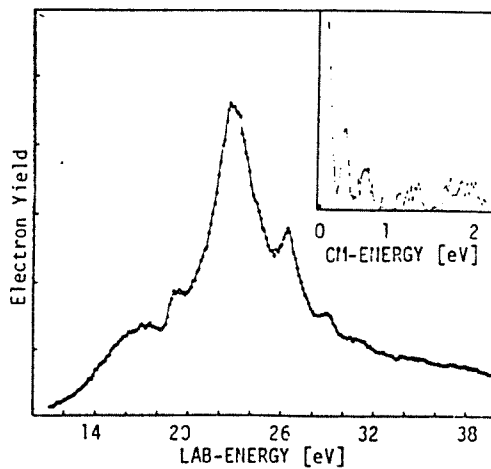


Figure IV.7

Spectre d'électrons éjectés par autoionisation de Li⁻, pour un faisceau incident de Li⁺ de 300 keV sur une feuille de carbone (5µg/cm²). En encadré, même spectre dans le centre de masse. BRUCH et al.(1985).

et systématiques sont encore peu nombreuses pour permettre l'identification de toutes les structures.

Sur le même modèle que pour le calcul des affinités électroniques nous avons appliqué la méthode de Pluinage au calcul des états doublement excités des ions Li^- , Na^- , K^- . La situation est un peu modifiée par rapport au cas de l'Hélium et de l'ion H^- , puisque les états à un électron de nombre quantique principal donné mais de moment angulaire différent ne sont plus dégénérés en énergie. L'approximation "d'ordre 0" consiste donc ici à mener un calcul monoconfigurationnel pour tous les états envisagés.

La fonction d'onde employée est la plus simple possible, caractérisée par $k = l = 0$. Cette hypothèse est raisonnable puisque comme nous l'avons rappelé plus haut, les deux électrons d'un état doublement excité seront en moyenne éloignés l'un de l'autre sans pour autant s'écranter mutuellement de manière appréciable. De plus cette solution nous permet d'éviter l'écueil du principe variationnel pour les états excités.

Les résultats obtenus par cette approche très simple sont reportés dans le tableau IV.6, où les états sont identifiés par la configuration utilisée pour le calcul (seuls les états S ont été publiés jusqu'à présent dans DULIEU et LE SECH 1987). Nous avons vérifié que le terme diélectrique n'apportait pour ces états qu'une correction négligeable. Rappelons que les états de symétrie S sont déterminés avec une précision numérique de l'ordre de $\approx 10^{-4}$ u.a., tandis que les états de moment angulaire non nul sont donnés à la précision $\approx 5.10^{-4}$ u.a. .

Des tentatives d'analyse systématiques ont été effectuées pour les énergies des états doublement excités des ions Li^- , Na^- . FUNG et MATESE (1972), en employant une approche similaire à celle de WEISS (1968) replacée dans le cadre du formalisme de Feschbach, ont calculé les énergies d'un certain nombre d'états doublement excités S, P, D de Li^- , et un seul état (de symétrie S) dans Na^- . STEWART et al.(1974) ont réalisé la même étude à l'aide de leur méthode de potentiel modèle, en ne retenant que les valeurs de l'énergie stables avec l'augmentation de la taille de la base ("stabilization method"). Leurs résultats confirment ceux de FUNG et MATESE pour Li^- , mais sont plus complets pour Na^- . Enfin LIN (1983b) a utilisé l'approche des coordonnées hypersphériques pour étudier le spectre de Li^- , retrouvant des résultats en accord avec ceux de FUNG et MATESE. En revanche, il ne semble pas que des études similaires aient été réalisées pour l'ion K^- .

Les résultats donnés par ces calculs sont regroupés dans le tableau IV.6, relativement au seuil d'excitation de chaque ion, et comparés avec les résultats de la méthode de Pluinage. L'accord de nos résultats est en général très bon quelque soit la méthode considérée. Nous donnons plusieurs états de Li^- et de Na^- non évalués par les

Li ⁻						
Seuil de Li	Etat	Ce travail en u.a.	en eV	(a)	(b)	(c)
2p - 0.13023 u.a. 1.155 eV	2p ² 1S 3p ^e	- 0.1347	1.72 cf. tableau IV.5	-	-	-
3s - 0.07430 u.a. 3.377 eV	3s ² 1S 3s3p 3P ^o 3s4s 3S	- 0.0834 - 0.0747 -	3.12 3.35 -	- 0.0838 - 0.0782 - 0.0753	- 0.0844 - 0.0787 - 0.0743	- 0.0833 - 0.0773 - 0.0742
3p - 0.05730 u.a. 3.839 eV	3p ² 1S " 3p ^e " 1D ^e 3p3d 1P ^o " 3P ^o " 3F ^o	- 0.0651 - 0.0593 - 0.0630 - 0.0578 - 0.0616 - 0.0605	3.62 3.77 3.67 3.81 3.71 3.74	- 0.0618 - - 0.0622 - 0.0593 - 0.0601 -	- 0.0622 - - 0.0619 - 0.0594 - 0.0588 -	- 0.0597 - - - - -
3d - 0.05557 u.a. 3.886 eV	3d ² 1S " 3p ^e	- 0.0575 - 0.0552	3.82 3.89	- -	- -	- -
4s - 0.03867 u.a. 4.346 eV	4s ² 1S 4s4p 1P ^o " 3P ^o	- 0.0442 - 0.0395 - 0.0409	4.18 4.31 4.27	- - -	- - -	- - -
4p - 0.03201 u.a. 4.527 eV	4p ² 1S " 3p ^e " 1D ^e	- 0.0369 - 0.0348 - 0.0364	4.38 4.44 4.40	- - -	- - -	- - -

Na ⁻					K ⁻							
Seuil de Na	Etat	Ce travail en u.a.	en eV	(b)	Seuil de K	Etat	Ce travail en u.a.	en eV				
- 0.11151 u.a. 2.104 eV	3p	3p ² 1S	- 0.1195	1.88	-	- 0.09994 u.a. 1.621 eV	4p	4p ² 1S	- 0.1089	1.37		
	"	3P ^e	cf. tableau IV.5		-		"	3P ^e	cf. tableau IV.5			
	"	1D ^e	- 0.1125	2.07	-		"	1D ^e	- 0.1030	1.53		
- 0.07168 u.a. 3.187 eV	4s	4s ² 1S	- 0.0805	2.94	- 0.0795	- 0.06392 u.a. 2.601 eV	5s	5s ² 1S	- 0.0692	2.45		
	4s4p	3P ^o	- 0.0708	3.21	- 0.0735		5s5p	3P ^o	- 0.0639	2.60		
	4s5s	3S	- 0.0708	3.21	- 0.0718		5s3d	3D ^e	- 0.0671	2.51		
- 0.05597 u.a. 3.615 eV	3d	3d ² 1S	- 0.0577	3.56	- 0.0582	- 0.06121 u.a. 2.675 eV	3d	3d ² 1S	- 0.0610	2.68		
		"	3P ^e	- 0.0554	3.63			-	"	3d5p	1P ^o	
		3d4p	1P ^o	- 0.0560	3.61			- 0.0567	"	3P ^o		
		"	3P ^o	- 0.0590	3.53			- 0.0573	"	3F ^o		
		"	3F ^o	- 0.0578	3.56			-				
3d5s	1D ^e	- 0.0569	3.59									
- 0.05107 u.a. 3.748 eV	4p	4p ² 1S	- 0.0584	3.55	- 0.0582	- 0.04706 u.a. 3.060 eV	5p	5p ² 1S	- 0.0539	2.87		
		"	3P ^e	- 0.0536	3.68			-	"	3P ^e	- 0.0496	2.99
		"	1D ^e	- 0.0567	3.59			-	"	1D ^e	- 0.0525	2.91
		4p5s	1P ^o						4d	4d ² 1S	- 0.0384	3.29
4p5p	3S	- 0.0524	3.71	-	- 0.03482 u.a. 3.393 eV							
- 0.03764 u.a. 4.114 eV	5s	5s ² 1S	- 0.0433	3.96	-							
- 0.03149 u.a.	4d	4d ² 1S	- 0.0353	4.17	-							

(a): FUNG et MATESE (1972).

(b): STEWART et al.(1974).

(c): LIN (1983).

Tableau IV.6: Calcul des états doublement excités des ions Li⁻, Na⁻, K⁻, par la méthode de Pluvinage. Les énergies sont exprimées en u.a. relativement au seuil de double ionisation de l'ion. L'énergie de chaque seuil d'excitation de l'atome alcalin est rappelée. Les énergies en eV ont pour origine l'état fondamental de l'atome alcalin.

autres auteurs. Pour l'ion K^- , les énergies des états doublement excités sont calculés pour la première fois.

En reprenant les différentes expériences décrites il est possible de tenter d'établir une correspondance notamment avec les travaux de EYB (1976), KAZAKOV et KRISTOFOROV (1985) et de CHERLENYAK et al.(1985a,b).

