



HAL
open science

Problème coulombien à trois corps en mécanique quantique

Benoît Grémaud

► **To cite this version:**

Benoît Grémaud. Problème coulombien à trois corps en mécanique quantique. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1997. Français. NNT : . tel-00011786

HAL Id: tel-00011786

<https://theses.hal.science/tel-00011786>

Submitted on 7 Mar 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**LABORATOIRE
KASTLER BROSSEL**



Thèse de doctorat de l'Université Paris 6

Spécialité : Physique Quantique

présentée par

Benoît Grémaud

Pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS 6

Sujet :

**Problème Coulombien à Trois Corps
en Mécanique Quantique**

Soutenue le 2 juillet 1997 devant le jury composé de :

Mme M. AYMAR	rapporteur
M. D. DELANDE	directeur de thèse
M. P. GASPARD	rapporteur
Mme A. SUZOR-WEINER	Présidente
M. A. HUETZ	
M. J.P. PIQUE	

Je remercie les directeurs du Laboratoire Kastler Brossel, Jacques Dupont-Roc et Michèle Leduc de m'y avoir accueilli, me permettant ainsi de mener à bien ce travail de thèse.

Je remercie Mireille Aymar, Annick Suzor-Weiner, Jean-Paul Pique et Alain Huetz d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse et d'avoir consacré une partie de leur temps à lire ce mémoire et pour les suggestions qu'ils ont pu faire.

Je remercie vivement Pierre Gaspard de m'avoir accueilli pendant deux années dans son équipe à l'Université Libre de Bruxelles et pour m'avoir initié au monde des théories semi-classiques. J'ai pu apprécier la qualité de ses approches de problèmes complexes : garder une rigueur mathématique, tout en faisant ressortir clairement le contenu physique des expressions. J'espère que ces deux années seront le début d'une collaboration étroite entre les deux laboratoires.

J'ai eu la chance d'effectuer ce travail de thèse sous la direction de Dominique Delande. Il a été un excellent directeur de thèse, sachant me diriger par des conseils précis et clairs, tout en me laissant une grande liberté dans mon travail de recherche. Sa disponibilité et sa gentillesse ont permis à ces années de thèse de se dérouler dans une atmosphère agréable et motivante. Au-delà, il a su me donner l'exemple d'un physicien dominant de nombreux domaines de la physique et ayant le souci permanent de concilier théorie et expérience. Son habileté à extraire les idées physiques de problèmes extrêmement compliqués m'a souvent impressionné et a été pour moi une motivation supplémentaire. Pour tout cela je tiens à le remercier.

Je voudrais également remercier Andreas et Kuba pour avoir partagé les longues journées passées devant des ordinateurs récalcitrants, incapables de comprendre ce que l'on leur demandait de faire, restant même insensibles aux pires invectives extraites des cultures allemandes, polonaises et françaises.

De nombreuses personnes ont contribué indirectement à ce travail, en m'en éloignant. Je remercie Olivier et Laurent, rencontrés à Bruxelles, qui m'ont fait connaître et partager une culture que l'on pourrait croire identique, mais qui s'est révélée différente et enrichissante.

Sudhir a eu une influence importante lors de ces deux années passées à Bruxelles. Toutes nos discussions ont enrichi non seulement ma culture en physique, mais surtout mes connaissances sur l'Inde (ce qui m'a aussi fait faire des progrès en anglais, mais dont malheureusement les effets s'estompent depuis son départ).

Je remercie aussi mes amis du rugby, plus fidèles aux entraînements que je ne l'ai été pendant les mois précédant la soutenance. Qu'ils soient assurés

de mon retour sur les pelouses (du moins ce qu'il en reste), non pas pour évacuer un trop plein d'agressivité, mais bel et bien pour le plaisir du jeu.

Mes parents ont aussi leur part dans ce travail, même s'il faut remonter quelques années en arrière. Leur patience pour tenter d'éduquer et de faire travailler un gamin insupportable et paresseux est finalement récompensée (peut-être pas pour l'éducation...)

Enfin, par dessus tout, je tiens à remercier ma femme, Sandra, grâce à qui ce travail a pu être ce qu'il est. Elle a supporté patiemment mes sautes d'humeur, elle a su me soutenir et m'encourager dans mes moments de doute. Elle, mieux que quiconque, m'a apporté l'équilibre indispensable à ce travail de longue haleine.

1. INTRODUCTION

De tous les systèmes quantiques dont la dynamique classique n'est pas intégrable (et donc éventuellement chaotique), le problème coulombien à trois corps est sûrement le plus célèbre. Tout physicien a au moins une fois entendu parler des travaux menés sur ce sujet par H. Poincaré au XIX^{ème} siècle [1] et également de l'impossibilité de la quantification de l'état fondamental l'atome d'hélium par les techniques développées par les pionniers de la mécanique quantique au début du siècle [2]. D'un point de vue théorique ce problème est resté très longtemps ouvert et ce n'est que très récemment qu'il a été résolu, par D. Wintgen et ses collaborateurs de l'université de Freiburg [3]. Leurs travaux sont l'aboutissement de ceux initiés dans les années 70 et dans le cadre plus général du *chaos quantique* par M.C. Gutzwiller, qui le premier a mis en évidence les liens entre la dynamique classique et la dynamique quantique dans le cadre de systèmes chaotiques [4].

S'il a fallu attendre les 15 dernières années pour voir évoluer notablement la compréhension du problème coulombien à trois corps sur un plan théorique, il n'en est pas de même sur le plan expérimental, qui n'a jamais cessé de connaître une activité intense : depuis les premières observations de sections efficaces de photo-ionisation de l'atome d'hélium par R.P. Madden et K. Codling dans les années 60 [5] jusqu'aux très récentes observations faites par l'équipe de G. Kaindl et M. Domke [6, 7] (Berlin) également sur des sections efficaces. On peut également citer les observations faites par l'équipe de A. Huetz [8–10] sur des sections efficaces différentielles de double photo-ionisation, explorant ainsi une région différente du spectre [8–10]. De nombreux autres systèmes ont également été étudiés comme, par exemple, l'ion hydrogène négatif (H^-) [11] ou bien des atomes plus lourds possédant un coeur électronique (Be, Mg, Ba...), pour lesquels certains effets spécifiques comme le couplage spin-orbite deviennent importants (voir la référence [12] pour une revue complète des propriétés de ces atomes).

Il est bien clair que le problème coulombien à trois corps ne se résume pas aux atomes à deux électrons, mais peut aussi se retrouver en physique moléculaire avec l'ion hydrogène moléculaire H_2^+ ou même dans des composés plus étranges comme un assemblage de deux protons et d'un anti-proton [13]. Néanmoins, ce travail de thèse se plaçant dans le cadre de l'étude des sys-

tèmes quantiques dont la dynamique classique est chaotique, c'est surtout à l'étude des atomes à deux électrons dont l'atome d'hélium est le prototype que nous allons nous consacrer. Plus particulièrement, les états intéressants sont ceux pour lesquels les deux électrons sont très excités et avec des degrés d'excitation comparables, de telle sorte que les effets de la répulsion coulombienne soient importants, engendrant une dynamique chaotique. Si ce travail de thèse a pu être accompli au Laboratoire Kastler Brossel, c'est parce qu'il s'est inscrit en continuité des travaux de recherche effectués au sein du groupe "Dynamique des Systèmes Complexes" dirigé par D. Delande. L'activité du groupe est centrée sur l'étude de systèmes atomiques simples dont la dynamique classique est chaotique. Avant le début de ce travail, les deux systèmes étudiés étaient l'atome d'hydrogène soit en champ magnétique soit en champ électrique micro-onde : on prend un système intégrable, l'atome d'hydrogène, et on le perturbe fortement pour obtenir du chaos. L'atome d'hydrogène en champ magnétique, après avoir tenu compte de l'invariance par rotation autour de l'axe défini par le champ, possède deux degrés de liberté, le minimum pour observer une dynamique chaotique dans un système indépendant du temps. L'atome d'hydrogène en champ micro-onde a toujours deux degrés de liberté, mais la dépendance temporelle ajoute une dimension supplémentaire. Pour continuer dans le sens d'une complexité de plus en plus grande et donc d'une dynamique de plus en plus riche, une des possibilités est de perturber l'atome d'hydrogène par la présence d'un deuxième électron, ce qui mène donc naturellement au problème coulombien à trois corps. La dynamique classique est alors beaucoup plus riche, notamment du fait de la dimension de l'espace des phases (6 degrés de liberté a priori), mais aussi parce qu'elle n'est jamais entièrement chaotique. Cette complexité est la contrepartie de l'exigence de travailler sur un système réel, au contraire de beaucoup d'études du chaos quantique. Cette complexité se retrouve bien sûr dans la dynamique quantique, aussi bien dans la résolution numérique du problème que dans l'interprétation des résultats (et même de leur présentation : la fonction d'onde dépend des 6 degrés de liberté). Ce mémoire de thèse expose de nombreux aspects de cette complexité, d'une part dans la résolution et d'autre part dans les effets dus au chaos.

Dans le premier chapitre, nous faisons tout d'abord des rappels sur les propriétés générales des atomes à deux électrons. L'accent est mis sur l'impossibilité a priori de trouver des bons nombres quantiques du fait de la non-intégrabilité de la dynamique classique. Néanmoins, il est possible par des considérations de théorie des groupes et dans le cadre d'approximations raisonnables d'exhiber des systèmes de classification permettant un accord qualitatif avec les observations expérimentales [14]. Finalement, on évoquera les travaux très récents du groupe de l'université de Freiburg, qui marqueront

très certainement d'une pierre blanche les avancées dans ce problème.

Pour pouvoir analyser les effets du chaos dans le problème à trois corps, il est nécessaire de résoudre de manière exacte la dynamique quantique. Il faut incorporer tous les degrés de liberté et traiter de manière exacte les interactions coulombiennes. Une difficulté supplémentaire s'introduit du fait du caractère auto-ionisant des états doublement excités de l'atome d'hélium. Enfin, nous ne tenons pas compte des effets d'électrodynamique quantique, ni des effets relativistes, notre centre d'intérêt étant l'étude du chaos. Ils pourront éventuellement être traités perturbativement à partir de nos calculs exacts. Le deuxième chapitre est donc entièrement consacré aux différentes méthodes que nous avons combinées pour la résolution numérique du problème quantique. Ces techniques sont toujours expliquées dans un cadre le plus général possible, puis leur application au problème à trois corps est présentée en détail. Ces méthodes s'inspirent de celles employées par le groupe de D. Wintgen (Freiburg), mais tout ce qui est présenté dans ce chapitre a été entièrement développé au cours de ce travail de thèse. Ceci est justifié a fortiori par la complexité des programmes obtenus. En effet, il est presque impossible de pouvoir les utiliser parfaitement sans les avoir écrits soi-même, notamment pour en connaître les limitations. Celles-ci sont discutées à la fin de ce chapitre.

Le troisième chapitre s'inscrit en continuité avec le précédent puisqu'il met en valeur la précision de nos calculs, en les comparant avec des résultats expérimentaux obtenus très récemment. Ainsi, les sections efficaces de photo-ionisation dans l'atome d'hélium et l'ion hydrogène négatif que l'on a pu calculer reproduisent parfaitement les courbes expérimentales. Dans le cas de l'hélium, nous montrons ainsi que les expériences actuelles sont à la limite d'atteindre un régime fortement chaotique où des comportements différents de ceux observés jusqu'à présent sont attendus. Nous montrons aussi que les programmes développés permettent de résoudre des systèmes très différents comme la molécule H_2^+ , mettant en évidence les effets des termes habituellement négligés dans le cadre de l'approximation Born-Oppenheimer. En outre, nous expliquons comment nous pouvons tenir compte des corrections relativistes d'électrodynamique quantique et de structure fine, ce qui permettrait à terme de donner une base théorique pour des expériences de métrologie (mesure du rapport masse électron/masse du proton).

Le dernier chapitre, qui est la motivation initiale de ce travail de thèse, est consacré aux effets du chaos dans les atomes à deux électrons. Une rapide introduction est faite concernant les propriétés de la dynamique classique chaotique et les liens qui peuvent exister avec la mécanique quantique. Puis dans une première partie on montre comment on peut retrouver les propriétés classiques (actions des orbites périodiques) à partir des quantités quantiques :

c'est la "scaled spectroscopy" (spectroscopie d'échelle). Dans une deuxième partie, nous nous intéressons à la dynamique des niveaux, c'est-à-dire aux variations des énergies propres du système en fonction d'un paramètre mesurant la force relative du couplage inter-électronique. On montre notamment, comment après de multiples croisements ou anti-croisements avec d'autres niveaux, les résonances les plus fines se construisent. Le parallèle est fait avec la mécanique classique, mettant en valeur le rôle des orbites périodiques stables.

2. LES PROPRIÉTÉS QUANTIQUES

Dans ce chapitre, nous décrivons l'évolution des approches du problème coulombien à trois corps en mécanique quantique. Sauf mention contraire, toutes les commentaires sont fait par rapport à l'atome d'hélium. En général, ces théories s'appliquent relativement bien aux autres atomes à deux électrons, notamment H^- . En revanche, nous ne traiterons pas le cas de la molécule H_2^+ , dont la structure est parfaitement connue.

2.1 Constantes du mouvement, nombres quantiques exacts

Comme il l'a été déjà mentionné dans l'introduction, l'atome d'hélium a été un des premiers échecs de la quantification à la Bohr. C'est Einstein [15], en 1917, qui a montré que ces règles de quantification nécessitaient la présence de tores invariants dans l'espace des phases, c'est-à-dire que le système devait posséder autant de constantes du mouvement indépendantes qu'il y avait de degrés de liberté. Or, à la fin du XIX^{ème} siècle, Poincaré avait déjà mis en évidence le caractère chaotique du problème à trois corps et a finalement conclu qu'il n'existait pas de constante du mouvement autre que le moment angulaire et l'énergie totale. Ainsi, la quantification à la Bohr de l'atome d'hélium s'avérait impossible.

Or, en mécanique quantique, la classification des états d'un système est relié à la diagonalisation simultanée d'opérateurs représentant des grandeurs physiques conservées. Ainsi les trois nombres quantiques (n, l, m) de l'atome d'hydrogène sont respectivement reliés à la diagonalisation de l'hamiltonien, du moment angulaire total et de sa projection sur un axe fixe. Dans le cas de l'atome d'hélium, mis à part le moment angulaire total et l'énergie, l'absence de quantité conservée rend impossible toute classification naturelle. Néanmoins, en se basant sur des considérations expérimentales et théoriques, différentes classifications approximatives ont été introduites.