- La première structure observée par EYB est facilement identifiable à l'état $5s^2 \ ^1S$ de notre méthode à 2.45 eV. Par contre, nous n'avons pas trouvé d'état D pour interpréter la structure à 2.6 eV très proche du seuil 3d de K donnée par EYB. De même la "résonance " à 2.68 eV ne correspond à aucun de nos résultats. Cette dernière structure, très légèrement au-dessus du seuil 3d, n'est peut-être pas compatible avec une résonance de K^- .

- l'interprétation de CHERLENYAK et al.(1985a) concernant un état 1S à 3.09 eV s'accorde avec notre calcul ($3s^2 \ ^1S$ à 3.12 eV). Les deux autres résonances sont en accord avec les prédictions de STEWART et al. (3P à 3.27 eV; 3S à 3.34 eV) que nous n'avons pas trouvées.

- La comparaison avec les valeurs données par CHERLENYAK et al.(1985b) est délicate puisque les structures semblent très peu prononcées. Cependant, les "pics" numérotés 1, 2 et 4 dans la figure IV.5b (2.10 eV, 2.99 eV, 4.0 eV) peuvent être rapprochés des états $3p^2 \ ^1D$ (2.07 eV), $4s^2 \ ^1S$ (2.94 eV), $5s^2 \ ^1S$ (3.95 eV) que nous avons calculés.

- Il est également possible de mettre en relation certaines structures trouvées par KAZAKOV et KRISTOFOROV (1985) pour Na^- et K^- - numérotées par les auteurs -. Ainsi pour Na^- :

$n^{\circ}1[2.10eV] \rightarrow 2p^2 \ ^1D[2.07eV] ; n^{\circ}4[2.99eV] \rightarrow 4s^2 \ ^1S[2.94eV];$
 $n^{\circ}9[3.72eV] \rightarrow 4p5p \ ^3S[3.71eV] ; n^{\circ}12[4.17eV] \rightarrow 4d^2 \ ^1S[4.17eV];$
 $n^{\circ}8[3.56eV] \rightarrow 3d^2 \ ^1S[3.56eV] \text{ ou } 3d4p \ ^3P[3.53eV] \text{ ou } 3d4p \ ^3F[3.56eV]$
 $\text{ou } 4p^2 \ ^1S[3.55eV];$

Et pour K^- :

$n^{\circ}5[2.56eV] \rightarrow 4s4p \ ^3P[2.60eV] ; n^{\circ}7[2.87eV] \rightarrow 5p^2 \ ^1S[2.87eV];$
 $n^{\circ}8[2.99eV] \rightarrow 5p^2 \ ^3P[2.99eV] ; n^{\circ}10[3.28eV] \rightarrow 4d^2 \ ^1S[3.29eV];$

L'accord avec les résultats de Eyb (1976) est très satisfaisant. Toutes les structures observées dans les expériences ne semblent pas toujours identifiables à des résonances. Des données expérimentales plus précises et complémentaires (basées sur des modes

d'excitation différents - optique, électronique...- pour utiliser les règles de sélection. cf. chap I) sont nécessaires. Mais il est vraisemblable qu'un bon nombre d'entre elles seront masquées étant donnée leur proximité en énergie.

Une différence notable avec les autres calculs est la présence d'un état ($np^2\ ^1S$) sous le premier seuil d'excitation de chaque ion. Dans le cas de H^- , la diagonalisation dans le sous-espace dégénéré à l'ordre 0 [$2s^2, 2p^2$] 1S ne donnait qu'un seul état 1S à cause du fort recouvrement existant entre les deux configurations. Notre calcul monoconfigurationnel ne peut prendre en compte cet effet pour les alcalins négatifs.

Comme dans le cas de l'Hélium, notre but n'est pas ici de réaliser une interaction de configurations pour tous les états des ions alcalins négatifs. Toutefois nous pouvons illustrer la remarque précédente en calculant l'interaction entre les deux premières configurations [ns^2, np^2] 1S pour chaque ion. Comme prévu, la situation est semblable à celle de l'ion H^- , l'état 1S sous le premier seuil d'excitation np de l'ion se retrouve décalé très au-dessus de ce seuil. En revanche, la valeur de l'énergie de l'état fondamental, qui est déjà assez proche de l'expérience s'en trouve peu modifiée. Les variations observées pour les énergies et les affinités sont les suivantes:

Li^-	: - 0.2160 u.a.	-->	- 0.2172 u.a.	soit	0.48 eV	-->	0.51 eV
Na^-	: - 0.2065 u.a.	-->	- 0.2073 u.a.	soit	0.48 eV	-->	0.50 eV
K^-	: - 0.1769 u.a.	-->	- 0.1769 u.a.	soit	0.47 eV	-->	0.47 eV

En eV, les affinités sont légèrement améliorées. L'interaction de configurations semble avoir le maximum d'effet sur Li^- , bien que son affinité est encore assez éloignée de la valeur expérimentale.

L'apport de l'interaction de configuration paraît une fois de plus de nature à améliorer les énergies des états doublement excités des ions alcalins négatifs. Mais son effet risque d'être moins sensible que pour l'Hélium, puisque les niveaux d'énergies ne sont pas exactement dégénérés. L'obtention de bons résultats à l'aide d'une fonction d'onde monoconfigurationnelle n'est donc pas surprenante.

Nous avons pu constater que la méthode de Pluvinage se généralisait aisément aux systèmes à deux électrons actifs, ce qui lui confère un avantage important sur d'autres approches décrites au chapitre I. Nous avons pu déterminer en particulier le spectre des états doublement excités des ions alcalins négatifs avec plus de détails que les quelques travaux existants. L'extension aux ions alcalins plus lourds (Cs^- , Rb^- ,...) est immédiate, mais il sera nécessaire d'utiliser une forme plus élaborée du potentiel modèle de KLAPISCH (1969), donnant une description précise de l'atome neutre.

CONCLUSION

Au terme de ce travail d'exploration de la méthode de Pluvinage dans le cas atomique, plusieurs points intéressants se dessinent, qui confirment les espoirs qu'avaient entraîné les excellents résultats obtenus lors de l'analyse des molécules diatomiques à deux électrons.

La fonction d'onde corrélée de Pluvinage constitue un modèle physique simple des systèmes non séparables les plus élémentaires: les systèmes à deux électrons. Elle permet une séparation approchée du problème coulombien à trois corps en trois problèmes coulombiens à deux corps (interaction $e^-(1)$ - noyau, $e^-(2)$ - noyau, $e^-(1)$ - $e^-(2)$) solubles exactement, tout en respectant les contraintes mathématiques imposées à la solution dans la région des fortes corrélations électroniques (conditions de Kato à l'origine, développement de Fock aux petites distances).

De plus l'analyse de ces systèmes à électrons fortement corrélés par la méthode de Pluvinage est facilement reliée au modèle à électrons indépendants, en termes de configurations électroniques; certains états atomiques sont ainsi décrits par une seule configuration dont on sait d'avance qu'elle est prédominante avec une bonne approximation.

Plusieurs applications de cette méthode sont présentées pour la première fois, notamment la généralisation aux états simplement excités de moment orbital total non nul et aux états doublement excités de l'Hélium. L'accord obtenu non seulement pour les énergies de ces états, mais également pour la largeur d'autoionisation des plus bas d'entre eux, avec des approches théoriques plus compliquées est très bon.

De par la nature même de l'approximation, l'extension aux systèmes à deux électrons externes se déplaçant dans le champ d'un noyau entouré d'un nuage électronique à "couches fermées" est immédiate: il suffit pour cela de connaître les fonctions d'onde monoélectroniques associées au cœur (par l'utilisation de méthode de potentiel modèle par

exemple), tandis que la corrélation électronique est toujours exprimée comme l'interaction $e^-(1) - e^-(2)$ indépendamment du cœur. Ceci est confirmé avec l'étude des ions alcalins négatifs les plus légers, qui sont traités pour la première fois par une méthode de fonction corrélée. Nous avons présenté en particulier une revue détaillée de leur spectre d'états doublement excités, plus complète que les quelques autres calculs existants, utilisant des méthodes traditionnelles moins maniables

Nous disposons donc d'une méthode physique aisée à mettre en œuvre, et au champ d'application large puisqu'elle s'applique indifféremment aux cas de figure atomique ou moléculaire (cette seconde dénomination regroupant les problèmes collisionnels à basse énergie, où l'on introduit par exemple l'approximation quasi-moléculaire).

Plusieurs types de prolongements ou d'extensions sont possibles à partir de ce travail.

- Une étude similaire à celle de HENRIET et al.(1982, 1984) pour les dimères alcalins peut être entreprise: les fonctions d'onde de Pluvinage peuvent être employées comme base de départ dans un calcul d'interaction de configurations, dans laquelle chaque configuration possède initialement des propriétés physiques intéressantes. Un calcul systématique du spectre d'énergie de l'Hélium et de sa série isoélectronique est réalisable, en prévoyant une convergence plus rapide que dans les autres méthodes, c'est - à - dire que la base nécessaire pour atteindre une précision donnée comporterait moins de configurations (conformément aux travaux moléculaires de HENRIET et al.).