Lorsqu'on néglige les structures fines et hyperfines (dans le cas de l'atome d'hélium, le déplacements des niveaux est au plus de l'ordre de la fraction de meV), le moment angulaire orbital total et sa projection le long d'un axe fixe sont des bons nombres quantiques. La parité est elle aussi un bon nombre quantique. L'identité entre les deux électrons nous permet de séparer les états selon la symétrie (paire ou impaire) de la fonction d'onde spatiale lors de l'échange des deux électrons. Le principe de Pauli impose alors à la fonction d'onde de spin de s'adapter en conséquence afin que la fonction d'onde totale soit antisymétrique. La notation habituellement utilisée est la suivante :

$$(2.1) \quad {}^{2S+1}L^{\pi}$$

où $S = (0, 1)$ est la valeur du spin total (états singulets, états triplets), $\pi = (e, o)$ est la parité (paire, impaire) et $L = 0, 1, 2, \dots$ est le moment angulaire orbital total (états S, P, D, ...) Ce sont donc les seuls nombres quantiques exacts de l'atome d'hélium. La projection du moment angulaire total sur un axe fixe du laboratoire n'est pas prise en compte dans cette notation, car les énergies propres du système n'en dépendent rigoureusement pas. Enfin, on notera que la parité des états S est nécessairement paire (voir chapitre 3).

2.2 Structure schématique du spectre

La classification la plus simple des états de l'hélium est basé sur l'approche perturbative. Les deux électrons sont considérés comme deux particules indépendantes perturbées par la répulsion coulombienne. Chaque électron possède donc ses propres nombres quantiques habituels (n, l, m) et un état de moment angulaire total est donné par les règles d'addition de deux moments cinétiques. Un état s'écrit donc :

$$(2.2) \quad |n_1 n_2 l_1 l_2 L M\rangle \pm |n_2 n_1 l_2 l_1 L M\rangle$$

les combinaisons \pm correspondent respectivement aux états singulets et triplets. La parité est alors $(-1)^{l_1+l_2}$. Implicitement, on ne tient donc pas compte des couplages avec les niveaux de nombres quantiques n_i et l_i différents (tout en restant à L, S, π fixés). La notation qui ressort de cette approche est finalement :

$$(2.3) \quad n_1 l_1 n_2 l_2 {}^{2S+1}L^\pi$$

Cette classification nous permet de donner une allure schématique du spectre de l'hélium. Le zéro d'énergie est fixé comme étant l'énergie de l'atome doublement ionisé He^{++} . Lorsqu'on lui ajoute un électron, on obtient l'ion He^+ simplement ionisé dont les niveaux forment une série de Rydberg convergeant vers le seuil de double ionisation. A chacun de ces niveaux vient se greffer d'autres séries de Rydberg qui correspondent aux niveaux hydrogénoïdes du deuxième électron. On a donc cette structure d'une infinité de séries de Rydberg, dont les seuils de convergence forment eux-mêmes une série de Rydberg (voir figure 2.1), qui elle converge vers la limite de double ionisation. Au-delà du quatrième seuil de simple ionisation, les premiers niveaux d'une série se mélangent aux séries issues du seuil précédent.

Il faut évidemment raffiner cette allure grossière en tenant compte de la répulsion inter-électronique. Un premier effet est de décaler systématiquement les niveaux vers les énergies plus élevées, tout en levant la dégénérescence entre les niveaux de mêmes nombres quantiques principaux n_1 et n_2 . Le deuxième effet ne concerne que les séries au-delà du premier seuil, pour lesquelles les deux électrons sont dans des états excités. Tous les états deviennent en fait des résonances. En effet, du fait de l'interaction entre les deux électrons, chaque état est couplé au(x) continuum (continua) issus du ou des seuils plus bas en énergie. Ces résonances correspondent au phénomène physique d'auto-ionisation : un électron en tombant dans un niveau plus bas, cède suffisamment d'énergie à l'autre électron pour lui permettre de s'ioniser. Ce phénomène est impossible pour les états en dessous du premier seuil d'ionisation et donc ces états restent des états liés, la série est discrète (voir figure 2.1). Ainsi, les niveaux de He^+ donnant les limites d'accumulation des différentes séries de Rydberg deviennent les seuils de simple ionisation. Si l'on désigne par N le nombre quantique principal associé aux niveaux de He^+ , tous les niveaux contenus dans les séries convergeant vers ce seuil seront de la forme $Nl_1 n l_2$, avec $n \geq N$. La notation (2.3) est parfois modifiée et présentée sous la forme la suivante :

$$(2.4) \quad Nl_1 n l_2 {}^{2S+1}L^\pi$$

avec $n \geq N$. N est alors appelé nombre quantique principal et correspond à l'électron "interne", n correspondant à l'électron externe. On peut donner quelques ordres de grandeurs : la différence d'énergie entre le fondamental et le seuil de double ionisation est d'environ 79 eV. Le premier seuil de simple

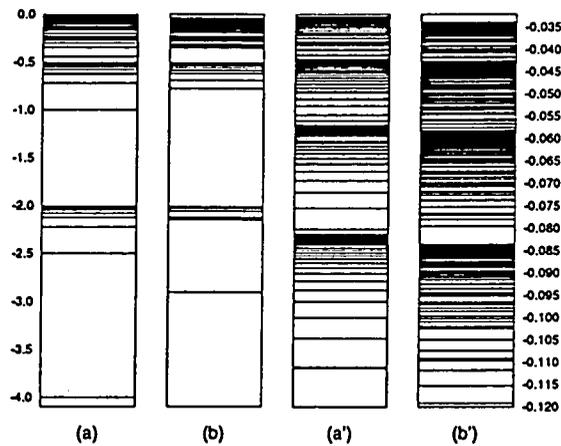


FIG. 2.1 - *Allure schématique du spectre de l'atome d'hélium. Les spectres (a) et (a') correspondent au cas où il n'y pas de répulsion entre les deux électrons, tandis que (b) et (b') correspondent à He. Les échelles sont en unités atomiques ($1 \text{ u.a.} = 27.2 \text{ eV}$). Les deux colonnes de gauches donnent la totalité des deux spectres, celles de droites la partie correspondant aux états au-delà du cinquième seuil de simple-ionisation, les seuils $N = 5, 6, 7, 8$ sont visibles. On voit clairement les différentes séries de Rydberg s'accumulant vers le seuil de double ionisation. Dans le cas intégrable les séries sont parfaitement régulières, tandis que dans le cas de l'atome d'hélium, non seulement les états ont été décalés vers les plus hautes énergies, mais la levée des dégénérescences coulombiennes donne lieu à un spectre irrégulier, traduisant la non-intégrabilité du système.*

ionisation est situé à 24.6 eV au-dessus de l'état fondamental. Le premier état auto-ionisant est à environ 60 eV au-dessus du fondamental. Ces écarts d'énergie expliquent les difficultés expérimentales pour faire des transitions à un photon vers les états doublement excités, car les longueurs d'onde sont de l'ordre de grandeur de 20 nanomètres, donc dans l'ultraviolet lointain.

2.3 Premières observations

En 1963 R.P. Madden et K. Codling ont pu observer les premiers états auto-ionisants de l'atome d'hélium correspondant à $N = 2$ [5]. Cette expérience consistait à exciter le niveau fondamental de l'hélium ($1s^2 \ ^1S^e$) par un rayonnement synchrotron pour effectuer une transition à un photon vers des états doublement excités du type $2l_1 n l_2 \ ^1P^o$. Alors que l'on s'attend à observer trois séries convergeant vers le seuil $N = 2$ (i.e. $2snp$, $2pns$ et $2pnd$), une seule a pu être observée et a été interprétée par J.W. Cooper, U. Fano et F. Prats [16] comme étant en fait un mélange des deux premières $2snp + 2pns$.

Ils ont en fait proposé une nouvelle classification plus élaborée pour les états de $N = 2$ (et $\ ^1P^o$), mélangeant entre eux les différents (l_1, l_2) possibles mais toujours à (n) fixé, plus précisément :

$$(2.5) \quad \begin{aligned} (sp, 2n+) &\propto 2snp + 2pns \\ (sp, 2n-) &\propto 2snp - 2pns \\ (2p, nd) &= 2pnd \end{aligned}$$

leur interprétation était la suivante : les états de la série $(sp, 2n+)$ sont symétriques (en l_1 et l_2) et de ce fait la probabilité de trouver les deux électrons à une même distance du noyau est bien plus élevée que pour les états de la série $(sp, 2n-)$. La série $(sp, 2n+)$ (resp. $(sp, 2n-)$) correspondrait alors à un mouvement en phase (resp. en opposition de phase) des deux électrons.

De cette classification, ils ont pu déduire plusieurs conséquences. Les électrons ayant une probabilité plus élevée de se trouver à courte distance l'un de l'autre pour les états de la série $(sp, 2n+)$ que pour ceux de la série $(sp, 2n-)$, la répulsion entre les deux électrons y est donc plus forte en moyenne. Les états $(sp, 2n+)$ sont à un niveau d'énergie plus élevée que les états $(sp, 2n-)$. De plus, le recouvrement des états $(sp, 2n+)$ avec le fondamental (pour lequel les deux électrons sont simultanément très près du noyau) est bien plus important que pour les états $(sp, 2n-)$. De ce fait, la probabilité de transition à un photon est favorisée vers les états $(sp, 2n+)$, ce qui explique les sections efficaces observées expérimentalement.

Cette nouvelle classification est certes un pas important pour pouvoir expliquer les expériences de l'époque, mais elle reste basée sur la théorie des perturbations, négligeant le mélange entre les niveaux de différents n . Bref, elle suppose implicitement une quasi-régularité du système, évidemment en désaccord avec la dynamique chaotique du système classique.

2.4 La classification d'Herrick

2.4.1 Les origines

Il faut attendre l'année 1975 pour qu'une nouvelle classification soit introduite. Elle fait suite à des expériences de plus en plus précises, atteignant des niveaux de plus en plus excités pour lesquels la classification Nl_1nl_2 est complètement inadaptée. De même, la classification de Fano est incapable de prédire de façon précise les différences dans les probabilités de transitions observées. Cette nouvelle classification est proposée par O. Sinanoglu et D.R. Herrick [17] et a été plusieurs fois améliorée et reconsidérée dans un cadre plus général [14, 18–21]. Elle trouve ses origines dans les premières méthodes de calculs quantiques non perturbatives développées dans ces années. Les outils informatiques disponibles à cette époque rendaient néanmoins nécessaires certaines approximations. La plus fructueuse et qui a conduit cette nouvelle classification est de ne pas considérer les mélanges entre les niveaux de N différents, c'est-à-dire qu'on diagonalise une sous-matrice dans laquelle l'électron interne appartient à un niveau d'énergie bien déterminé N , tandis que les autres nombres quantiques n , l_1 et l_2 prennent "toutes" les valeurs possibles ("toutes" signifiant dans la limite de la taille mémoire disponible).

Or, en unités atomiques, l'hamiltonien d'un atome héliumöide (un noyau de charge Z et deux électrons) peut se mettre sous la forme suivante (voir chapitre 3 pour une explication plus détaillée) :

$$(2.6) \quad H = \frac{1}{2}(\mathbf{P}_1^2 + \mathbf{P}_2^2) - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \lambda \frac{1}{r_{12}}$$

avec $\lambda = 1/Z$. On peut séparer H en trois parties, pour tenir compte de l'approximation précédente :

$$\begin{aligned}
 (2.7) \quad H_1 &= -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_1} \\
 H_2 &= -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \frac{2}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} \right) \\
 V &= -\frac{1}{r_2} + \lambda \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{2} \frac{l_2^2}{r_2^2}
 \end{aligned}$$

H_1 est diagonal et constant ($= -\frac{1}{2N^2}$). H_2 n'agit que sur la partie radiale en r_2 et ne couple pas les différentes valeurs de l_1 et l_2 . Le couplage important vient donc de l'opérateur V , dont l'expression devient quand $r_2 \gg r_1$:

$$(2.8) \quad V = (\lambda - 1) \frac{1}{r_2} + \frac{2\lambda r_1 \cos \theta_{12} + l_2^2}{2r_2^2}$$

le seul couplage à l'ordre $1/r_2^2$ entre les différentes valeurs de l_1 et l_2 provient donc de l'opérateur $\hat{A} = 2\lambda r_1 \cos \theta_{12} + l_2^2$. Diagonaliser cet opérateur permet d'obtenir un hamiltonien effectif ne portant plus que sur la variable radiale r_2 , Chaque valeur diagonale de \hat{A} donnant un potentiel effectif différent correspondant à une voie ouverte différente. La partie de la fonction faisant intervenir les cinq degrés de liberté autre que r_2 est appelée "channel state" (fonction de voie). C'est à partir de cette idée qu'Herrick a pu développer sa nouvelle classification et la replacer dans le contexte du groupe dynamique de l'atome d'hydrogène.

2.4.2 Le groupe de symétrie dynamique $SO(4)$ de l'hydrogène

On peut considérer ce groupe comme une extension naturelle du groupe $SO(3)$ des rotations, qui pour (n, l) fixés permet de changer le nombre quantique magnétique m . Dans le groupe $SO(4)$, seul n est fixé et tous les états (l, m) sont considérés de manière équivalente. Ce groupe est relié à la constante du mouvement du problème coulombien, le vecteur de Runge-Lenz [22, 23] :

$$(2.9) \quad \mathbf{a} = \frac{1}{2} (\mathbf{l} \times \mathbf{p} - \mathbf{p} \times \mathbf{l}) + \frac{\mathbf{r}}{r}$$

plus précisément, le groupe dynamique est formé des deux opérateurs \mathbf{l} et $\mathbf{b} = n\mathbf{a}$, qui vérifient les relations de commutations suivantes :

$$(2.10) \quad [l_i, l_j] = \varepsilon_{ijk} l_k \quad [b_i, b_j] = \varepsilon_{ijk} l_k \quad [l_i, b_j] = \varepsilon_{ijk} b_k$$

En outre l'opérateur $l^2 + b^2$ est un invariant du groupe (opérateur de Casimir) et on a : $l^2 + b^2 = n^2 - 1$.

On peut montrer en particulier qu'à l'intérieure de la couche n , on a les égalités suivantes (Remplacement de Pauli [24]) :

$$(2.11) \quad \mathbf{r} = \frac{3}{2} n \mathbf{b} \quad \frac{\mathbf{r}}{r} = \frac{1}{n} \mathbf{b}$$

La diagonalisation de b_z permet donc, par exemple, un calcul direct de l'effet Stark linéaire. La relation entre la base "sphérique" (l^2, l_z diagonaux) et la base Stark (l_z, b_z diagonaux) est la même qu'entre les bases $|j_1 j_2 J M\rangle$ et $|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$, et est donnée par des coefficients de Clebsch-Gordan usuels [25, 26].

2.4.3 L'atome d'hélium : $SO(4)_1 \otimes SO(4)_2$

C'est justement l'effet Stark induit par l'électron externe sur l'électron interne dont Herrick a voulu tenir compte. Pour cela, il a construit une nouvelle base notée $|NnKTLM\rangle$, à partir de la base sphérique $|Nl_1, nl_2 LM\rangle$, soit :

$$(2.12) \quad |NnKTLM\pi\rangle = \sum_{l_1, l_2} |Nl_1, nl_2 LM\rangle D_{Nl_1, nl_2}^{KTL\pi}$$

où $D_{Nl_1, nl_2}^{KTL\pi}$ est une expression compliquée faisant intervenir un coefficient $9 - j$. Dans cette nouvelle base, L^2 et L_z sont bien évidemment diagonaux, mais aussi l'opérateur $\mathbf{B} = \mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1$. Plus précisément, pour N, n, L, M fixés, on a :

$$(2.13) \quad \begin{aligned} \mathbf{B}^2 &= (n + K)^2 - 1 + T^2 - L(L + 1) \\ (\mathbf{B.L})^2 &= T^2(n + K)^2 \end{aligned}$$

avec les conditions suivantes :

$$(2.14) \quad \begin{aligned} T &= 0, 1, \dots, \min(L, N - 1) \\ K &= N - 1 - T, N - 3 - T, \dots, -N + 3 + T, -N + 1 + T \end{aligned}$$

Dans le cas où $n \gg N$ (l'électron externe est dans un état très excité), les deux expressions précédentes conduisent aux égalités :

$$(2.15) \quad \begin{aligned} \mathbf{b}_1 \cdot \frac{\mathbf{r}_2}{r_2} &= -K \\ |\mathbf{L} \cdot \frac{\mathbf{r}_2}{r_2}| &= |l_1 \cdot \frac{\mathbf{r}_2}{r_2}| = T \end{aligned}$$

la dernière égalité a tenu compte de la relation $l_2 \cdot \mathbf{r}_2 = 0$. Les nombres quantiques T et K représentent donc dans cette limite la projection des opérateurs $SO(4)_1$ l_1 et \mathbf{b}_1 de l'électron interne le long de la direction donnée par l'électron externe. Le changement de base effectué au début du paragraphe correspond donc d'une part au passage dans le référentiel mobile lié à l'électron externe, puis d'autre part au passage dans la base Stark de l'électron interne (toujours relativement à la direction donnée par l'électron externe). Le lien entre ces états et les fonctions de voie introduites précédemment est mis en valeur, si l'on considère les deux opérateurs suivants :

$$(2.16) \quad \begin{aligned} \hat{A} &= l_2^2 + 3N\lambda \mathbf{b}_1 \cdot \frac{\mathbf{r}_2}{r_2} \\ \hat{W} &= \mathbf{L} \cdot \left(3N\lambda \frac{\mathbf{r}_2}{r_2} - 2\mathbf{b}_1 \right) \end{aligned}$$

On reconnaît l'opérateur \hat{A} introduit plus haut, mais réécrit en terme d'opérateurs du groupe $SO(4)_1$. \hat{W} a été construit de telle sorte qu'il commute avec \mathbf{L} et \hat{A} . Ces deux opérateurs (\hat{A} et \hat{W}) n'agissent pas sur la partie radiale r_2 de la fonction d'onde. En ce sens, ils sont donc deux invariants dans chaque voie. Avec les nombres quantiques N, L, M , ils forment une classification complète de chaque fonction de voie ("channel state"). Leur interprétation physique apparaît plus clairement lorsque l'on considère le cas $N\lambda$ grand, c'est-à-dire le cas où les deux électrons sont très excités et fortement couplés. On a alors :

$$(2.17) \quad \begin{aligned} \hat{A} &\simeq 3N\lambda \mathbf{b}_1 \cdot \frac{\mathbf{r}_2}{r_2} = -3N\lambda K \\ |\hat{W}| &\simeq 3N\lambda |\mathbf{L} \cdot \frac{\mathbf{r}_2}{r_2}| = 3N\lambda |l_1 \cdot \frac{\mathbf{r}_2}{r_2}| = 3N\lambda T \end{aligned}$$

Les expressions précédentes se compliquent dans le cas général. Néanmoins, en considérant l'opérateur $\cos \theta_{12}$, Herrick a pu déterminer des règles approximatives régissant aussi bien l'auto-ionisation que la photo-excitation en accord avec les observations expérimentales. En effet, on a :

$$(2.18) \quad \langle NnKT | \cos \theta_{12} | NnKT \rangle \simeq -\frac{K}{N}$$

pour n grand. Cette relation signifie pour les états $K > 0$ les deux électrons sont plutôt de part et d'autre du noyau, tandis que pour les états $K < 0$ les deux électrons sont plutôt du même côté. Il s'ensuit que plus K est grand, plus les deux électrons peuvent s'approcher simultanément du noyau (celui-ci servant d'écran) et ainsi le recouvrement avec les niveaux de N inférieur est favorisé. Par conséquent, l'auto-ionisation est favorisée pour les états de grande valeur de K . De même, lors d'une transition à un photon du fondamental ($K = T = 0$) vers un état doublement excité (N, n, K', T) ($^1P^\circ$), la force d'oscillateur sera maximale pour les K' maximum. Finalement, des deux valeurs de T , 0 ou 1, ce sont les états $T = 1$ qui sont les plus favorisés (pour des raisons de symétrisation entre les deux électrons) et donc c'est la série $K = N - 2$ qui sera la plus peuplée dans les expériences de photoexcitation [18].

2.5 Nouvelle interprétation des nombres (K, T)

L'approche théorique précédente est sans conteste une avancée considérable dans la compréhension des atomes à deux électrons et ses prédictions ont depuis été largement vérifiées. Ceci étant, les considérations théoriques impliquées ne sont pas d'une limpidité totale. Ce n'est que plus récemment qu'elles ont été finalement repensées dans un cadre légèrement différent, expliquant l'origine des deux nombres K et T [27–30]. L'approche utilisée, aussi surprenant que cela puisse paraître, est du type moléculaire : on considère que la distance entre les deux électrons est adiabatiquement découplée des autres degrés de liberté. La justification d'une telle approximation est donnée dans la référence [31].

La distance entre les deux électrons étant fixée et en se plaçant dans le référentiel lié à l'axe passant par les deux électrons, on est ramené à résoudre le problème d'une particule dans le champ coulombien créé par deux charges fixes. Or ce problème est parfaitement séparable en coordonnées elliptiques (λ, μ, ϕ) (voir figure 2.2). Les états propres se factorisent alors en un produit d'une fonction de λ , d'une fonction de μ et d'une fonction de ϕ ($f(\lambda)g(\mu)h(\phi)$) et sont repérés par trois nombres quantiques (n_λ, n_μ, m) , représentant en fait le nombre de nœuds de chacune des trois fonctions f , g et h . La propriété intéressante pour la suite est que ce nombre de nœuds ne change pas lorsque la

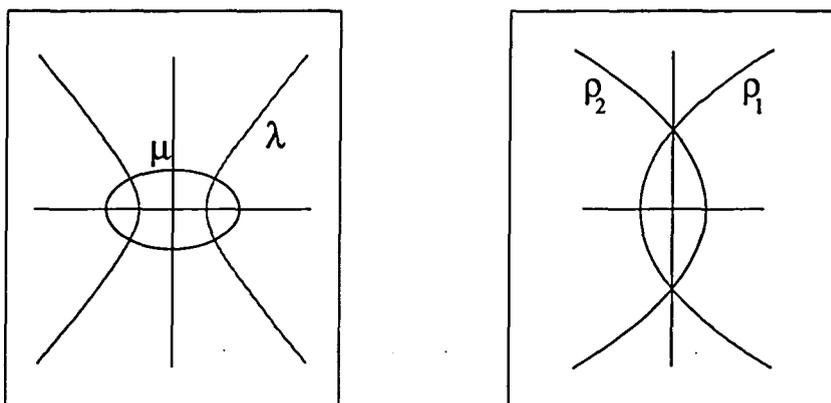


FIG. 2.2 - *Systèmes de coordonnées elliptiques (à gauche) et paraboliques (à droite). Les coordonnées elliptiques apparaissent naturellement pour séparer le problème à deux centres (placés en $-R/2$ et $R/2$ sur l'axe des X). La coordonnée ϕ du texte décrit alors la rotation autour de cet axe. μ est défini par $(r_1 - r_2)/R$ et λ par $(r_1 + r_2)/R$. Le système de coordonnées paraboliques, s'obtient schématiquement en envoyant l'axe des Y à $-\infty$. Les demi-ellipses $\lambda = \text{Cste}$, $\mu > 0$ donnent les paraboles $\rho_1 = \text{Cste}$, tandis que les hyperboles $\mu = \text{Cste}$ se transforment en paraboles $\rho_2 = \text{Cste}$.*

distance R entre les deux électrons varie. Finalement, outre ces trois nombres quantiques, deux autres nombres quantiques proviennent de la dépendance angulaire (factorisée en passant dans le référentiel mobile) : (L, M) donnant les valeurs propres du moment angulaire total et de sa projection sur un axe fixe du laboratoire. On montre aussi que m est la valeur propre de la projection du moment angulaire total sur l'axe passant par les deux électrons

La relation entre ces nombres quantiques et les nombres quantiques introduits par Herrick est faite en considérant le cas où l'électron 2 est placé à l'infini. Dans ce cas, les coordonnées elliptiques se transforment en coordonnées paraboliques, qui sont les coordonnées naturelles pour calculer les états Stark de l'atome d'hydrogène (voir figure 2.2). m reste bien sûr un bon nombre quantique. La transformation entre ces deux systèmes de coordonnées est schématiquement faite en envoyant l'axe des y à $-\infty$. Ainsi, la famille d'hyperboles $\mu = \text{Cste}$ se transforme en la famille de paraboles $\rho_1 = \text{Cste}$ et la famille de demi-ellipses $\lambda = \text{Cste}$, $\mu > 0$ se transforme elle-aussi en une famille de paraboles $\rho_2 = \text{Cste}$. Le nombre de noeuds n_1 de la fonction en ρ_1

est alors égal à n_λ , tandis que celui de la fonction en ρ_2, n_2 , vaut $(n_\mu - 1)/2$ ou $n_\mu/2$ selon que l'axe (Oy) est ou non un nœud de la fonction $g(\mu)$. L'état $|n_1 n_2 m\rangle$ est donc un état Stark, plus précisément, on a pour cet état :

$$(2.19) \quad \begin{aligned} n_2 + n_1 &= N - |m| - 1 \\ n_2 - n_1 &= \langle |b_z| \rangle \end{aligned}$$

où N est le nombre quantique principal. Comme dans la limite $r_2 \rightarrow \infty$ la direction donnée par l'électron 2 est pratiquement confondue avec celle de l'axe passant par les deux électrons et que dans cette limite là les nombres (K, T) sont simplement la projection le long de cette direction des opérateurs b_1 et l_1 , on a alors naturellement :

$$(2.20) \quad T = |m| \quad K = n_2 - n_1$$

On a tenu compte du fait que l'opérateur b de la formule (2.19) est égal à $-b_1$. Et ainsi, la séquence de valeurs de K permises par l'expression (2.14), est la engendrée par la séquence $n_2 - n_1$ où n_2 et n_1 prennent toutes les valeurs permises à N et $|m|$ fixés.

On retrouve donc non seulement la classification mise en évidence par Herrick, mais aussi, en considérant l'égalité suivante

$$(2.21) \quad K = n_2 - n_1 = \begin{cases} \frac{n_\mu}{2} - n_\lambda, & n_\mu \text{ pair} \\ \frac{n_\mu - 1}{2} - n_\lambda, & n_\mu \text{ impair} \end{cases}$$

et utilisant la conservation des nombres quantiques (n_λ, n_μ, m) le long d'une même courbe moléculaire pour toutes les valeurs de R , on en a une nouvelle interprétation qui reste valide quelque soit le degré d'excitation de l'électron externe. La classification donnée par Feagin et Briggs a ainsi le mérite d'être plus facile à interpréter [28].

2.6 Du qualitatif au quantitatif

Les approches précédentes ont certes été des étapes importantes dans la compréhension de l'atome d'hélium d'un point de vue théorique, mais tout en rendant compte a priori des observations expérimentales, l'accord n'a été que qualitatif. Les limites de ces approches sont devenues évidentes

à la lumière d'expériences de plus en plus précises, permettant d'atteindre des niveaux de plus en plus excités, en particulier dans le domaine d'énergie où les recouvrements entre différentes séries sont importants. D'autre part, avec l'émergence des études dans le domaine du chaos quantique, il devenait nécessaire de développer des approches de calculs numériques tenant compte de manière exacte de l'interaction entre les deux électrons. Parmi toutes les méthodes employées, on peut en citer trois principales selon le type de coordonnées utilisées : hypersphériques, Hylleraas et périmétriques. Le dernier type de coordonnées est celui qui a donné naissance à la méthode de calcul la plus efficace et c'est celle que nous utiliserons par la suite. Elle est entièrement décrite dans le chapitre 3. Dans cette partie du chapitre, nous décrirons donc les deux premières en faisant ressortir leurs faiblesses qui nous ont conduit à employer le système de coordonnées périmétriques. Il faut également citer les méthodes du type R-matrix, qui ont permis de produire d'excellents résultats pour des états doublement excités d'atomes plus lourds, (voir la référence [12] pour une revue d'ensemble de cette méthode). Mais cette méthode présente les mêmes types de limitations que la méthode des coordonnées hypersphériques (voir plus loin), à savoir le raccordement entre des solutions internes ($r_1 \approx r_2$) et des solutions externes approchées ($r_1 \gg r_2$). En particulier cette méthode est mal adaptée au calcul d'états où les deux électrons sont très excités ($N = 8, 9, 10$).

2.6.1 Les coordonnées hypersphériques

Le système des coordonnées hypersphériques a été introduit par J. Macek [32] et a été maintes fois utilisé pour décrire les états de l'atome d'hélium [33–39]. C'est aussi une approche moléculaire, mais différente de celle décrite par Feagin and Briggs. Elle consiste en un "hyperrayon" $R = \sqrt{r_1^2 + r_2^2}$ et un "hyperangle" α défini par $\tan \alpha = r_2/r_1$. Les quatre degrés de liberté restant correspondent aux angles définissant les directions des vecteurs r_1 et r_2 . Dans cette approche, le mouvement de la coordonnée R est adiabatiquement séparé du mouvement des autres coordonnées. On obtient donc des potentiels moléculaires pour la fonction d'onde "hyperradiale", classifiés grâce aux nombres quantiques obtenus après la résolution de l'équation de Schrödinger à R fixé. Chaque courbe moléculaire représentant une voie ("channel"), on ne sera pas surpris de retrouver des nombres quantiques du même type que ceux introduits par Herrick. D'un point de vue théorique, cette approche a permis de raffiner légèrement les conclusions émises par Herrick, notamment en introduisant un troisième nombre quantique A pouvant prendre les valeurs 0 et ± 1 , caractérisant les corrélations radiales [38], généralisant la notation \pm introduite par Cooper, Fano et Prats. $A = 1$ (resp.