- La seconde extension naturelle est l'analyse par la méthode de Pluvinage des atomes alcalino - terreux en employant la méthode de potentiel modèle de Klapisch utilisée dans ce travail. L'atome de Béryllium est le cas le plus simple (cette application est en cours) et le prolongement au traitement de l'atome de Baryum est envisageable, en tenant compte des modifications engendrées par les contributions relativistes qui ne sont plus négligeables (interaction spin - orbite,...). Les calculs sur cet atome sont nécessaires puisque plusieurs équipes expérimentales s'attachent actuellement à l'exploration du spectre du Baryum dans la région des états doublements excités (voir par exemple CAMUS et al. 1983, BOULMER et al. 1986), pour lesquels les calculs théoriques demeurent très rares rendant les investigations expérimentales parfois délicates.

- Le traitement des états du continuum dans le cadre de la méthode de Pluvinage est un point que nous avons aussi abordé dans ce travail. Nous avons vu qu'une démarche très simple à l'aide de fonctions non corrélées a fourni des résultats de bonne qualité pour les largeurs d'autoionisation de quelques états doublement excités de l'Hélium, en bon accord avec les autres approches. Le pas suivant consiste à tenir compte de la corrélation entre l'électron éjecté et l'électron restant. L'obstacle principal se situe dans la forme

asymptotique de la fonction d'onde de notre méthode, qui n'est pas exacte. Les recherches continuent sur ce point.

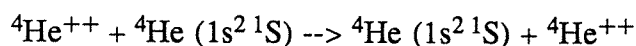
- La visualisation graphique de la fonction d'onde (ou bien de la densité électronique) est un moyen très utile pour analyser les corrélations électroniques dans les états doublement excités de l'Hélium.

La fonction d'onde corrélée de notre méthode paraît tout à fait appropriée à ce type d'étude, étant données les propriétés physiques qui la caractérisent (cf. chap III) et sa maniabilité. Le lien avec les travaux de WATANABE et LIN (1986) (cf. chap I) devient alors possible, permettant de tester finement la structure et la signification de notre fonction d'onde. Mieux encore, la relation entre notre approche et le formalisme des coordonnées hypersphériques - qui reposent tous deux sur une séparation approximative de la fonction d'onde - serait mis en évidence (nous avons vu au chapitre II que le rayon hypersphérique est facilement introduit dans les calculs d'énergie).

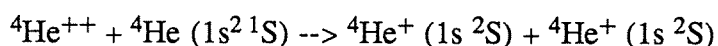
Une comparaison plus directe est aussi possible avec les travaux de KRAUSE et BERRY (1986) qui ont déterminé l'allure de la densité électronique dans les ions alcalins négatifs en fonction des coordonnées électroniques r_1, r_2, θ_{12} .

- L'ambition de ce travail, qui représente en fait sa principale extension envisagée, est d'apporter une contribution au développement de la méthode de Pluinage appliquée aux processus collisionnels de particules "lourdes" (i.e. atome-atome, ion-atome) dans lesquels interviennent par exemple les phénomènes d'échange de charge.

Dans le domaine des collisions de "haute" énergie ($\approx 1\text{Mev}$), le premier travail en ce sens est proposé par CROTHERS et McCARROLL (1987), qui ont étudié la double capture électronique dans la collision de l'Hélium avec des particules α (He^{++}) rapides ($E > 500\text{keV}$) traitée dans le cadre d'un modèle d'"événements indépendants" (deux captures successives et indépendantes durant la même collision). Invoquant le fait que les effets de corrélation explicites ont souvent été écartés des formalismes usuels, les auteurs ont choisi de décrire l'état fondamental de l'atome d'Hélium par la fonction d'onde de Pluinage. Ils ont calculé les sections efficaces des processus de capture double:



et de capture simple:



pour lesquels la corrélation électronique est particulièrement forte dans l'état initial des deux

processus, et dans l'état final du premier processus.

L'utilisation de cette méthode corrélée combinée au modèle d'événements indépendants produit un abaissement sensible des sections efficaces de ces processus, en bon accord avec l'expérience, alors que les méthodes traditionnelles non corrélées donnent souvent des résultats surestimés. CROTHERS et McCARROLL indiquent de plus que leur approche est facilement adaptable à d'autres espèces atomiques ou ioniques, et aussi à d'autres mécanismes pour lesquels ses performances pourraient être évaluées.

A l'opposé, ALIKACEM (1986) a proposé des éléments d'interprétation de l'échange de charge dans la collision $N^{5+} + He$ à basse énergie, en calculant les courbes de potentiel des systèmes $(NHe)^{5+}$ et $(NHe)^{6+}$. La connaissance des mécanismes des collisions où interviennent des ions multichargés est encore assez limitée, et l'activité autour de ce domaine est actuellement très grande.

ALIKACEM assimile ce processus à un problème à deux électrons *actifs*, dans l'hypothèse où l'ion N^{5+} initialement dans son état fondamental constitue un système très lié analogue à un cœur fermé représenté par un potentiel modèle. Seuls les deux électrons de He jouent alors un rôle durant la collision. Les fonctions d'onde du système quasi - moléculaire $(NHe)^{5+}$ sont construites à l'aide de la méthode de Pluinage, puis introduites dans un calcul multiconfigurationnel (par exemple: 7 configurations pour $^1, ^3\Sigma$, 5 pour $^1, ^3\Pi...$) qui révèle un bon accord avec les résultats expérimentaux.

Un autre cas de figure possible concerne le traitement de l'ionisation de He par des électrons rapides. TWEED et LANGLOIS (1987) ont par exemple réalisé la comparaison des sections efficaces obtenues quand l'Hélium est décrit par une fonction d'onde de type Hartree-Fock et une fonction d'onde variationnelle corrélée (31 paramètres). Ils montrent que la forme corrélée de la fonction d'onde de la cible est très avantageuse pour des énergies de l'électron éjecté de l'ordre de 100 eV, tandis que les deux approches donnent des résultats de qualité similaire pour des énergies inférieures.

Tous ces points sont autant d'arguments en faveur de l'*introduction explicite* de la corrélation électronique dans la résolution des problèmes où deux électrons sont impliqués, qui constitue l'étape naturelle et nécessaire pour une meilleure description. La méthode de Pluinage - qui satisfait à cette exigence - représente une solution intéressante et prometteuse par ses propriétés physiques, sa maniabilité et son large domaine d'utilisation. Ces développements relatifs aux problèmes à deux électrons sont indispensables pour relever le défi proposé par les expérimentateurs qui fournissent des résultats nombreux et précis.

ANNEXES

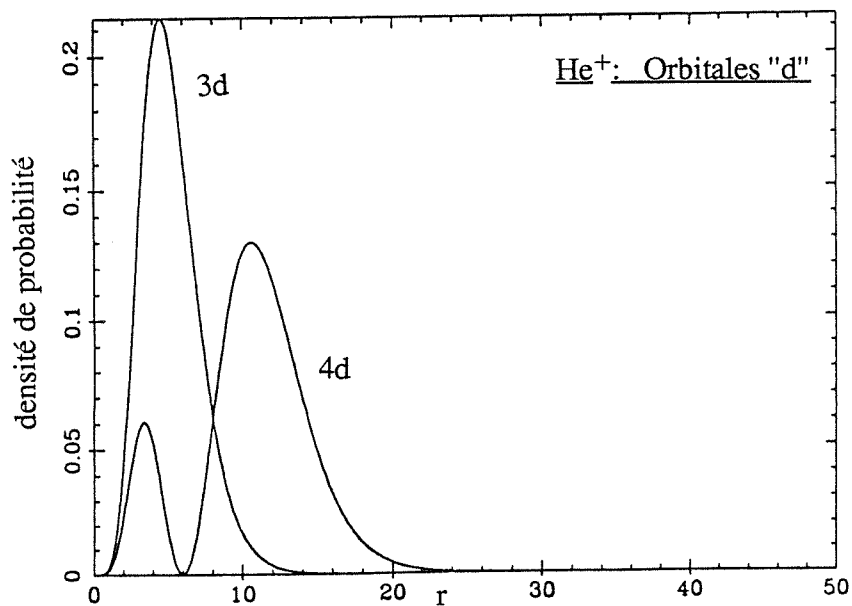
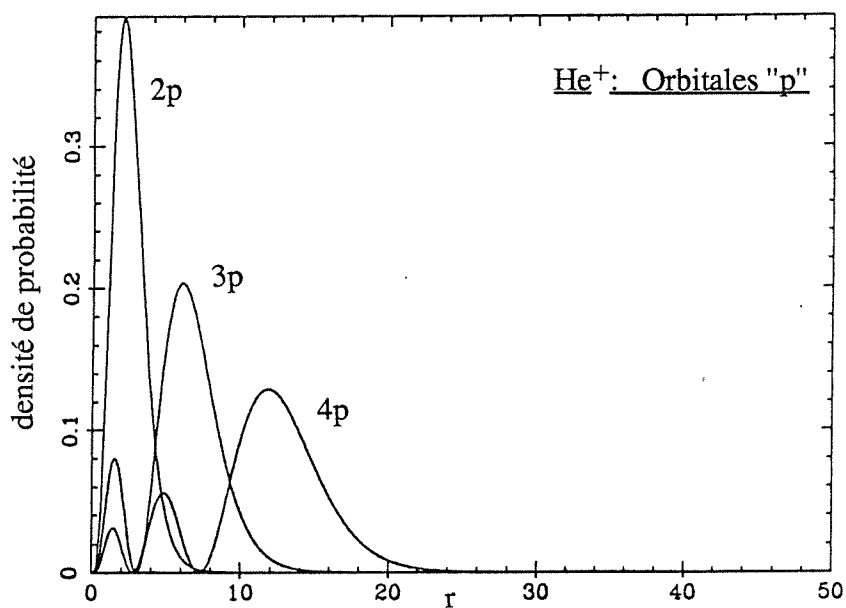
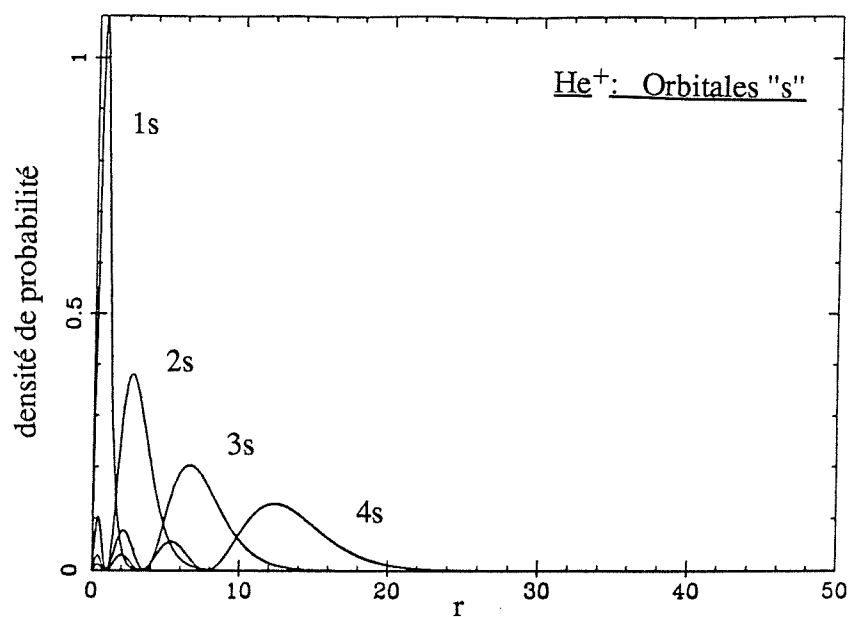
Les graphes des différentes fonctions utilisées dans ce travail sont reproduits dans les pages suivantes, en fonction d'une coordonnée radiale r exprimée en unités atomiques. La valeur des fonctions est reportée en unités arbitraires, mais identiques pour toutes les courbes à l'intérieur de chaque annexe.

I / Densités de probabilité radiales pour l'ion He^+ , pour les orbitales monoélectroniques (1s, 2s, 3s, 4s) ; (2p, 3p, 4p) ; (3d, 4d).

II/ Graphe de $v_t(r) = \text{sh}(tr)/(tr)$.

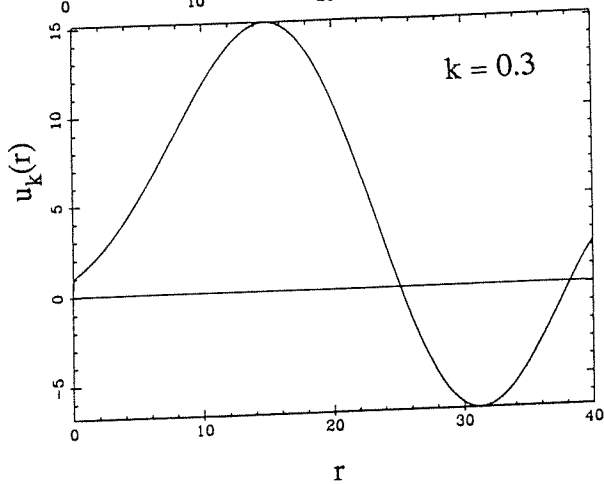
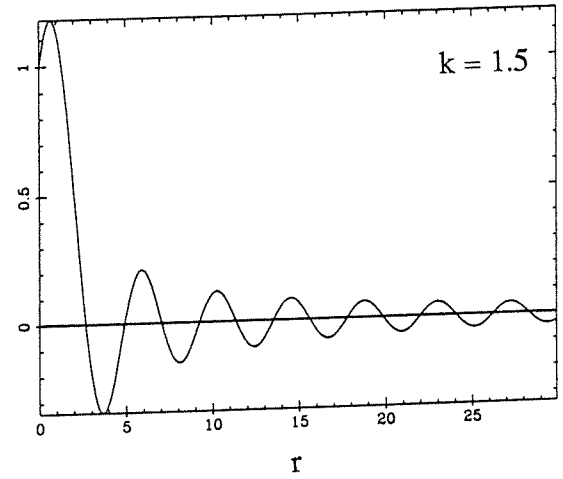
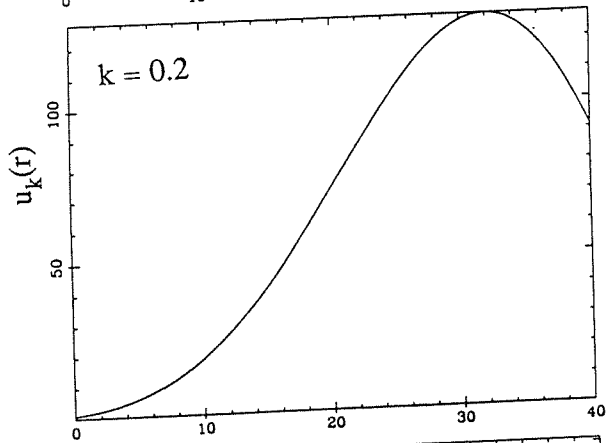
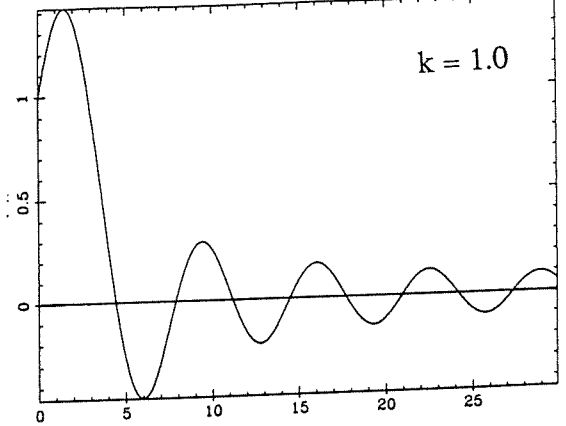
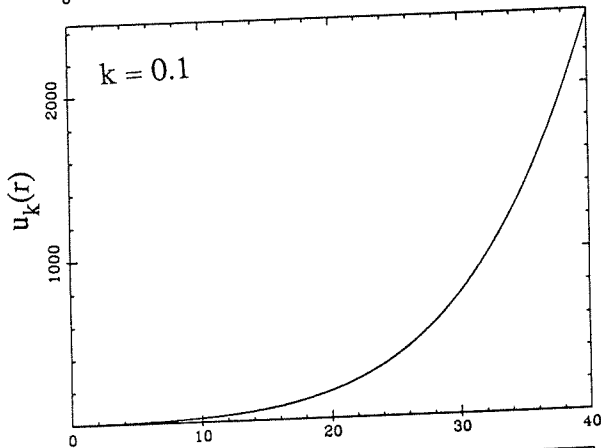
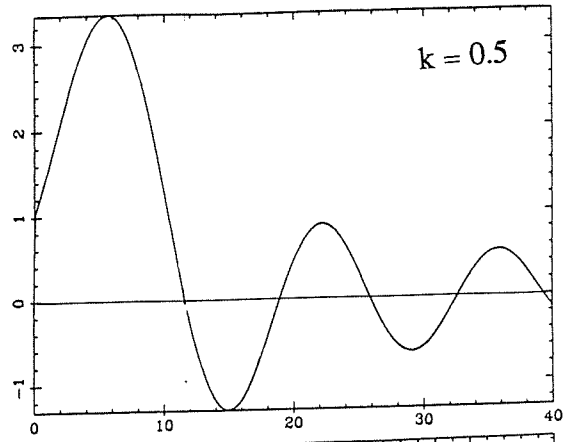
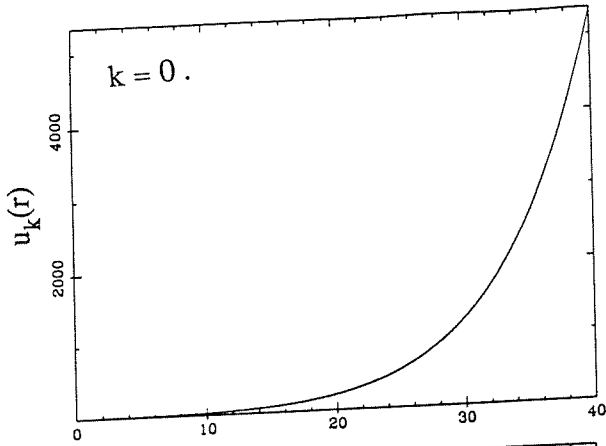
III/ Graphe des fonctions de collision $u_k(r)$, pour les valeurs typiques :
 $k = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1., 1.5$.