–1) correspond à un maximum (resp. un noeud) de la fonction de voie (R fixé) pour $\alpha = \pi/4$. La valeur 0 étant donnée aux fonctions de voies ne rentrant pas dans l'une des deux catégories précédentes. Mais comme les auteurs le soulignent eux-mêmes, des exceptions à leurs règles peuvent exister, traduisant une fois de plus la non-intégrabilité du système et la nécessité de faire un calcul exact...

Ces coordonnées hypersphériques ont été utilisées en tant que méthode numérique efficace en 1992 par J.Z. Tang (entre autres) *et al.* [40–43], sous le nom "hyperspherical close-coupling method" (HSCC). Dans cette approche, l'espace est divisé en deux régions, une région intérieure $r_1 \approx r_2$ et une région extérieure $r_1 \gg r_2$.

Dans la première région, la fonction d'onde totale est décomposée sur la base hypersphérique :

$$(2.22) \quad \Psi(R, \Omega) = \sum_{\mu} F_{\mu}(R) \Phi_{\mu}(R, \Omega)$$

Ω est la coordonnée angulaire généralisée $(\alpha, \theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2)$. $\Phi_{\mu}(R, \Omega)$ est solution de l'équation Schrödinger à R fixé, dont les valeurs propres sont les différents potentiels moléculaires $U_{\mu}(R)$, μ représentant le nombre quantique d'une courbe moléculaire. Les différentes fonctions $F_{\mu}(R)$ sont donc uniquement couplées par des termes non-adiabatiques. Malheureusement, ces couplages varient très rapidement au voisinage d'anticroisements entre les potentiels moléculaires, causant des difficultés numériques quant à la précision requise sur la base Φ_{μ} . Ce problème a été contourné en modifiant très légèrement la base $\Phi_{\mu}(R, \Omega)$, dont l'expression devient :

$$(2.23) \quad \Phi_{\mu}(R, \Omega) = g_{l_1 l_2}^{\mu}(R, \alpha) Y_{l_1 l_2 LM}(\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2)$$

$Y_{l_1 l_2 LM}$ est obtenu par le couplage habituel des harmoniques sphériques [26]. La fonction $g_{l_1 l_2}^{\mu}$ est alors la solution de la partie diagonale (en l_1, l_2) de l'équation de Schrödinger adiabatique. Après discrétisation de la variable α , le calcul de la fonction $g_{l_1 l_2}^{\mu}$ est ramené à la diagonalisation d'un système tri-diagonal, pour laquelle il existe des algorithmes très efficaces. De cette façon, les corrélations radiales sont mieux prises en compte, notamment par un choix pertinent de la discrétisation. Le système d'équations différentielles couplées pour les fonctions F_{μ} peut alors être résolu avec une meilleure précision. Pour des raisons numériques évidentes, on ne peut conserver qu'un nombre fini de voies couplées, c'est-à-dire que la somme \sum_{μ} doit être restreinte aux voies les plus proches (close-coupling).

Ayant obtenu la solution dans la région intérieure, elle doit être raccordée aux solutions obtenues dans la région extérieure. Dans cette région, la méthode employée est identique à celle d'Herrick : on ne garde que les termes en r_2^{-1} et en r_2^{-2} de l'interaction coulombienne et on suppose l'électron interne dans un niveau d'énergie coulombien donné. Ces approximations conduisent à un ensemble d'équations de Schrödinger uniquement couplées par l'opérateur $\hat{A} = r_2^{-2}(l_2^2 + 2r_1 \cos \theta_{12})$. La diagonalisation de cet opérateur engendre un système d'équations découplées ne portant plus que sur la variable radiale r_2 , chaque valeur propre donnant lieu à un moment angulaire effectif (éventuellement complexe).

Finalement, le raccordement entre les solutions permet soit d'obtenir une condition de quantification dans le cas des états discrets, soit d'obtenir par des considérations sur le changement de la phase de la matrice de raccordement les positions et les largeurs des résonances. Par cette méthode, J.Z. Tang a pu reproduire avec une assez bonne précision les sections efficaces de photo-ionisation à partir du fondamental aussi bien pour l'atome d'hélium que pour l'ion hydrogène négatif.

Néanmoins, le nombre d'approximations faites et sa complexité rendent cette méthode inadaptée aux calculs d'états très excités. L'approximation la plus flagrante est celle faite dans la région extérieure, où l'on néglige les couplages avec les autres seuils, ce qui est catastrophique quand les différentes séries de Rydberg se recouvrent (voir par exemple les sections efficaces calculées dans l'article [42], qui diffèrent notablement des résultats expérimentaux [6]). On perd donc des effets importants, dont une partie de ceux qui engendrent la dynamique chaotique. De plus cette méthode repose sur la discrétisation de variables continues, ce qui conduit en général à des résolutions numériques gourmandes en temps de calcul et en mémoire. Enfin, cette méthode ne permet pas d'obtenir directement les propriétés des résonances (énergie, largeur, paramètre q du profil de Fano), elles sont déduites en ajustant les courbes obtenues. Cette technique est valable tant que les résonances sont bien séparées, mais devient rapidement inefficace dès lors que les espacements entre les résonances deviennent plus faibles que leurs largeurs. Il n'est alors plus possible de distinguer la contribution d'une résonance particulière à une grandeur physique comme la section efficace de photo-ionisation. Toutes ces raisons ont fait que nous n'avons pas retenu cette méthode de calcul numérique.

2.6.2 Les coordonnées du type Hylleraas

Cette méthode, développée et utilisée par Y.K. Ho *et al.* [44–49], est extrêmement simple dans sa conception. En tenant compte de l'invariance par

rotation, on peut obtenir, pour des valeurs de L et M fixées, un hamiltonien effectif dans lequel n'apparaissent plus que les coordonnées (r_1, r_2, θ_{12}) , ou de manière équivalente (r_1, r_2, r_{12}) (voir annexe D). On écrit alors les fonctions d'ondes sous la forme :

$$(2.24) \quad f(r_1, r_2, r_{12}) = e^{-\alpha r_1 - \beta r_2} \sum_{kmn} C_{k,m,n} r_1^k r_2^m r_{12}^n$$

On obtient alors une représentation matricielle de l'hamiltonien. L'étape suivante est évidemment de diagonaliser cette matrice pour obtenir les valeurs propres. Bien sûr, la somme précédente est infini et donc pour des raisons pratiques elle est tronquée, suivant la prescription $k + n + m \leq N$. Les nombres α et β jouent le rôle de paramètres variationnels permettant de contrôler la convergence des calculs (la valeur propre doit ne plus en dépendre). En faisant varier de même N , on s'assure de la validité des résultats.

En introduisant la méthode de la rotation complexe (cf. chapitre 3.4), on obtient alors les résonances comme des valeurs propres complexes d'un hamiltonien complexe se déduisant simplement du précédent. Les propriétés d'une résonance et de la valeur propre complexe E associée étant reliées par les relations suivantes :

$$(2.25) \quad \begin{cases} \text{Energie} = \text{Re}(E) \\ \text{Largeur} = -2\text{Im}(E) \end{cases}$$

Nous donnerons tous les détails de cette méthode dans le chapitre 3.4.

Cette méthode est bien plus précise que la précédente, car elle tient compte de façon exacte des interactions entre les trois particules, notamment de la répulsion coulombienne entre les deux électrons. La seule approximation est la coupure dans la base. En conséquence, cette méthode s'est révélée très efficace pour reproduire les observations expérimentales. De plus, grâce à la méthode de la rotation complexe, les propriétés des résonances sont obtenues directement.

Néanmoins, la forme du développement choisi pour la fonction d'onde a pour conséquence de "remplir" la matrice : il n'y pas de règles de sélection. Or, non seulement la taille mémoire nécessaire pour calculer des états de plus en plus excités va s'accroître de manière considérable, mais surtout le temps de calcul va vite devenir rédhibitoire, car les algorithmes usuels de diagonalisation deviennent inefficaces dans ce genre de situation.

2.7 L'ère du chaos

Sous l'impulsion de D. Wintgen et J. Briggs (Université de Freiburg), le problème à trois corps a connu une avancée considérable. Non seulement, ils

ont pu mettre au point une méthode numérique extrêmement efficace permettant un calcul des propriétés des états quantiques sans aucune approximation, mais ils ont initié une approche différente dans l'étude de l'atome d'hélium, soulignant notamment les liens entre la dynamique classique mixte (chaotique et régulière) et la mécanique quantique. Ce qui suit est un résumé (trop) rapide des travaux du groupe de Friburg. La plupart de ces résultats sont repris et discutés dans d'autres parties de ce mémoire.

- Une étude systématique des trajectoires classiques et du caractère chaotique de la dynamique [50] (voir chapitre 5).
- Quantification semi-classique des niveaux d'énergie S de l'atome d'hélium à partir de ces orbites périodiques [3], réalisant ce que les pionniers de la mécanique quantique n'avaient pas réussi à faire.
- La découverte de l'existence de résonances très étroites pour lesquelles les deux électrons sont fortement localisés du même côté du noyau. L'existence de ces états est due à une orbite périodique stable ("frozen planet") autour de laquelle ces résonances se localisent. La stabilité de l'orbite explique leur longue durée de vie. Classiquement, les trois particules sont alignées à tout instant, les deux électrons étant du même côté du noyau, l'électron externe étant quasiment fixé à grande distance et l'électron interne oscillant sous l'influence du noyau et du champ électrique (quasi constant) créé par l'électron externe [51, 52].
- Plus récemment, un calcul systématique des résonances des états S a permis de mettre en évidence la classification d'Herrick. En particulier, il est montré que dans le régime où les séries de Rydberg issues de différents seuils se recouvrent cette classification n'est plus adaptée, le régime chaotique est atteint [53].
- Enfin, le calcul quantique exact des états P a permis de reproduire très exactement certains résultats expérimentaux, notamment la section efficace de photo-ionisation à partir du fondamental [54].

3. MÉTHODES DE RÉOLUTION

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons en détail toutes les étapes permettant une résolution exacte de l'équation de Schrödinger non-relativiste. La première motivation d'une résolution exacte est expérimentale : pouvoir reproduire de façon précise et sans aucun ajustement les données produites par les expériences, tant sur l'hélium et H^- que sur la molécule H_2^+ . Cette dernière peut avoir une grande importance en métrologie (mesure du rapport $m_{e^-}/M_{\text{Proton}}$). La deuxième motivation est d'ordre théorique et se place dans le cadre du chaos quantique, le problème coulombien à trois corps en étant l'un des prototypes. Il est clair que pour voir les effets du chaos, il est nécessaire de prendre en compte tous les effets de corrélation dus aux couplages entre les trois particules. Toutes les méthodes perturbatives ou de potentiels effectifs (comme ceux introduits par Herrick) ont pour conséquence la perte d'une partie de l'information contenue dans le problème initial et en quelque sorte de lisser les effets chaotiques (hamiltonien localement intégrable).

A l'heure actuelle, on maîtrise parfaitement la résolution d'un problème aux valeurs propres par diagonalisation numérique. Ainsi, on sait très facilement calculer une centaine de valeurs propres d'une matrice 20000×20000 et ceci en quelques dizaines de minutes sur une station de travail ordinaire, pour peu que cette matrice ait une structure de bande (seulement "quelques" sous diagonales ont des éléments non-nuls). Toute la difficulté consiste donc à mettre le problème initial (équation aux dérivées partielles) sous cette forme matricielle particulière.

La résolution comporte plusieurs étapes. La première consiste à se servir des symétries (continues et discrètes) du système (translation, rotation, parité) pour réduire la dimensionnalité du problème et ne conserver que les degrés de liberté essentiels. Lors de la deuxième étape, on introduit les coordonnées périmétriques, essentielles pour obtenir la structure en bande de la matrice. Enfin, la dernière étape avant la résolution numérique consiste à rendre complexe la matrice (en un sens qui sera précisé ultérieurement) afin d'obtenir directement les propriétés des résonances. La partie théorique (symétries et coordonnées périmétriques) s'inspire des travaux du groupe de

D. Wintgen [51, 54], mais tout ce qui est présenté dans les paragraphes qui suivent a entièrement été redéveloppé au cours de ce travail de thèse. Il est en effet indispensable, au regard de la complexité des méthodes employées, de maîtriser entièrement la résolution du problème et d'avoir soi-même écrit non seulement les programmes calculant les états propres, mais aussi permettant d'exploiter les données obtenues.

3.2 Symétries et réduction du problème

L'hamiltonien non-relativiste de trois corps de masse m_i et de charge Z_i en interaction coulombienne s'écrit :

$$(3.1) \quad \mathbf{H} = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} + \frac{\mathbf{p}_3^2}{2m_3} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2}{r_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_3}{r_{13}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_2 Z_3}{r_{23}}$$

où $\mathbf{p}_i = -i\hbar\nabla_i$ est l'opérateur impulsion de la particule i et r_{ij} est la distance entre la particule i et la particule j .

3.2.1 Invariance par translation

L'hamiltonien est clairement invariant par une translation quelconque des coordonnées $\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_i + \mathbf{a}$. L'impulsion totale est alors conservée, ce qui nous permet de réduire de 9 à 6 le nombre de degrés de liberté du système. L'idée naturelle est alors de se placer dans le référentiel du centre de masse dont la position est donnée par $\mathbf{R} = \frac{\sum m_i \mathbf{r}_i}{\sum m_i}$ et de repérer les positions des particules par rapport à \mathbf{R} . On obtient alors l'hamiltonien suivant :

$$(3.2) \quad \mathbf{H} = \frac{\hat{\mathbf{P}}_1^2}{2\mu_1} + \frac{\hat{\mathbf{P}}_2^2}{2\mu_2} + \frac{\mathbf{P}_T^2}{2M_T} - \frac{\hat{\mathbf{P}}_1 \cdot \hat{\mathbf{P}}_2}{M_T} + V(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)$$

où $\hat{\mathbf{r}}_i$ est la position de la particule i dans le nouveau référentiel. $\hat{\mathbf{r}}_3$ s'exprime alors en fonction de $\hat{\mathbf{r}}_1$, $\hat{\mathbf{r}}_2$ et \mathbf{R} . $M_T = m_1 + m_2 + m_3$, $\frac{1}{\mu_i} = \frac{1}{m_i} - \frac{1}{M_T}$ et \mathbf{P} est l'impulsion du centre de masse. L'inconvénient de ce choix de coordonnées vient des expressions (compliquées) des distances entre les particules :

$$(3.3) \quad \begin{cases} \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2 \\ \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3 = \frac{1}{m_3} [(m_3 - m_1)\hat{\mathbf{r}}_1 - m_2\hat{\mathbf{r}}_2] \\ \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3 = \frac{1}{m_3} [(m_3 - m_2)\hat{\mathbf{r}}_2 - m_1\hat{\mathbf{r}}_1] \end{cases}$$

Ces expressions se prêtent très mal aux manipulations que nous ferons par la suite, sans compter qu'elles rendent compliqué le traitement du problème où la particule 3 est très lourde comparée aux deux autres.

En fait, c'est en repérant les positions par rapport à la troisième particule (tout en restant dans le référentiel du centre de masse) que l'on fait apparaître explicitement cette réduction tout en gardant une forme simple pour l'expression de H . On obtient alors, en utilisant $\mathbf{p}_{CM} = \sum_i \mathbf{p}_i = 0$):

$$(3.4) \quad H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2\mu_{13}} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2\mu_{23}} + \frac{\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2}{m_3} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2}{r_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_3}{r_1} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_2 Z_3}{r_2}$$

où $\mu_{i3} = \frac{m_3 m_i}{m_3 + m_i}$ est la masse réduite de la particule i et de la particule 3.

Nous allons nous intéresser au cas particulier où les deux particules 1 et 2 sont identiques ($\mu_{13} = \mu_{23} = \mu$ et $Z_1 = Z_2 = Z_{12}$). Il est néanmoins possible de généraliser la méthode que nous allons présenter, mais cela mène à des calculs plus compliqués, sans apporter de véritables changements dans la physique elle-même. Deux situations différentes apparaissent : deux particules légères identiques et un noyau lourd (He , H^-) ou bien deux noyaux lourds et une particule légère (H_2^+). Nous présentons les étapes de la méthode sur le premier cas, qui s'étend immédiatement au second.

Pour dégager les paramètres gouvernant la physique, on fait un changement d'échelle $r_i \rightarrow \alpha r_i$ dans H pour obtenir (après multiplication par α^2):

$$(3.5) \quad \tilde{H} = \frac{\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2}{2\mu} + \frac{1}{m_3} \mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2 + \alpha \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{12}^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{12} Z_3}{r_1} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{12} Z_3}{r_2} \right)$$

en choisissant α tel que $Z_{12} Z_3 \alpha = -1$ (la troisième particule à une charge opposée aux deux autres), on obtient une forme dans laquelle apparaissent les paramètres pertinents du problème :

$$(3.6) \quad \tilde{H} = \frac{\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2}{2\mu} + \frac{1}{m_3} \mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_2} + \left| \frac{Z_{12}}{Z_3} \right| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}}$$

Le paramètre $|Z_{12}/Z_3|$ donne l'amplitude de l'interaction entre les particules 1 et 2 rapportée à l'interaction avec la particule 3 et c'est lui qui détermine essentiellement le caractère régulier ou chaotique de la dynamique. Une

première différence apparaît entre He et H_2^+ : pour He le rapport $\mu/m_3 =$ est très petit ($\sim 10^{-4}$) et n'apporte que des corrections aux énergies propres, tandis que pour H_2^+ , ce terme est de l'ordre de 1 et ne peut être négligé.

Dans la suite, on se place dans le systèmes des unités atomiques :

$$(3.7) \quad \hbar = m_{e^-} = 4\pi\epsilon_0 = e^2 = 1$$

L'hamiltonien s'écrit finalement :

$$(3.8) \quad \tilde{H} = \frac{p_1^2 + p_2^2}{2} + \frac{1}{2M} (p_1 + p_2)^2 - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \lambda \frac{1}{r_{12}}$$

en posant :

$$(3.9) \quad \lambda = |Z_{12}/Z_3| \quad \text{et} \quad M = m_3$$

Les valeurs propres de H et de \tilde{H} , sont reliées par

$$(3.10) \quad E = \frac{\tilde{E}}{\lambda^2}$$

L'hamiltonien H_2^+ s'écrit lui :

$$(3.11) \quad \tilde{H} = \frac{p_1^2 + p_2^2}{2M} + \left(\frac{p_1 + p_2}{2} \right)^2 - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

avec dans ce cas-là :

$$(3.12) \quad M = m_1 = m_2$$

3.2.2 Invariance par rotation

L'invariance par rotation de l'hamiltonien entraîne la conservation du moment cinétique. Plus exactement, en mécanique quantique, on sait alors que le moment cinétique total et sa projection sur un axe fixe arbitraire (en général l'axe des z) sont des bons nombres quantiques. On peut alors factoriser la fonction d'onde angulaire et on obtient un hamiltonien effectif n'agissant que dans l'espace "radial", dont on précisera plus loin la signification exacte.

Pour mettre en évidence cette séparation des variables angulaires, on introduit un système de coordonnées, inspiré de la dynamique moléculaire. On pose :

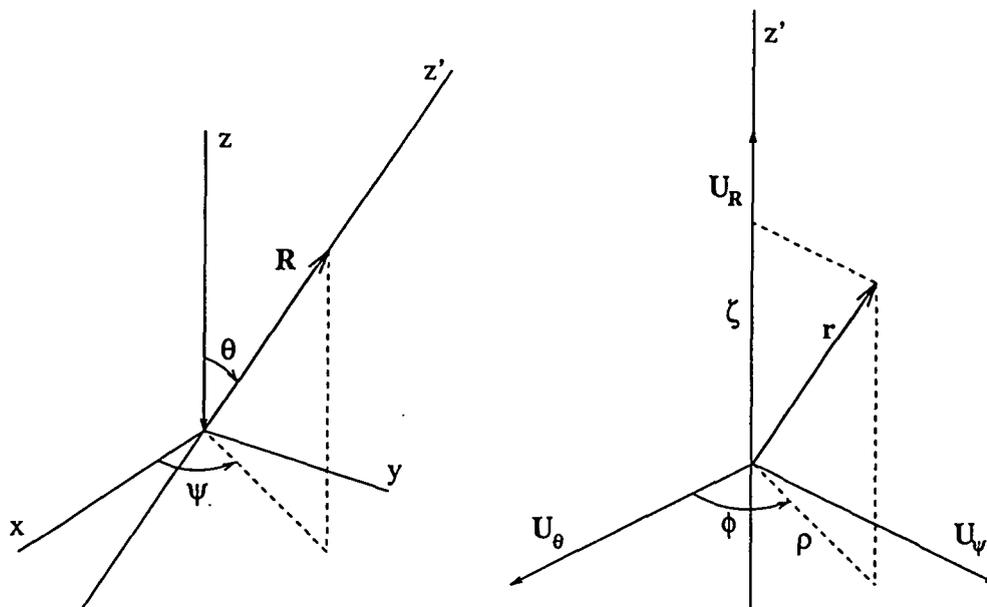


FIG. 3.1 - *Système d'axes moléculaires. Le vecteur $\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ est repéré par les angles polaires (θ, ψ) , puis le vecteurs $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2$ est repéré par un système de coordonnées cylindriques (ρ, ϕ, ζ) autour de l'axe défini par la direction de \mathbf{R} .*

$$(3.13) \quad \begin{cases} \mathbf{R} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \\ \mathbf{r} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) \end{cases}$$

\mathbf{R} représente le vecteur inter-électronique et \mathbf{r} le centre de masse des deux électrons. Dans ces coordonnées, H s'écrit

$$(3.14) \quad \tilde{H} = \mathbf{P}^2 + \frac{1}{4}\mathbf{p}^2 + \frac{1}{2M}\mathbf{P}^2 - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \lambda \frac{1}{R}$$

avec $r_1 = \|\mathbf{r} + \frac{\mathbf{R}}{2}\|$, $r_2 = \|\mathbf{r} - \frac{\mathbf{R}}{2}\|$, $\mathbf{P} = -i\nabla_{\mathbf{R}}$ et $\mathbf{p} = -i\nabla_{\mathbf{r}}$. Toujours guidé par la dynamique moléculaire, on repère l'axe inter-électronique par des angles polaires (θ, ψ) par rapport à l'axe des z . On se sert ensuite de cet axe z' pour exprimer \mathbf{r} en coordonnées cylindriques (ρ, ϕ, ζ) (voir figure 3.1).

Plus précisément, on a :

$$(3.15) \quad \mathbf{U}_R \begin{vmatrix} \sin \theta \cos \psi \\ \sin \theta \sin \psi \\ \cos \theta \end{vmatrix} \quad \mathbf{U}_\theta \begin{vmatrix} \cos \theta \cos \psi \\ \cos \theta \sin \psi \\ -\sin \theta \end{vmatrix} \quad \mathbf{U}_\psi \begin{vmatrix} -\sin \psi \\ \cos \psi \\ 0 \end{vmatrix}$$

$$(3.16) \quad \begin{cases} \mathbf{r} \cdot \mathbf{U}_R = \zeta \\ \mathbf{r} \cdot \mathbf{U}_\theta = \rho \cos \phi \\ \mathbf{r} \cdot \mathbf{U}_\psi = \rho \sin \phi \end{cases}$$

Dans ces coordonnées, on obtient les expressions suivantes pour les opérateurs laplacien :

$$(3.17) \quad -P^2 = \Delta_{\mathbf{r}} = \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2}$$

(3.18)

$$\begin{aligned} -P^2 = \Delta_{\mathbf{R}} = & \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{R^2 \tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{R^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \psi^2} + \frac{\zeta^2}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \\ & + \left(\frac{\zeta^2}{R^2} - \frac{\rho^2}{R^2} \right) \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \left(\frac{\zeta^2}{\rho^2 R^2} + \frac{1}{R^2 \tan^2 \theta} \frac{2\zeta \cos \theta \cos \phi}{\rho R^2 \sin \theta} \right) \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \\ & - \frac{2\zeta^2}{R^2} \frac{1}{\zeta} \frac{\partial}{\partial \zeta} + \frac{\rho^2}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} + \frac{2\rho\zeta \cos \phi}{R^2} \frac{1}{\zeta} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \zeta} + \frac{2\zeta \sin \phi}{\rho R^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \\ & - \frac{2\rho\zeta \cos \theta \sin \phi}{R^2 \sin \theta} \frac{1}{\zeta} \frac{\partial^2}{\partial \phi \partial \zeta} + \frac{2\zeta \rho \cos \theta \sin \phi}{R^2 \sin \theta} \frac{1}{\rho} \frac{\partial^2}{\partial \phi \partial \rho} \\ & - 2 \left(\frac{\zeta \cos \phi}{\rho R^2 \sin \theta} + \frac{\cos \theta}{R^2 \sin^2 \theta} \right) \frac{\partial^2}{\partial \psi \partial \phi} - \frac{2\zeta \rho \cos \phi}{R^2} \frac{1}{\rho} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \rho} \\ & - \frac{2\zeta \rho \sin \phi}{R^2 \sin \theta} \frac{1}{\rho} \frac{\partial^2}{\partial \psi \partial \rho} + \frac{2\rho\zeta \sin \phi}{R^2 \sin \theta} \frac{1}{\zeta} \frac{\partial^2}{\partial \psi \partial \zeta} - \frac{2\rho^2 \zeta^2}{R^2} \frac{1}{\rho \zeta} \frac{\partial^2}{\partial \rho \partial \zeta} \end{aligned}$$

Les trois angles (ψ, θ, ϕ) définissent un système d'angles d'Euler, qui transforme le repère original $(Oxyz)$ fixe dans le laboratoire en un repère $(Ox'y'z')$ lié aux trois particules. Cette transformation est le produit de trois rotations : une première rotation d'angle ψ autour de l'axe (Oz) , puis une deuxième d'angle θ autour du nouvel axe (Oy_1) et enfin une dernière rotation d'angle ϕ autour de l'axe (Oz') (voir figure 3.2).

A cette rotation des axes est associé un opérateur de rotation qui agit sur la fonction d'onde du système quantique. Le générateur de cette rotation est l'opérateur moment cinétique total $\mathbf{L} = (L_x, L_y, L_z)$. Les expressions de ces opérateurs en termes des angles (ψ, θ, ϕ) sont les suivantes [55] :

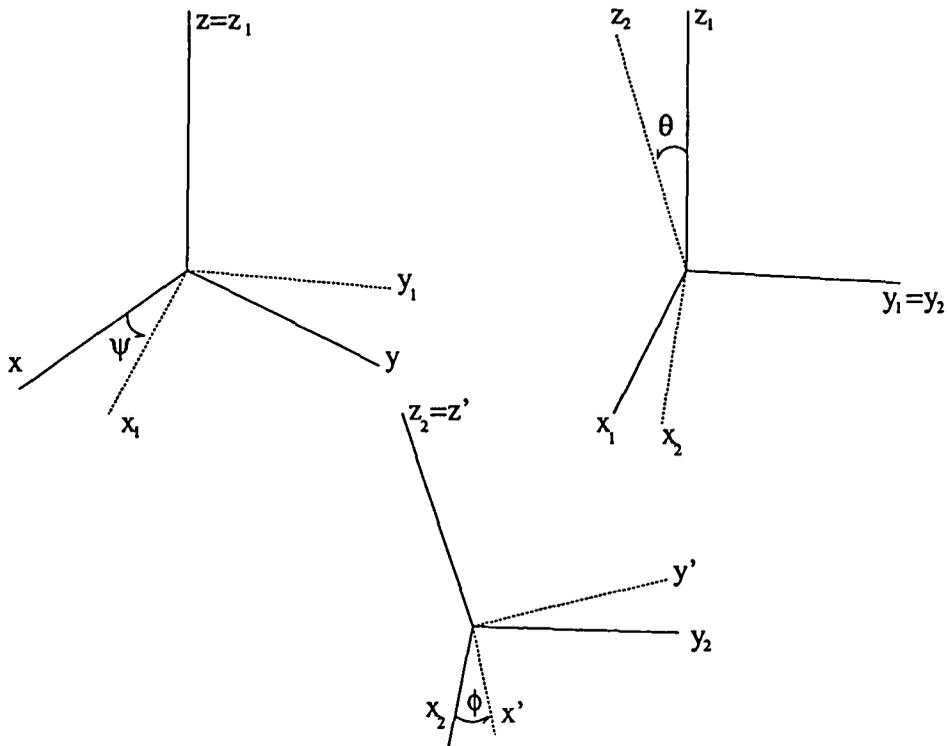


FIG. 3.2 - Transformation du repère fixe au repère lié. Cette transformation est le produit de trois rotations : une première rotation autour de l'axe $(0, z)$ d'angle ψ donnant un nouveau repère $(0, x_1, y_1, z_1 = z)$, une deuxième rotation d'angle θ autour de l'axe $(0, y_1)$ donnant le repère $(0, x_2, y_2 = y_1, z_2)$, une dernière rotation d'angle ϕ autour de l'axe $(0, z_2)$ donnant le repère $(0, x', y', z' = z_2)$.

$$(3.19) \quad \begin{cases} L^2 = & -\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \psi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + 2 \frac{\cos \theta}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \psi \partial \phi} \\ L_z = & -i \frac{\partial}{\partial \psi} \\ L_{\pm} = L_x \pm i L_y = & i e^{\pm i \psi} \left(\frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \psi} \mp i \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \end{cases}$$

Ces opérateurs vérifient naturellement les relations de commutation de l'algèbre d'un moment cinétique :

$$(3.20) \quad \begin{cases} [L_z, L_{\pm}] = \pm L_{\pm} \\ [L_+, L_-] = 2L_z \end{cases}$$

De la même façon, on peut définir les générateurs des rotations autour des axes du référentiel lié :

$$(3.21) \quad \begin{cases} L'_z = & -i \frac{\partial}{\partial \phi} \\ L'_{\pm} = L'_x \pm i L'_y = & -i e^{\mp i \phi} \left(+ \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \pm i \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \psi} \right) \end{cases}$$

avec, cette fois-ci :

$$(3.22) \quad \begin{cases} [L'_z, L'_{\pm}] = \mp L'_{\pm} \\ [L'_+, L'_-] = -2L'_z \end{cases}$$

La différence de signe fondamentale dans les commutateurs précédents traduit le fait que \mathbf{L}' n'est pas un vrai moment cinétique, mais la projection de \mathbf{L} sur les axes qui coïncident à chaque instant avec le repère lié.