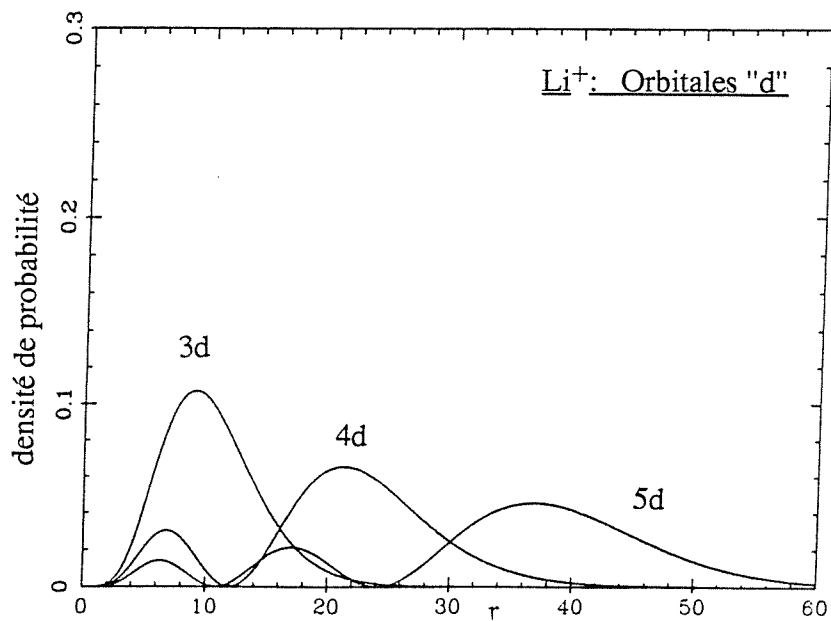
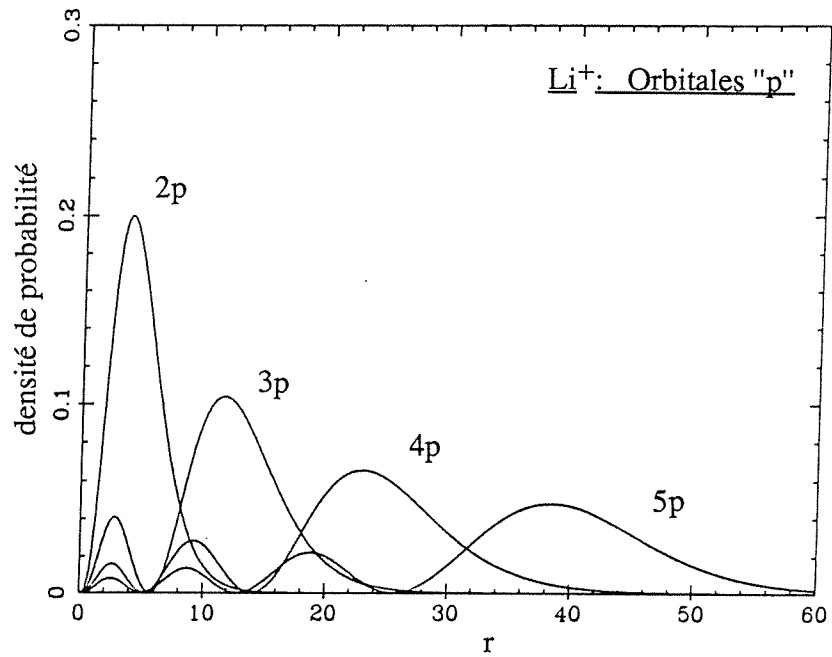
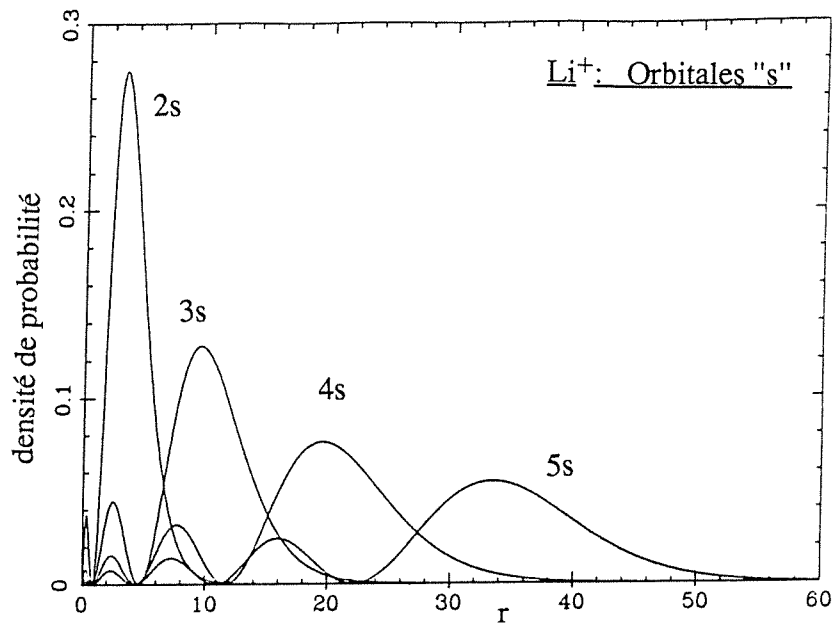
IV/ Densités de probabilité des orbitales monoélectroniques issues de la méthode de potentiel modèle de Klapisch (tracées à partir des données de A.HENRIET), pour les atomes alcalins Li (2s-5s, 2p-5p, 3d-5d) , Na (3s-6s, 3p-6p, 3d-6d) , K (4s-6s, 4p-6p, 4d-6d).

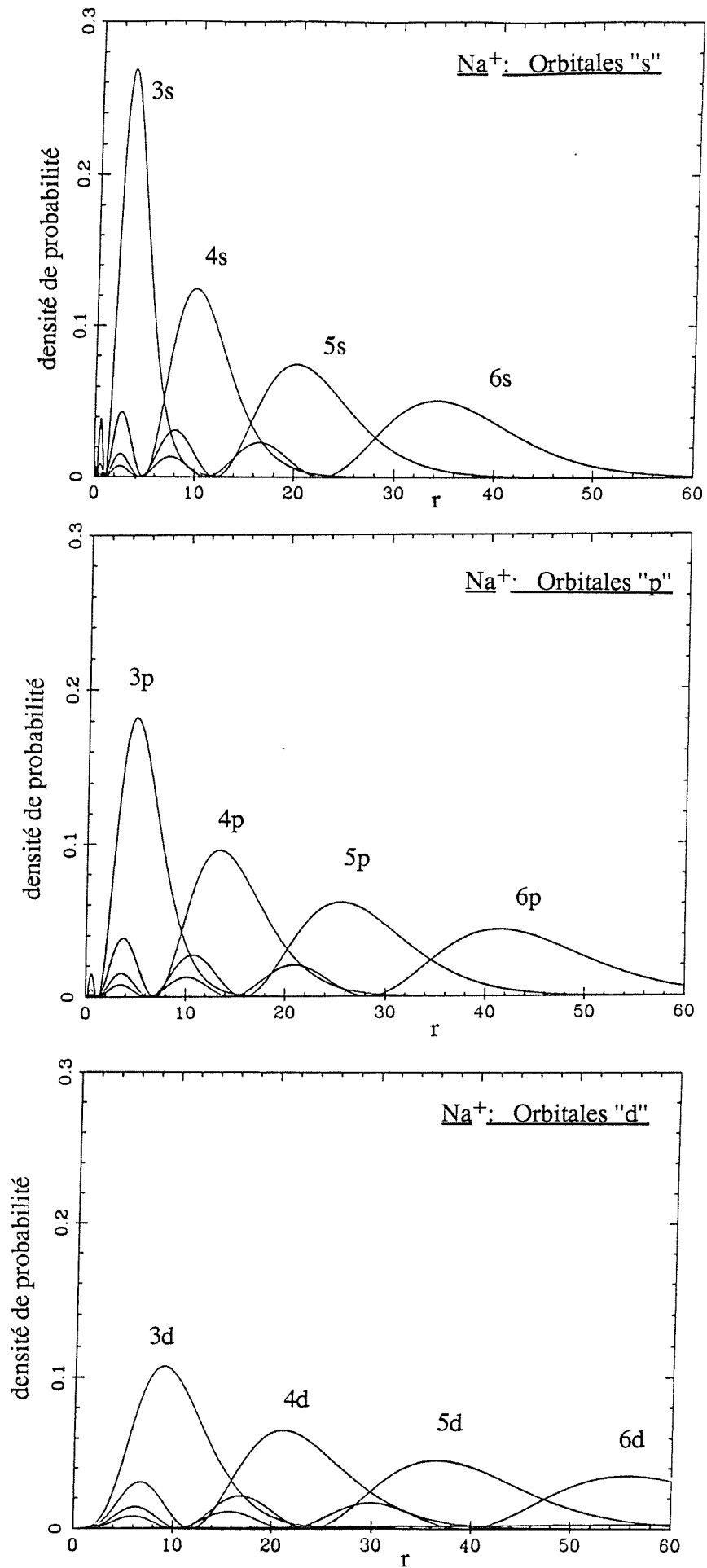
ANNEXE I

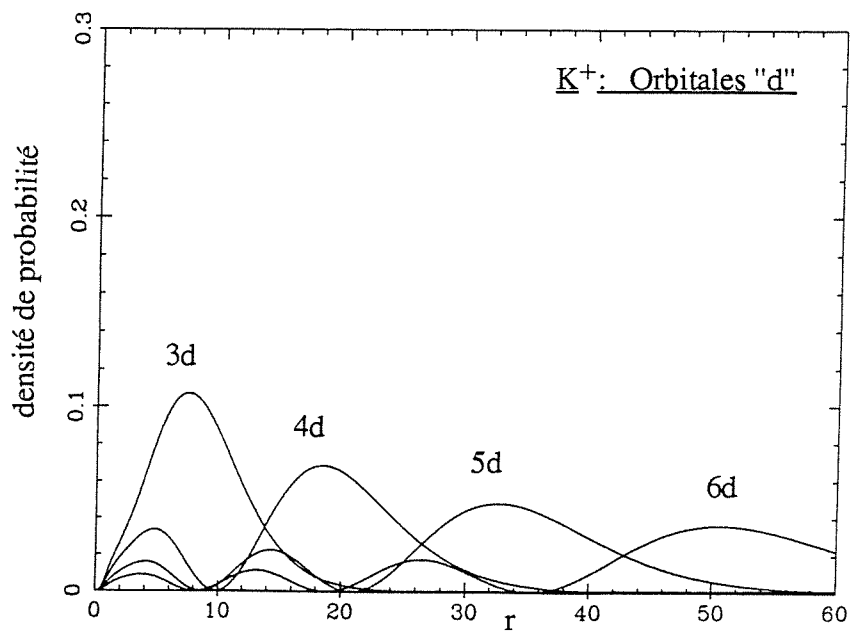
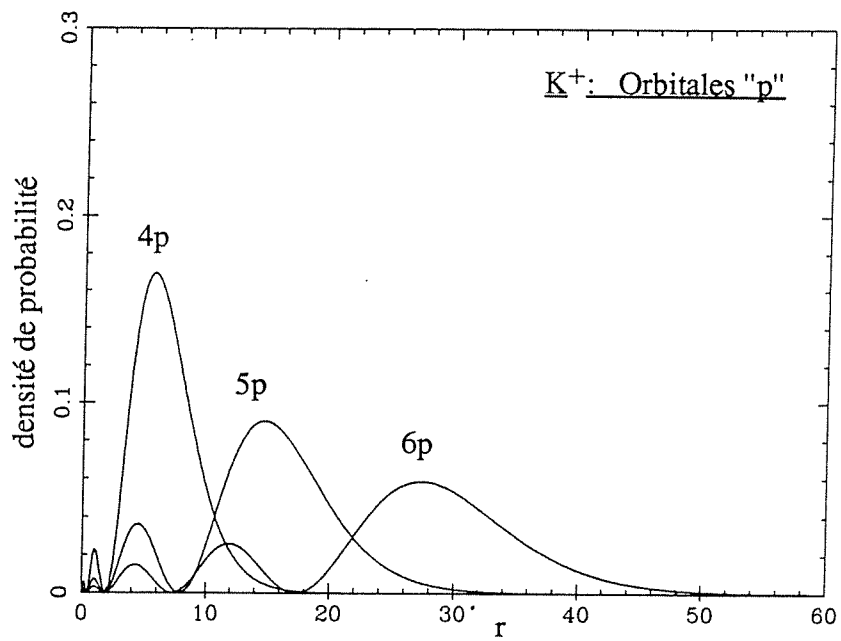
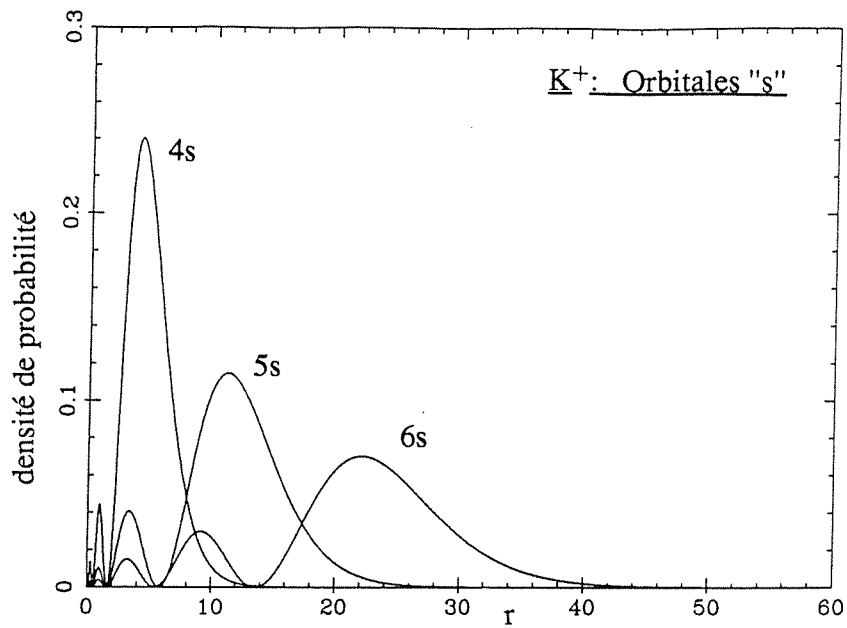
ANNEXE II

ANNEXE III



ANNEXE IV





REFERENCES

- ◇ M.ABRAMOWITZ and I.STEGUN (1965) "Handbook of Mathematical Functions" (ed. by ,
Dover, New-york)
- ◇ A.ALIKACEM (1986) Thèse d'état, Université de Lyon I. (non publié).
- ◇ P.L.ALTICK and E.N.MOORE (1965) Phys.Rev.Letters, 15, 100.
- ◇ G.ASPROMALLIS, Y.KOMNINOS and C.NICOLAIDES (1984) J.Phys.B, 17, L451.
- ◇ M.AUBERT-FRECON and C.LE SECH (1981) J.Chem.Phys, 74, 2931.
M.AUBERT-FRECON, P.CEYZARIAT, A.M.JORUS and C.LE SECH (1981) J.Chem.Phys,
75, 5212.
M.AUBERT-FRECON, P.CEYZERAT, C.LE SECH and A.M.JORUS (1984) J.Phys.B, 17,
L7.
M.AUBERT-FRECON, C.LE SECH and P.PLUVINAGE (1984) J.Molec.Spect, 105, 276.
- ◇ M.BACALL (1982) Physica Scripta, T2/2, 467.
- ◇ E.BALSLEV and J.M.COMBES (1971) Commun.Math.Phys., 22, 280.
- ◇ K.E.BANYARD and G.J.SEDDON (1973) J.Chem.Phys., 58, 1132.
- ◇ L.BARBIER, M.T.DJERAD and M.CHERET (1986) Phys.Rev.A, 34, 2710.
- ◇ J.H.BARLETT (1937) Phys.Rev., 51, 661.
J.H.BARLETT, J.J.GIBBONS Jr and C.G.DUNN (1935) Phys.Rev., 47, 679.
- ◇ H.G.BERRY, I.MARTINSON, L.J.CURTIS and L.LUNDIN (1971) Phys.Rev.A, 3, 1934.
H.G.BERRY, J.DESESQUELLES and M.DUFAY (1971) Phys.Rev.A, 6, 600.
H.G.BERRY, R.L.BROOKS, J.E.HARDIS and W.J.RAY (1982) Nucl.Inst.Meth., 202,73.
- ◇ H.A.BETHE (1929) Z.Physik., 57, 815.
- ◇ A.K.BHATIA, A.TEMKIN and J.F.PERKINS (1967) Phys.Rev., 153, 177.
A.K.BHATIA and A.TEMKIN - (1975) Phys.Rev.A, 11, 2018.
- (1984) Phys.Rev.A, 29, 1895.
- ◇ A.BORDENAVE-MONTESQUIEU and P.BENOIT-CATTIN (1971) C.R.Acad.Sc.Paris, 272,
1473.
A.BORDENAVE-MONTESQUIEU, A.GLEIZES, M.RODIERE and P.BENOIT-CATTIN
(1973), J.Phys.B, 6, 1997.
A.BORDENAVE-MONTESQUIEU, P.BENOIT-CATTIN, A.GLEIZES and H.MERCHEZ
(1975), J.Phys.B, 8, L350.