En réexprimant les termes angulaires de H en fonction de tous les opérateurs introduits précédemment, on peut donner une expression plus compacte et plus lisible à l'hamiltonien. On obtient la forme suivante dans laquelle les différents termes sont regroupés de façon à faire apparaître l'hermiticité de l'hamiltonien pour l'élément de volume $d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 = R^2 \rho \sin \theta dR d\rho d\zeta d\psi d\theta d\phi$:

(3.23)

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{M=\infty} = & - \left\{ \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} + \left(\frac{\zeta^2}{R^2} + \frac{1}{4} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \left(\frac{\rho^2}{R^2} + \frac{1}{4} \right) \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} \right. \\ & - \frac{2}{R^2} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} + 1 \right) \left(\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} + \frac{1}{2} \right) - \frac{\mathbf{L}^2}{R^2} - \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\zeta^2}{R^2} - \frac{\rho^2}{R^2} + \frac{1}{4} \right) L'_z{}^2 \\ & - \frac{\zeta}{2\rho R^2} [(L'_+ + L'_-)L'_z + L'_z(L'_+ + L'_-)] + \frac{\rho}{R^2} (L'_+ - L'_-) \frac{\partial}{\partial \zeta} \\ & \left. + \frac{\zeta}{\rho R^2} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{2} \right) (L'_- - L'_+) \right\} + V(R, \rho, \zeta) \end{aligned}$$

$$(3.24) \quad \mathbf{H}_{\text{pol}} = -\frac{1}{2M} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} - \frac{1}{\rho^2} L'_z{}^2 \right\}$$

Dans les deux expressions précédentes les seuls opérateurs angulaires (i.e. agissant sur les variables (ψ, θ, ϕ)) sont soit le carré du moment cinétique total, soit ses projections sur les axes du référentiel lié. On en déduit alors immédiatement que \mathbf{H} commute aussi bien avec \mathbf{L}^2 qu'avec ses composantes sur les axes du repère fixe dans le laboratoire, ce qui est une autre manière de présenter l'invariance par rotation de l'hamiltonien.

Quand en mécanique quantique on a une structure de groupe formée par des opérateurs, les représentations irréductibles de ce groupe nous donnent directement des bases de l'espace dans lequel ces opérateurs agissent. Ici, le groupe est celui des rotations ($SO(3)$), agissant dans l'espace des fonctions d'onde dépendant des variables (ψ, θ, ϕ) . Les représentations irréductibles de ce groupe sont caractérisées par la valeur propre $L(L+1)$ de l'opérateur \mathbf{L}^2 . Pour une valeur de L donnée, la base des fonctions propres est donnée par les différents éléments de la matrice de rotation dans cette représentation [26]:

(3.25)

$$\mathcal{D}_{MT}^{L*}(\psi, \theta, \phi) = \langle LM | R(\psi, \theta, \phi) | LT \rangle^* = e^{i(M\psi + T\phi)} d_{MT}^L(\theta)$$

Dans l'expression précédente, L , M et T sont entiers, avec les conditions $-L \leq M \leq L$ et $-L \leq T \leq L$. Les harmoniques sphériques habituelles correspondent au cas particulier $T = 0$, ce qui revient à ne pas prendre en compte la rotation autour de l'axe (Oz') . Ceci est justifié dans le cas d'un système à une seule particule, dont la position ne dépend que deux angles. L'axe (Oz') serait alors celui joignant l'origine à la particule. Les fonctions $d_{MT}^L(\theta)$ sont données en toute généralité par [26]:

$$(3.26) \quad d_{mn}^j(\beta) = \sum_t (-1)^t \frac{[(j+m)!(j-m)!(j+n)!(j-n)!]^{\frac{1}{2}}}{(j+m-t)!(j-n-t)!t!(t+n-m)!} \\ \times (\cos \beta/2)^{2j+m-n-2t} (\sin \beta/2)^{2t+n-m}$$

où t prend toutes les valeurs possibles donnant lieu à des factorielles de nombres positifs ou nuls.

La théorie des groupes nous permet de donner l'action des différents opérateurs introduits plus haut (on note $|L M T\rangle$ le ket associé à $\mathcal{D}_{MT}^{L*}(\psi, \theta, \phi)$):

$$(3.27) \quad \begin{aligned} \mathbf{L}^2 |L M T\rangle &= L(L+1) |L M T\rangle \\ L_z |L M T\rangle &= M |L M T\rangle \\ L_{\pm} |L M T\rangle &= \sqrt{(L \mp M)(L \pm M + 1)} |L M \pm 1 T\rangle \\ L'_z |L M T\rangle &= T |L M T\rangle \\ L'_{\pm} |L M T\rangle &= \sqrt{(L \pm T)(L \mp T + 1)} |L M T \mp 1\rangle \end{aligned}$$

Les entiers L et M ont la signification usuelle et sont donc des bons nombres quantique. $|T|$ est le nombre quantique $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ des molécules, qui n'est un bon nombre quantique que dans le cadre de l'approximation Born-Oppenheimer. Ce nombre quantique n'est pas directement le nombre quantique T_H introduit par Herrick, mais c'est le nombre quantique m introduit par Feagin et Briggs (voir chapitre 2). On sait alors que T_H et $|m| = |T|$ coïncident lorsque l'un des deux électrons est à très grande distance. Dans ce cas-là, on alors $T_H = |T|$. Dans le cas général, on peut décomposer la fonction d'onde (à L et M fixés) sous la forme suivante :

$$(3.28) \quad \Psi_{LM} = \sum_{T=-L}^L \mathcal{D}_{MT}^{L*}(\psi, \theta, \phi) \Phi_T^{(LM)}(R, \rho, \zeta)$$

Toute la dynamique est donc contenue dans les fonctions Φ_T , qui ne dépendent donc plus que des trois variables "radiales" (R, ρ, ζ). On a mis ainsi en évidence la séparation entre les variables angulaires liées à la symétrie par rotation (indépendante de la nature de l'interaction entre les particules) et les variables liées à la dynamique propre du système. Le prix à payer pour cette réduction du nombre de degrés de liberté, est que notre hamiltonien est devenu un hamiltonien matriciel agissant sur un spineur. L'équation de Schrödinger a donc la forme suivante :

$$(3.29) \quad \begin{pmatrix} H_{LL} & \dots & H_{L-L} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{-LL} & \dots & H_{-L-L} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_{T=L} \\ \vdots \\ \Phi_{T=-L} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Phi_{T=L} \\ \vdots \\ \Phi_{T=-L} \end{pmatrix}$$

Le couplage entre les différentes valeurs de T est dû au mouvement relatif des deux électrons (ou des deux noyaux dans le cas de H_2^+). Si cette distance était fixée, le problème serait séparable, c'est l'idée de l'approximation Born-Oppenheimer.

Nous avons utilisé toutes les symétries continues à notre disposition. Les symétries discrètes simplifient le problème, mais ne peuvent pas réduire le nombre de degrés de liberté. Les deux symétries discrètes sont la parité Π et l'échange des deux particules P_{12} . Elles se traduisent de la façon suivante sur les coordonnées $(R, \theta, \psi, \rho, \phi, \zeta)$:

$$(3.30) \quad \Pi \left\{ \begin{array}{l} R \rightarrow R \\ \theta \rightarrow \pi - \theta \\ \psi \rightarrow \pi + \psi \\ \zeta \rightarrow \zeta \\ \rho \rightarrow \rho \\ \phi \rightarrow \pi - \phi \end{array} \right. \quad P_{12} \left\{ \begin{array}{l} R \rightarrow R \\ \theta \rightarrow \pi - \theta \\ \psi \rightarrow \pi + \psi \\ \zeta \rightarrow -\zeta \\ \rho \rightarrow \rho \\ \phi \rightarrow -\phi \end{array} \right.$$

On peut remarquer que la parité ne change que les variables angulaires, elle laisse les variables dynamiques intactes. Nous verrons l'application des symétries discrètes dans les cas particuliers auxquels nous allons nous intéresser : $L = 0$ et $L = 1$.

3.2.3 Etats S ($L = 0$)

Dans ce cas, on a nécessairement $L = M = T = 0$ et comme $\mathcal{D}_{00}^{0*} = 1$, le problème est réduit à une seule équation. L'hamiltonien effectif ($M = \infty$) est alors :

$$(3.31) \quad \begin{aligned} H_S = & - \left\{ \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} + \left(\frac{\zeta^2}{R^2} + \frac{1}{4} \right) \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \left(\frac{\rho^2}{R^2} + \frac{1}{4} \right) \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} \right. \\ & \left. + \left(\frac{\zeta^2}{R^2} - \frac{\rho^2}{R^2} + \frac{1}{4} \right) \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - 2 \frac{\zeta^2}{R^2} \frac{1}{\zeta} \frac{\partial}{\partial \zeta} - 2 \frac{\rho \zeta}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \rho \partial \zeta} \right\} + V(R, \rho, \zeta) \end{aligned}$$

Une première remarque concerne la parité de ces états. La fonction d'onde totale étant indépendante des variables angulaires, l'opérateur parité ne la modifie pas : les états sont pairs (notés S^e avec les conventions données dans le chapitre 2). On peut l'expliquer, en se rappelant la condition imposée par la règle d'addition de deux moments cinétiques : $l_1 + l_2 \geq L \geq |l_1 - l_2|$. Dans le cas $L = 0$, on a donc nécessairement $l_1 = l_2$. Or la parité d'un état à une particule de moment angulaire l est $(-1)^l$. La parité totale d'un état S est donc bien $(-1)^{l_1}(-1)^{l_2} = 1$.

L'hamiltonien H_S étant invariant par le changement $\zeta \rightarrow -\zeta$ (échange des deux électrons), on peut donc séparer les états propres de H_S en deux classes (+ et -) selon qu'ils sont états propres de l'opérateur P_{12} pour la valeur propre +1 ou -1. Les états Ψ_+ (resp. Ψ_-) sont symétriques (resp. antisymétriques) dans l'espace. Or la fonction d'onde totale (spin+espace) doit être antisymétrique, d'après le principe d'exclusion de Pauli. La fonction de spin associée aux états Ψ_+ doit donc être antisymétrique (états singulets notés $^1S^e$) et celle associée aux états Ψ_- doit être symétrique (états triplets notés $^3S^e$).

3.2.4 Etats P ($L = 1$)

On a a priori trois fonctions possibles dégénérées. Sans perte de généralité, on peut s'intéresser aux états $M = 0$. La fonction d'onde s'écrit alors :

$$(3.32) \quad \Psi_{10} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta e^{-i\phi} \Phi_{-1} + \cos \theta \Phi_0 + \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta e^{i\phi} \Phi_1$$

L'opérateur parité appliqué sur cette fonction d'onde donne :

$$(3.33) \quad \Pi \Psi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta e^{i\phi} \Phi_{-1} - \cos \theta \Phi_0 - \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta e^{-i\phi} \Phi_1$$

Les états de parité paire s'écrivent alors :

$$(3.34) \quad \Psi_{10}^e = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{10} + \Pi \Psi_{10}) = \sin \theta \sin \phi \Phi^e$$

avec $\Phi^e = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1 + \Phi_{-1})$

De même les états de parité impaire sont donnés par :

(3.35)

$$\Psi_{10}^{\circ} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{10} - \Pi \Psi_{10}) = \cos \theta \hat{\Phi}_0 - \sin \theta \cos \phi \hat{\Phi}_1$$

avec $\hat{\Phi}_1 = \Phi_{-1} - \Phi_1$ et $\hat{\Phi}_0 = \sqrt{2}\Phi_0$

La règle d'addition des moments cinétiques impose cette fois-ci $|l_1 - l_2| \leq 1$, c'est à dire soit $l_1 = l_2$, soit $l_1 = l_2 \pm 1$. Dans le premier cas, nous retrouvons les états pairs P^e et dans le deuxième cas les états impairs P^o .