- ◇ C.BOTTCHER and A.DALGARNO (1974) Proc.Roy.Soc.,340, 187.
- ◇ J.BOULMER, P.CAMUS and P.PILLET (1986) XI° Colloque sur la physique des collisions atomiques et electroniques, Université de METZ (France), non publié.
- ◇ B.H.BRANSDEN and A.DALGARNO (1953) Proc.Phys.Soc.,A 66, 904.
- ◇ G.BRASSENS (1964) *Les Copains d'abord*, édité par PHILIPS.
- ◇ G.BREIT (1930) Phys.Rev., 35,569.
- ◇ R.L.BROOKS and E.H.PINNINGTON (1980) Phys.Rev.A, 22,529.
- ◇ R.BRUCH (1982), Physica Scripta, 26, 381.
R.BRUCH, P.L.ALTICK, E.TRABERT and P.H.HECKMANN (1984) , J.Phys.B, 17, L655.
R.BRUCH, D.SCHNEIDER and N.STOLTERFOHT (1985) Proceedings of the XIV°ICPEAC, Abstracts of Contributed Papers, (Palo Alto) ed. by M.J.Coggida, D.L.Huestis and R.P.Solxon p.678.
- ◇ D.BURCH (1973) Proceedings of the VIII°ICPEAC, Invited Lectures and Progress Reports, (Belgrade) ed. by B.C.Cobic and M.V.Kurepa, p 97.
D.BURCH, J.BOLGER and C.F.MOORE - (1975) Phys.Rev.Letters, 34, 1067.
D.BURCH, J.BOLGER, D.SCHNEIDER and C.F.MOORE - (1976) Phys.Rev.Letters, 36, 166.
- ◇ P.G.BURKE (1963) Proc.Roy.Soc., 82, 443.
P.G.BURKE and D.D.McVICAR (1965) Proc.Roy.Soc., 86, 989.
P.G.BURKE, D.D.McVICAR and K.SMITH (1963) Phys.Rev.Letters, 11, 559.
P.G.BURKE, A.J.TAYLOR - (1966) Proc.Roy.Soc., 88, 549.
- (1969) J.Phys.B, 2, 44.
P.G.BURKE and K.SMITH (1963) Rev.Mod.Phys., 34, 458.
- ◇ P.CAMUS, P.PILLET and J.BOULMER (1984) J.Phys.B, 18, L481.
- ◇ T.S.CARLTON (1970) J.Chem.Phys, 53, 4234.
- ◇ H.CEDERQUIST, M.KISIELINSKI and S.MANNERVIK (1983) J.Phys.B, 16, L479.
- ◇ S.CHANDRASEKHAR (1944) Astrophys.J., 100, 176.
- ◇ M.CHERET and L.BARBIER (1984) Phys.Rev.A, 30, 1132.
- ◇ I.I.CHERLENYAK, S.M.KAZAKOV, O.V.KRISTOFOROV, V.I.LENDYEL, E.M.MASALOVICH and E.P.SABAD (1985) Proceedings of the XIV°ICPEAC, Abstracts of Contributed Papers, (Palo Alto) ed. by M.J.Coggida,D.L.Huestis and R.P.Solxon, p.693.
I.I.CHERLENYAK, V.I.LENDYEL, F.F.PAPP, N.I.ROMANJUK, E.P.SABAD, O.B.SCHPENICK and O.I.ZATSARINNY (1985) *ibid.* , p.692.
- ◇ C.D.H.CHISHOLM and U.ÖPICK (1964) Proc.Phys.Soc., 83, 541.
- ◇ B.CHRISTENSEN-DALSGAARD (1985) J.Phys.B, 18, L407.
- ◇ D.CROTHERS and R.McCARROLL (1987) J.Phys.B, à paraître.

- ◇ M.CIOCCA, M.ALLEGRINI, E.ARIMONDO, C.E.BURKHARDT, W.P.GARVER and J.J.LEVENTHAL (1986) Phys.Rev.Letters, 56, 704.
- ◇ M.J.CONNEELY and L.LIPSKY (1978) J.Phys.B, 11, 4135.
- ◇ A.S.COOLIDGE and H.M.JAMES (1937) Phys.Rev., 51, 855.
- ◇ J.W.COOPER, U.FANO and F.PRATS (1963) Phys.Rev.Letters, 10, 518.
J.W.COOPER, S.ORMONDE, C.H.HUMPHREY and P.G.BURKE (1967) Proc.Roy.Soc., 91, 285.
- ◇ C.A.COULSON and A.H.NEILSON (1961) Proc.Phys.Soc., 78, 831.
- ◇ N.R.DALY and R.E.POWELL (1967) Phys.Rev.Letters, 19, 1165.
- ◇ Y.N.DEMKOV and A.M.ERMOLAEV (1959) Sov.Phys.-JETP, 36, 633.
- ◇ P.DHEZ and D.L.EDERER (1973) J.Phys.B, 6, L59.
- ◇ G.D.DOOLEN (1975) J.Phys.B, 8, 525.
- ◇ G.W.F.DRAKE (1970) Phys.Rev.Letters, 24, 126.
- ◇ O.DULIEU and C. LE SECH (1987) Europhys. Letters, 3, 975.
- ◇ M.EIDELSBURG (1975) Thèse d'Etat, Université Paris 7, non publiée.
- (1972) J.Phys.B, 5, 2031.
- (1974) J.Phys.B, 7, 1476.
- ◇ ELBAZ (1984), *Mécanique Quantique*, Ellipses.
- ◇ A.M.ERMOLAEV and G.B.SOCHILIN (1964) Sov.Phys. Doklady, 9, 292.
- ◇ M.EYB (1976) J.Phys.B, 9, 101.
- ◇ U. FANO - (1961) Phys.Rev, 124, 1866.
U. FANO and J.W.COOPER - (1965) Phys.Rev, 137, A1364.
U.FANO and C.D.LIN (1974) IV^o International Conference on Atomic Physics, Heidelberg.
- ◇ H.FESCHBACH (1958) Ann.Phys., 5, 357.
H.FESCHBACH (1962) Ann.Phys., 19, 287.
- ◇ V.FOCK (1958) Kong.Norske Vid.Sels.Forhand., 31, 138.
- ◇ M.T.FONTENELLE, M.R.GALLAS and J.A.C.GALLAS (1986) J.Phys.B, 19, L639.
- ◇ K.FRANKOWSKI and C.L.PEKERIS (1966) Phys.Rev, 146, A46.
- ◇ D.E.FREUND, B.D.HUXTABLE and J.D.MORGAN III (1984) Phys.Rev A, 29, 980.
- ◇ C.FROESE-FISCHER (1969) Comp. Phys. Comm., 1, 151.
- ◇ A.FUNG and J.MATESE (1972) Phys.Rev A, 5, 22.
- ◇ F.GELEBART, R.J.TWEED and J.PERESSE (1976) J.Phys.B, 9, 1739.
- ◇ L.C.GREEN, M.N.LEWIS, M.M.MULDER, C.W.WYETH and J.W.WOLL Jr (1954) Phys.Rev, 93, 273.
L.C.GREEN, S.MATSUSHIMA, C.STEPHENS, E.K.KOLCHIN, M.M.KOHLER, Y.WANG, B.B.BALDWIN and R.J.WISNER (1958) Phys.Rev., 112, 1187.

- L.C.GREEN, C.STEPHENS, E.K.KOLCHIN, C.C.CHEN, P.R.RUSH, and C.W.UFFORD (1959) *J.Chem.Phys.*, 30, 1061.
- ◇ Y.HAHN, T.F.O'MALLEY and L.SPRUCH (1962) *Phys.Rev.*, 128, 932.
- ◇ D.R.HARTREE and A.L.INGMAN (1933) *Mem.Proc.Manchester Lit. and Phil.Soc.* 77, 79.
- ◇ A.HENRIET (1982) Thèse de 3^e cycle, Université Paris-Sud, non publiée.
- A.HENRIET, M.AUBERT-FRECON, C.LE SECH and F.MASNOU-SEEUWS (1984) *J.Phys.B*, 17, 3417.
- A.HENRIET, F.MASNOU-SEEUWS and C.LE SECH (1985) *Chem.Phys.Letters*, 118, 507.
- A.HENRIET and F.MASNOU-SEEUWS (1987) *J.Phys.B*, 20, 671.
- ◇ D.R.HERRICK and O.SINANOGLU (1975) *Phys.Rev.A*, 11, 97.
- ◇ P.J.HICKS and J.COMER (1975) *J.Phys.B*, 8, 1866.
- ◇ R.N.HILL (1977) *Phys.Rev.Letters*, 38, 643.
- ◇ J.O.HIRSCHFELDER (1963) *J.Chem.Phys.*, 39, 3145.
- ◇ Y.K.HO (1977) *J.Phys.B*, 10, L373.
- (1980) *Phys.Letters*, 79A, 44.
- (1981) *Phys.Rev.A*, 23, 2137.
- (1982) *J.Phys.B*, 17, L695.
- (1984) *J.Phys.B*, 10, L373.
- Y.K.HO and J.CALLAWAY (1985) *J.Phys.B*, 18, 3481.
- (1986) *Phys.Rev.A*, 34, 130.
- ◇ E.HOLØIEN (1970) *Nucl.Inst.Meth.*, 90, 229.
- ◇ H.HOTOP and W.C.LINEBERGER (1975) *J.Chem.Ref.data*, 4, 539.
- ◇ E.A.HYLLERAAS (1929) *Z.Physik*, 54, 347.
- ◇ K.ISHII and M.TOMITA (1978) *J.Phys.Soc.Japan*, 45, 230.
- ◇ K.JANKOWSKI and W.WOZNICKI (1965) *Bull.Acad.Pol.Sc.*, 13, 249.
- ◇ H.J.KAISER, E.HEINICKE, R.RACKWITZ and D.FELDMANN (1974) *Z.Physik*, 270, 259.
- ◇ T.KATO (1957) *Commun.Pure and Appl.Math.*, 10, 151.
- ◇ A.KASDAN and W.C.LINEBERGER (1974) *Phys.Rev.A*, 10, 1658.
- ◇ S.M.KAZAKOV and O.V.KRISTOFOROV (1985) *Proceedings of the XIV^o ICPEAC, Abstracts of Contributed Papers, (Palo Alto) ed. by M.J.Coggida, D.L.Huestis and R.P.Solxon p.144.*
- ◇ M.KLAPISCH (1969) Thèse d'état, Université Paris-Sud, non publiée.
- ◇ H.KLAR and M.KLAR (1980) *J.Phys.B*, 13, 1057.
- ◇ J.L.KRAUSE and R.S.BERRY (1986) *Comments At.Mol.Phys*, 18, 91.
- ◇ M.LE DOURNEUF (1976) Thèse d'Etat Paris 6, non publiée.
- ◇ J.LERAY (1984) *Lectures Notes in Physics*, 195, pp 235-247 (Berlin Springer).
- ◇ C.LE SECH and M.AUBERT-FRECON (1982) *J.Phys.B*, 15, L135.

- ◇ C.D.LIN - (1974) Phys.Rev.A, 10, 1986.
 - (1982a) Phys.Rev.A, 25, 76.
 - (1982b) Phys.Rev.A, 26, 2305.
 - (1983) Phys.Rev.A, 27, 22.
 - (1983b) J.Phys.B, 16, 723.
 - (1984a) Phys.Rev.A, 29, 2317.
 - (1984b) Phys.Rev.A, 29, 1019.
 - (1987) Comments At.Mol.Phys, 19, 89.
- ◇ D.W. LINDLE, T.A. FARRETT, U. BECKER, P.H. KOBRIN, C.M.TRUESDALE, H.G. KERKHOFF and D.A.SHIRLEY (1985) Phys.Rev.A, 31, 714.
- ◇ L.LIPSKY and A.RUSSEK (1966) Phys.Rev., 142, 59.
 L.LIPSKY and M.J.CONNEELY (1976) Phys.Rev.A, 14, 2193.
 L.LIPSKY, R.ANANIA and M.J.CONNEELY (1977) Atomic Data and Nucl. Data Tables, 20, 127.
- ◇ P.O.LÖWDIN (1959) J.Molec.Spect., 3, 46.
- ◇ D.W.MacARTHUR, K.B.BUTTERFIELD, D.A.CLARK, J.B.DONAHUE, P.A.M.GRAM, H.C.BRYANT, C.J.HARVEY,, W.W.SMITH, G.COMTET (1985) Phys.Rev.A, 32, 1921.
- ◇ J.K.L.MacDONALD (1933) Phys.Rev., 43, 830.
- ◇ M.R.C.MacDOWELL and J.P.COLEMAN (1970) *Introduction to the theory of ion-atom collisions*, North-Holland Pub.
- ◇ J.W.MacGOWAN, J.F.WILLIAMS, and E.K.CURLEY (1969) Phys.Rev., 180, 132.
- ◇ J.MACEK (1968) J.Phys.B, 1, 831.
- ◇ R.P. MADDEN et K. CODLING - (1963) Phys.Rev.Letters, 10, 516.
 - (1965) Astrophysical Journal, 141, 364.
- ◇ W.C. MARTIN (1973) J.Phys.Chem.Ref.Data, 2, 257.
- ◇ H.S.W.MASSEY (1950) *Negative Ions*, Cambridge Monographs in Physics, Cambridge University Press.
- ◇ A.MESSIAH (1964) *Mécanique Quantique* (DUNOD, Paris).
- ◇ W.H.MILLER (1966) Phys.Rev., 152, 70.
 - (1970) Chem.Phys.Lett., 4, 627.
- ◇ C.E.MOORE (1958) *Atomic Energies Levels*, Nat.Bureau of Standards.
- ◇ H.D.MORGAN and D.L.EDERER (1984) Phys.Rev.A, 29, 1901.
- ◇ G.MUNSCHY and P.PLUVINAGE (1954) J.Phys.Radium, 15, 122.
- ◇ D.W.NORCROSS (1974) Phys.Rev.Letters, 32, 192.
- ◇ R.S.OBEROI (1972) J.Phys.B, 5, 1120.
- ◇ N.ODA, F.NISHIMURA and S.TASHIRA - (1970) Phys.Rev.Letters, 24,42.
 - (1977) and F.KOIKE , Phys.Rev.A, 15, 574.

- ◇ T.F.O'MALLEY and S.GELTMAN (1965) Phys.Rev., 137, A1344.
- ◇ S.ORMONDE, W.WHITAKER and L.LIPSKY (1967) Phys.Rev.Letters, 19, 1161.
- ◇ D.H.OZA (1985) J.Phys.B, 18, L321.
- ◇ D.H.OZA and Y.K.HO (1985) Phys.Letters, 110A, 126.
- ◇ S.H.PATIL (1984) J.Chem.Phys., 80, 2689.
- ◇ T.A.PATTERSON, H.HOTOP, A.KASDAN, D.W.NORCROSS and W.C.LINEBERGER (1974) Phys.Rev.Letters, 32,189.
- ◇ C.L.PEKERIS (1958) Phys.Rev , 112, 1649.
 - (1959) Phys.Rev , 115, 1216.
 - (1962a) Phys.Rev , 126, 1470.
 - (1962b) Phys.Rev , 126, 143.
- ◇ R.H.PERROTT and P.L.STEWART - (1968) J.Phys.B, 1, 381.
 - (1968) J;Phys.B, 1, 1226.
- ◇ P.PLUVINAGE (1950) Ann.Physique (France) 5, 145.
 - (1951) J.Phys.Radium, 12, 789.
 - (1982) J.Physique, 43, 439.
- ◇ H.O.PRICHARD (1964) J.Chem.Phys, 60, 1496.
- ◇ J.J.QUEMENER, C.PAQUET and P.MARMET (1971) Phys.Rev.A, 4, 494.
- ◇ C.C.J.ROOTHAAN and A.W.WEISS (1960) Rev.Mod.Phys., 32, 194.
- ◇ E.RUDD - (1964) Phys.Rev.Letters, 13,503.
 - (1965) Phys.Rev.Letters, 15,580.
- ◇ L.SANCHE and P.D.BURROW (1972) Phys.Rev.Letters, 29, 1639.
- ◇ G.J.SCHULZ (1973) Rev.Mod.Phys., 45, 378.
- ◇ C.SCHWARTZ (1961) Phys.Rev., 123, 1700.
- ◇ W.H.E.SCWARTZ (1971) Chem.Phys.Letters, 10,478.
- ◇ D.SCOTT, N.S.HUQ, R.L.CHAMPION and L.D.DOVERSPIKE (1985) Phys.Rev.A10,1658.
- ◇ W. SHEARER-IZUMI (1977) Atomic Data and Nucl. Data Tables,20, 531.
- ◇ S.M.SILVERMAN and E.N.LASSETRE (1963), J.Chem.Phys, 40, 125.
- ◇ B.SIMONS (1973) Ann.Math., 97, 247.
- ◇ O.SINANOGLU and D.R.HERRICK (1975) J.Chem.Phys, 62, 886.
- ◇ J.SLATER, F.H.READ, S.E.NOVICK and W.C.LINEBERGER (1978) Phys.Rev.A17, 201.
- ◇ L.SPRUCH and M.KELLY (1959) Phys.Rev.,116, 911.
- ◇ R.F.STEWART, C.LAUGHLIN and G.A.VICTOR (1974) Chem.Phys.Letters, 29,353.
- ◇ T.P.TSIEN and R.P.PACK (1968) J.Chem.Phys, 49, 4247.
- ◇ R.J.TWEED and J.LANGLOIS (1987) J.Phys.B, 20, L259.
- ◇ P.WALSH and S.BOROWITZ (1959) Phys.Rev., 115, 1206.
 - (1960) Phys.Rev., 119, 1274.

- ◇ D.P.WANG, S.Y.TANG and R.H.NEYNABER (1987) J.Phys.B, 20, 767.
- ◇ S.WATANABE and C.D.LIN (1986) Phys.Rev.A34, 823.
- ◇ A.W.WEISS (1968) Phys.Rev., 166, 70.
- ◇ W.B.WESTERVELD, F.B.KETS, H.G.M.HEIDEMAN and J.van ECK (1979) J.Phys.B, 12, 2575.
- ◇ R.WHIDDINGTON and M.PRIESTLY - (1935) Proc.Leeds Phil.Soc., 2, 81.
- (1937) Proc.Leeds Phil.Soc., 3, 257.
- ◇ WILDT (1939) Astrophys.J., 89, 295.
- ◇ R.E.WILLIAMSON (1942) Astrophys.J., 96, 438.
- ◇ P.R. WOODRUFF and J.A.R.SAMSON (1982) Phys.Rev.A, 25, 848.
- ◇ M.S.WU and W.H.TSAI (1985) J.Phys.B, 18, L641.
- ◇ F.WUILLEUMIER, M.Y.ADAM,N.SANDNER and V.SCHMIDT (1980) Jour.Phys. Lettres (Paris), 41, L373.
- ◇ B.YA'YAKOBI (1966) Phys.Letters, 23, 655.