On passe rapidement sur les états pairs, qui sont semblables aux états S^e : il y a une seule fonction de base Φ^e (qui peut être symétrique ou antisymétrique) et ils sont aussi construits à partir des états $l_1 = l_2$. L'hamiltonien effectif est donné dans l'annexe A. De plus, lors d'une transition à un photon à partir du fondamental, seuls les états P^o sont peuplés du fait des règles de sélection dipolaire électrique. C'est pourquoi dans la suite, nous nous intéressons uniquement aux états impairs. L'hamiltonien effectif s'écrit alors :

(3.36)

$$\begin{aligned} H_{P^o} = & \cos \theta \left[H_S(\hat{\Phi}_0) - 2 \frac{\zeta \rho}{R^2} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial \hat{\Phi}_1}{\partial \rho} - \frac{1}{\zeta} \frac{\partial \hat{\Phi}_1}{\partial \zeta} \right) + \frac{2}{R^2} \hat{\Phi}_0 - \frac{2\zeta}{\rho R^2} \hat{\Phi}_1 \right] \\ & - \sin \theta \cos \phi \left[H_S(\hat{\Phi}_1) - 2 \frac{\zeta \rho}{R^2} \left(\frac{1}{\zeta} \frac{\partial \hat{\Phi}_0}{\partial \zeta} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial \hat{\Phi}_0}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{R^2} \left(1 + \frac{\zeta^2}{\rho^2} + \frac{R^2}{4\rho^2} \right) \hat{\Phi}_1 \right] \end{aligned}$$

Pour mettre en évidence, l'effet de l'échange des deux électrons, on est amené à faire un changement de fonctions. On pose :

$$(3.37) \quad \begin{cases} \hat{\Phi}_0 = (\zeta + \frac{R}{2})F(R, \rho, \zeta) + (\zeta - \frac{R}{2})G(R, \rho, \zeta) \\ \hat{\Phi}_1 = \rho F(R, \rho, \zeta) + \rho G(R, \rho, \zeta) \end{cases}$$

$$(3.38) \quad \begin{aligned} \text{soit, } \Psi_{10}^{\circ} = & \left[\left(\zeta + \frac{R}{2} \right) \cos \theta - \rho \sin \theta \cos \phi \right] F \\ & + \left[\left(\zeta - \frac{R}{2} \right) \cos \theta - \rho \sin \theta \cos \phi \right] G \end{aligned}$$

Dans l'annexe B, on montre que ce changement de fonctions est général et qu'il n'implique aucune condition sur les fonctions $\hat{\Phi}_0$ et $\hat{\Phi}_1$. L'action de l'opérateur P_{12} donne alors :

$$(3.39) \quad \begin{aligned} P_{12}\Psi_{10}^{\circ} &= \left[\left(\zeta - \frac{R}{2} \right) \cos \theta - \rho \sin \theta \cos \phi \right] \tilde{F} \\ &+ \left[\left(\zeta + \frac{R}{2} \right) \cos \theta - \rho \sin \theta \cos \phi \right] \tilde{G} \end{aligned}$$

où $\tilde{F} = F(R, \rho, -\zeta)$ et $\tilde{G} = G(R, \rho, -\zeta)$. La suite est claire : si l'on impose à Ψ_{10}° d'être symétrique d'espace (resp. antisymétrique), on a immédiatement la condition $G = \tilde{F}$ (resp. $G = -\tilde{F}$), ce qui nous permet d'écrire finalement la fonction d'onde sous la forme :

$$(3.40) \quad \begin{aligned} \Psi_{10}^{\circ\pm} &= \left[\left(\zeta + \frac{R}{2} \right) \cos \theta - \rho \sin \theta \cos \phi \right] F^{\pm} \\ &\pm \left[\left(\zeta - \frac{R}{2} \right) \cos \theta - \rho \sin \theta \cos \phi \right] \tilde{F}^{\pm} \end{aligned}$$

La fonction d'onde symétrique d'espace (resp. antisymétrique) est associée à une fonction antisymétrique de spin (resp. symétrique), c'est un état singulet noté $^1\Psi_{10}^{\circ}$ (resp. triplet noté $^3\Psi_{10}^{\circ}$). Ces deux fonctions d'ondes sont chacune solution d'une équation de Schrödinger dont l'hamiltonien s'écrit formellement :

$$(3.41) \quad \begin{aligned} H_{P_0}^{\pm} &= \cos \theta \left(A(F^{\pm}) \mp \tilde{A}(\tilde{F}^{\pm}) \right) - \sin \theta \cos \phi \left(B(F^{\pm}) \pm \tilde{B}(\tilde{F}^{\pm}) \right) \\ &= \cos \theta (I) - \sin \theta \cos \phi (II) \end{aligned}$$

avec

$$A = \left(\zeta + \frac{R}{2} \right) H_S - \frac{\partial}{\partial R} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \zeta} \quad \text{et} \quad B = \rho H_S + \left(\frac{\zeta}{R} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{\rho}{R} \frac{\partial}{\partial \zeta}$$

où \tilde{A} signifie que l'on a changé ζ en $-\zeta$ dans l'opérateur A , c'est-à-dire sous une forme opératorielle $\tilde{A} = P_{12} A P_{12}^{\dagger}$. De l'hamiltonien bidimensionnel (3.36) qui possédait deux classes de solutions (paires et impaires par échange des deux électrons), nous avons donc obtenu deux hamiltoniens effectifs H^+ et H^- pour chaque classe. L'intérêt de cette transformation est de n'avoir plus qu'une seule fonction d'onde inconnue dans chaque classe (F^+ ou F^-). Dans l'annexe B, on montre sur un exemple d'où provient l'idée du

changement de fonction et que la réduction à une seule fonction inconnue nécessite absolument la prise en compte de l'échange des deux électrons.

Il faut alors remarquer que chaque hamiltonien effectif va donner lieu à deux équations pour F^+ ou F^- , la première provenant du terme (I) et la deuxième du terme (II). Ces deux équations sont donc nécessairement équivalentes et il n'est nécessaire a priori de n'en conserver qu'une seule, ou une combinaison linéaire. Pour trouver une "bonne" combinaison, il suffit de regarder le produit scalaire (hérité du produit scalaire initial) pour lequel les deux hamiltoniens effectifs précédents sont hermitiens :

$$(3.42) \quad \langle \Psi_i^\pm | \Psi_j^\pm \rangle = 2 \iiint R^2 \rho \, dR \, d\rho \, d\zeta \left[F_i^* \left(\left(\zeta + \frac{R}{2} \right)^2 + \rho^2 \right) F_j \right. \\ \left. \pm F_i^* \left(\zeta^2 - \frac{R^2}{4} + \rho^2 \right) \tilde{F}_j \right]$$

La combinaison naturelle est finalement $(\zeta + \frac{R}{2}) \times (I) + \rho \times (II)$, qui donne alors deux hamiltoniens scalaires effectifs :

$$(3.43) \quad H_{P_0}^\pm = - \left[T_{P_0}^d(F) \pm T_{P_0}^e(\tilde{F}) \right] + (V - E) \left[\left(\left(\zeta + \frac{R}{2} \right)^2 + \rho^2 \right) F \right. \\ \left. \pm \left(\zeta^2 - \frac{R^2}{4} + \rho^2 \right) \tilde{F} \right]$$

Les opérateurs $T_{P_0}^d$ et $T_{P_0}^e$ sont donnés dans l'annexe C. A la différence des états S^e , la fonction restante F n'a plus de symétrie interne dans l'échange des deux électrons $\zeta \rightarrow -\zeta$.

3.2.5 Conclusion

La première étape de la résolution s'achève ici. Elle est une illustration de la puissance de la théorie des groupes en mécanique quantique. Partant de l'équation de Schrödinger initiale à 9 variables indépendantes, on a pu réduire le problème à une nouvelle équation de Schrödinger effective scalaire pour des fonctions d'ondes ne dépendant seulement que de trois degrés de liberté pour les états $L = 0$ et $L = 1$ et ceci sans aucune approximation. Pour les états de moment cinétique $L > 1$, le même raisonnement peut être appliqué avec la difficulté supplémentaire qu'il ne sera plus possible de se ramener à une équation de Schrödinger effective scalaire. Il sera notamment intéressant de développer la méthode dans le cas des états D^e ($L = 2$) qui interviennent dans le cas de transitions dipolaires à deux photons.

3.3 Coordonnées périmétriques

3.3.1 Introduction

Ayant réduit à l'essentiel la dynamique du problème, il reste à mettre en œuvre une résolution numérique des équations différentielles obtenues précédemment. Comme on l'a déjà expliqué au début de ce chapitre, la méthode la plus adaptée et la plus précise dans ce genre de système est la diagonalisation de matrices creuses. Cela consiste à écrire une représentation matricielle des hamiltoniens dans une base telle qu'on ait des règles de sélection. Habituellement, le choix de cette base se fait grâce à la théorie des groupes de symétries dynamiques. Les groupes quantiques précédents ne faisaient intervenir que des symétries mettant en jeu la position des particules, tandis qu'une symétrie dynamique mélange les opérateurs positions et les opérateurs quantités de mouvement. Ainsi, dans le cas de l'oscillateur harmonique, on met sur un même pied p et x , qui conduit au groupe dynamique de Heisenberg formé des opérateurs usuels a et a^\dagger [22, 56].

Dans le cas des problèmes coulombiens à deux particules, la structure des groupes dynamiques est maintenant bien connue [22] et a déjà permis la résolution d'autres problèmes chaotiques, comme l'atome d'hydrogène en champ magnétique intense. Malheureusement, la généralisation au problème à trois corps est très difficile et ne conduira probablement pas à une résolution numérique efficace. Dans l'annexe D, nous donnons une méthode permettant en principe de résoudre le problème à trois corps en se basant sur les groupes dynamiques du problème coulombien à deux corps. Il nous faut donc faire un compromis et introduire des groupes dynamiques moins satisfaisants sur le plan physique, mais plus efficaces quant à une résolution numérique. Ces groupes se basent sur un système de coordonnées symétriques dans les trois distances entre les particules : les coordonnées périmétriques.

3.3.2 Réécriture des hamiltoniens S et P°

La définition des coordonnées périmétriques est simple [57, 58] :

$$(3.44) \quad \begin{cases} x = r_1 + r_2 - r_{12} \\ y = r_1 - r_2 + r_{12} \\ z = -r_1 + r_2 + r_{12} \end{cases}$$

Ces coordonnées ont deux avantages majeurs : d'une part les trois potentiels coulombiens s'expriment de façon simple dans ces coordonnées (il n'y a plus de radicaux contrairement aux expressions en fonction des coordonnées

(R, ρ, ζ) . D'autre part, leurs domaines de variation sont simples $([0, +\infty])$ et indépendants, ce qui n'est pas le cas des trois coordonnées r_1, r_2 et r_{12} , pour lesquels nous avons les deux conditions $|r_1 - r_2| \leq r_{12} \leq r_1 + r_2$.

Elles sont reliées aux variables (R, ρ, ζ) par :

$$(3.45) \quad \begin{cases} R = r_{12} = \frac{1}{2}(y+z) \\ \rho^2 = \frac{xyz(x+y+z)}{(y+z)^2} \\ \zeta = \frac{(y-z)(2x+y+z)}{4(y+z)} \end{cases}$$

La partie cinétique des états S s'écrit dans ces coordonnées, après multiplication par $(x+y)(x+z)(y+z) = 8r_1r_2r_{12}$:

$$(3.46) \quad \begin{aligned} -T_S = & (2x^2(y+z) + 2x(y^2+z^2)) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \\ & + (2y^2(2x+z) + 2y(2x^2+2xz+z^2)) \frac{\partial^2}{\partial y^2} \\ & + (2z^2(2x+y) + 2z(2x^2+2xy+y^2)) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ & - 4xy(x+y) \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} - 4xz(x+z) \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \\ & + (2y^2 + 2z^2 - 4x^2) \frac{\partial}{\partial x} \\ & + (2z^2 + 4xz + 4x^2 + 4xy - 2y^2 + 4yz) \frac{\partial}{\partial y} \\ & + (2y^2 + 4xy + 4x^2 + 4xz - 2z^2 + 4yz) \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned}$$

la partie énergie-potentiel étant :

$$(3.47) \quad \begin{aligned} V_S = & -2(x+z)(y+z) - 2(x+y)(y+z) + 2\lambda(x+y)(x+z) \\ & - E(x+y)(x+z)(y+z) \end{aligned}$$

Cet hamiltonien est hermitien pour le produit scalaire dont l'élément de volume est simplement $dx dy dz$.

De même, on obtient pour les parties cinétiques des états P° , après multiplication par $4(x+y)(x+z)(y+z)$:

$$\begin{aligned}
 (3.48) \quad -\mathbf{T}_{\mathbf{P}^0}^d = & -(x+y)^2 \mathbf{T}_S + 4xz(x+y)(x+z) \frac{\partial}{\partial x} \\
 & + 4y(x+z)(x+y)(x+y+z) \frac{\partial}{\partial y} \\
 & - 4xz(x+y)(x+z) \frac{\partial}{\partial z}
 \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned}
 (3.49) \quad -\mathbf{T}_{\mathbf{P}^0}^e = & -(x(x+y+z) - yz) \mathbf{T}_S + 4xy(x+y)(x+y+2z) \frac{\partial}{\partial x} \\
 & - 4xy(x+y)(x+y+2z) \frac{\partial}{\partial y} \\
 & + 4z(x-y)(x+y)(x+y+z) \frac{\partial}{\partial z}
 \end{aligned}$$

les parties énergie-potentiel étant cette fois-ci :

$$(3.50) \quad \mathbf{V}_{\mathbf{P}^0}^d = (x+y)^2 \mathbf{V}_S \quad \mathbf{V}_{\mathbf{P}^0}^e = (x(x+y+z) - yz) \mathbf{V}_S$$

Ces hamiltoniens sont aussi hermitiens pour le produit scalaire dont l'élément de volume est $dx dy dz$, ce qui est la conséquence de la "bonne" combinaison linéaire.

3.3.3 Fonction Sturmienne

Les expressions précédentes sont maintenant suffisamment simples pour espérer trouver une base adaptée permettant des règles de sélection. Le choix de la base va être imposé, d'une part par le produit scalaire et d'autre part par le comportement aux grandes distances des fonctions d'onde. Dans le cas du problème coulombien, la fonction d'onde d'un état lié décroît exponentiellement avec la distance. On va donc choisir une base présentant une décroissance exponentielle dans les variables (r_1, r_2, r_{12}) . Les coordonnées périmétriques étant des combinaisons linéaires de ces trois variables, les fonctions de la base doivent alors nécessairement avoir la forme suivante :

$$(3.51) \quad \Phi(x, y, z) = f(x, y, z) e^{-k_x x - k_y y - k_z z}$$

où $f(x, y, z)$ est polynomial en (x, y, z) . Ce type de base reste valable même pour les états non-liés (continua et états auto-ionisants) à condition de rendre k complexe, ce qui sera fait grâce à la méthode de la rotation complexe (voir chapitre 3.4). C'est ici que l'indépendance des domaines de variation des coordonnées périmétriques est importante puisqu'elle nous permet de choisir une base sous la forme d'un produit tensoriel. On est alors amené à introduire, pour chaque coordonnée périmétrique, les fonctions suivantes, formant une base complète :

$$(3.52) \quad \Phi_n^{\alpha_u}(u) = \langle u|n\rangle^{\alpha_u} = (-1)^n \sqrt{\alpha_u} L_n(\alpha_u u) e^{-\frac{1}{2}\alpha_u u}$$

où n est un entier naturel, L_n est le $n^{\text{ième}}$ polynôme de Laguerre [59, 60] et α_u un paramètre réel. Cette base est associée à la représentation $D_{\frac{1}{2}}$ du groupe $SO(2, 1)$ formé par les opérateurs [22, 23] :

$$(3.53) \quad \begin{cases} S_3^{\alpha_u} = -\frac{1}{\alpha_u} \left[u \frac{\partial^2}{\partial u^2} + \frac{\partial}{\partial u} \right] + \alpha_u \frac{u}{4} \\ S_1^{\alpha_u} = \frac{1}{\alpha_u} \left[u \frac{\partial^2}{\partial u^2} + \frac{\partial}{\partial u} \right] + \alpha_u \frac{u}{4} \\ S_2^{\alpha_u} = i \left[u \frac{\partial}{\partial u} + \frac{1}{2} \right] \end{cases}$$

Ces opérateurs vérifient donc les relations de commutation suivantes :

$$(3.54) \quad \begin{cases} [S_1^{\alpha_u}, S_2^{\alpha_u}] = -i S_3^{\alpha_u} \\ [S_2^{\alpha_u}, S_3^{\alpha_u}] = i S_1^{\alpha_u} \\ [S_3^{\alpha_u}, S_1^{\alpha_u}] = i S_2^{\alpha_u} \end{cases}$$

L'action de ces opérateurs sur les fonctions de base est, en posant $S_{\pm}^{\alpha_u} = S_1^{\alpha_u} \pm i S_2^{\alpha_u}$:

$$(3.55) \quad \begin{cases} S_3^{\alpha_u} |n\rangle^{\alpha_u} = (n + \frac{1}{2}) |n\rangle^{\alpha_u} \\ S_+^{\alpha_u} |n\rangle^{\alpha_u} = (n + 1) |n+1\rangle^{\alpha_u} \\ S_-^{\alpha_u} |n\rangle^{\alpha_u} = n |n-1\rangle^{\alpha_u} \end{cases}$$

Les hamiltoniens des états S et P^o peuvent donc être réécrits comme polynômes des neuf opérateurs $S_i^{\alpha_x}, S_j^{\alpha_y}, S_k^{\alpha_z}$, ce qui nous assure des règles

de sélection. En pratique, on choisit les paramètres α vérifiant la relation : $\alpha = \alpha_x = 2\alpha_y = 2\alpha_z$. Cela permet d'une part d'introduire de nouvelles règles de sélection et d'autre part cela donne le bon comportement de la fonction d'onde quand les deux électrons sont loin du noyau. La base utilisée est donc :

$$(3.56) \quad |n_x n_y, n_z\rangle^\alpha = |n_x\rangle^\alpha \otimes |n_y\rangle^{\frac{\alpha}{2}} \otimes |n_z\rangle^{\frac{\alpha}{2}}$$

Les hamiltoniens \mathbf{S} et \mathbf{P}° sont donnés dans l'annexe E.

A partir des relations (3.55), on peut calculer analytiquement tous les éléments de matrice des hamiltoniens, mais la complexité du calcul rend nécessaire l'utilisation d'un programme de calcul formel, comme Maple.

Pour les états \mathbf{S} , les règles de sélection sont :

$$(3.57) \quad |\Delta n_x| \leq 2 \quad |\Delta n_y| \leq 2 \quad |\Delta n_z| \leq 2 \quad |\Delta n_x| + |\Delta n_y| + |\Delta n_z| \leq 3$$

ce qui donne 57 éléments de matrice non nuls par ligne ou par colonne de la matrice. On donne, à titre d'exemple, l'élément diagonal de la partie cinétique :

$$(3.58) \quad \begin{aligned} -\langle a b c | \mathbf{T}_S | a b c \rangle = & -16 - 30a - 46ab - 46ac - 10a^2 - 32b - 32c - 22b^2 \\ & - 28ac^2 - 16abc - 28ab^2 - 16b^2c - 16bc^2 - 10a^2c - 10a^2b \\ & - 22c^2 - 40bcb \end{aligned}$$

La symétrie d'échange entre les deux électrons est introduite en symétrisant la base :

$$(3.59) \quad |a b c\rangle_\pm^\alpha = |a b c\rangle^\alpha \pm |a c b\rangle^\alpha \quad (b \leq c)$$

Pour les états \mathbf{P}° , le nombre d'éléments à calculer augmente, car les règles de sélection deviennent :

$$(3.60) \quad |\Delta n_x| \leq 4 \quad |\Delta n_y| \leq 4 \quad |\Delta n_z| \leq 3 \quad |\Delta n_x| + |\Delta n_y| + |\Delta n_z| \leq 5$$

ce qui donne 215 éléments de matrice non nuls par ligne ou par colonne de la matrice. On donne à titre d'exemple l'élément diagonal de l'opérateur \mathbf{T}^d (voir annexe E) :

(3.61)

$$\begin{aligned}
-(abc|\mathbf{T}^d|abc) = & -1728ac - 340a^3 - 580c^2 - 2736ab^2c - 1276c - 2436b \\
& - 1428a - 3172b^2 - 88a^3c^2 - 846a^2 - 624a^2b^3 - 920b^4 \\
& - 756ac^2 - 3440abc - 90a^4 - 3552b^2c - 5372ab^2 - 90a^4b \\
& - 256b^3c^2 - 324a^2c^2 - 640b^4c - 1200bc^2 - 768ab^3c \\
& - 1692a^2b^2 - 2112b^3 - 1248abc^2 - 1680a^2bc - 3408ab^3 \\
& - 3360bc - 864ab^2c^2 - 384a^2bc^2 - 460a^3c - 90a^4c \\
& - 720a^2b^2c - 384a^3bc - 816b^2c^2 - 636a^3b - 1920b^3c \\
& - 264a^3b^2 - 2050a^2b - 1200ab^4 - 1130a^2c - 4312ab - 768
\end{aligned}$$

3.3.4 Conclusion

Ainsi, l'utilisation des coordonnées périmétriques nous a permis de transformer la résolution d'une équation différentielle aux dérivées partielles en une diagonalisation d'une matrice bande. En fait, le problème est légèrement plus complexe puisqu'il se présente sous la forme d'une équation aux valeurs propres généralisées : $(A - EB)X = 0$, où A et B sont toutes les deux des matrices bandes infinies à coefficients réels. La matrice B représente en fait l'opérateur $8r_1r_2r_{12}$ par lequel on a multiplié l'hamiltonien H . On expliquera lors de l'implémentation numérique comment cette difficulté a été résolue.

3.4 La méthode de la rotation complexe

3.4.1 Introduction

Avant de pouvoir envisager la résolution numérique proprement dite, une étape supplémentaire est nécessaire pour pouvoir calculer les états auto-ionisants situés au-dessus du premier seuil de simple ionisation (voir chapitre 2). Une technique est parfaitement adaptée à cette situation : c'est la méthode de la rotation complexe. Elle est basée sur le prolongement analytique de la fonction de Green (ou encore opérateur résolvante) dans le plan complexe. Les fondements mathématiques de cette méthode sont loin d'être évidents et font appel à des notions poussées d'analyse complexe [61-63]. Cette méthode est présentée dans un cadre général. Son application au problème à trois corps sera précisée plus loin.

Pour un hamiltonien H indépendant du temps, on définit la fonction de Green par :

$$(3.62) \quad G(E) = \frac{1}{E - H}$$

pour toute valeur complexe de l'énergie.

A chaque état discret de H , correspond un pôle réel de $G(E)$ à l'énergie de cet état. A chaque continuum correspond une coupure sur l'axe réel. Cette coupure donne naissance à deux prolongements analytiques de la fonction $G(E)$ dans le plan complexe, selon que l'axe réel est approché par le demi-plan complexe supérieur ou inférieur. On définit, sur l'axe réel :

$$(3.63) \quad G^\pm = \frac{1}{E \pm i\eta - H}$$

où η est un nombre réel arbitrairement petit.

La propriété fondamentale est que les énergies des résonances sont données par les pôles complexes du prolongement de $G^+(E)$ dans le demi-plan inférieur. Plus exactement, l'énergie et la largeur d'une résonance sont reliées à un pôle complexe E_i de G^+ par :

$$(3.64) \quad \begin{cases} \text{énergie} = & \text{Re}(E_i) \\ \text{largeur} = & -2\text{Im}(E_i) \end{cases}$$

H étant indépendant du temps, $G^-(E)$ possède dans le demi-plan complexe supérieur un pôle à l'énergie \bar{E}_i .

De plus, l'analyticité de G^+ , nous permet de déduire toutes les propriétés de $G^+(E)$ sur l'axe réel de celles de ses pôles (position, résidu). Néanmoins, G^+ étant une distribution, elle se prête très mal à une résolution numérique. La force de la méthode de la rotation complexe est de nous permettre de calculer directement les pôles complexes de $G^+(E)$, comme les énergies propres d'un hamiltonien complexe, dont la diagonalisation numérique est a priori plus aisée.

3.4.2 Mise en oeuvre

L'hamiltonien complexe est obtenu à partir de H , en faisant le changement de coordonnées suivants :

$$(3.65) \quad \begin{cases} \mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}e^{i\theta} \\ \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}e^{-i\theta} \end{cases}$$

où θ est le paramètre (réel) de la dilatation complexe. Ce changement de coordonnées conserve la relation de commutation entre r et p . On définit l'opérateur $R(\theta)$ de la rotation complexe par :

$$(3.66) \quad R(\theta) = \exp\left(-\theta \frac{r \cdot p + p \cdot r}{2}\right)$$

L'hamiltonien complexe peut s'écrire alors :

$$(3.67) \quad H(\theta) = R(\theta) H R(-\theta)$$

Cette définition est a priori formelle, dans le sens où il faudrait considérer en détail les domaines de définition des différents opérateurs (H , $R(\theta)$, $R(-\theta)$ et $H(\theta)$), notamment pour déterminer un ensemble tel que l'inverse de $R(\theta)$ existe et est égal à $R(-\theta)$. Les détails mathématiques "propres" sont exposés dans les références [62, 63]

$H(\theta)$ est alors un opérateur non-hermitien, dont le spectre est complexe et dépendant de θ . Plus précisément, le spectre possède les propriétés suivantes (voir figure 3.4.2) :

- Les spectres discrets et réels de $H(\theta)$ et de H coïncident.
- Les continua sont tournés d'un angle de 2θ dans le demi-plan complexe inférieur, autour de leur point de branchement.
- Les pôles complexes de $G^+(E)$ coïncident avec les valeurs propres complexes de $H(\theta)$, qui ne dépendent plus de θ dès qu'elles ont été découvertes par les continua. Les états propres associés sont alors de carré sommable.

L'ensemble des vecteurs propres de $H(\theta)$ forme encore une base complète de l'espace, mais elle n'est plus orthonormée pour un produit scalaire hermitien. On a néanmoins :

$$(3.68) \quad \begin{cases} \langle \overline{E_{i\theta}} | E_{j\theta} \rangle = \delta_{ij} \\ \sum_i |E_{i\theta}\rangle \langle \overline{E_{i\theta}}| = \mathbb{1} \end{cases}$$

où $\langle \overline{E_{i\theta}} |$ signifie le conjugué complexe de $\langle E_{i\theta} |$, c'est-à-dire le transposé de $|E_{i\theta}\rangle$. La somme porte évidemment sur tous les états, y compris les continua (c'est alors une intégrale).

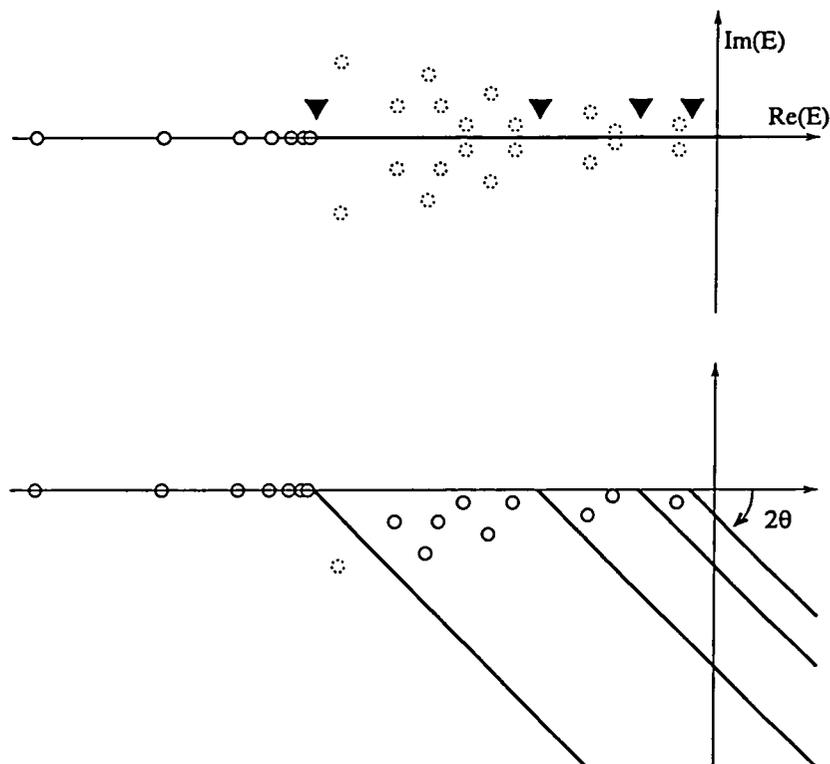


FIG. 3.3 - *Spectre de l'hamiltonien tourné dans le plan complexe. La figure du haut montre le spectre du hamiltonien $H = H(\theta = 0)$. Les triangles \blacktriangledown indiquent les points de branchement des continua (trait gras). Les cercles en trait plein correspondent aux états discrets du système, tandis que les cercles en trait pointillé sont les pôles de l'opérateur résolvante dans le plan complexe. La figure du bas montre le spectre de l'hamiltonien $H(\theta)$: les continua sont tournés d'un angle 2θ dans le demi-plan complexe inférieur. Les états discrets sont restés sur l'axe réel, les résonances correspondent maintenant à des états propres de $H(\theta)$ pour des énergies complexes, du moment qu'elles ont été découvertes par les continua. Les cercles en trait pointillé indiquent les résonances n'apparaissant pas dans le spectre de $H(\theta)$, mais susceptibles d'apparaître lorsqu'on augmente θ .*

3.4.3 Application au calcul de grandeurs physiques

La diagonalisation (exacte ou numérique) du hamiltonien complexe, nous donne donc directement les propriétés spectrales des résonances (énergie et largeur), mais elle nous permet aussi, à partir des vecteurs propres obtenus, de calculer des grandeurs physiques sur l'axe réel, (densité de probabilité, section efficace de photo-ionisation...). Dans toutes ces grandeurs intervient le projecteur sur un état d'énergie E : $\sum_c |E, c\rangle\langle c, E|$ où la somme porte tient compte des dégénérescences possibles entre différents continua. On utilisera la notation abrégée $|E\rangle\langle E|$ pour des raisons de simplicité. Le projecteur est donné, en toute généralité, par la coupure de la fonction de Green, le long de l'axe réel :

$$(3.69) \quad |E\rangle\langle E| = \frac{1}{2i\pi} (G^-(E) - G^+(E))$$

On a formellement :

$$(3.70) \quad G^+(E) = \frac{1}{E + i\eta - H} \Big|_{(\eta \rightarrow 0^+)}$$

Soit encore :

$$(3.71) \quad G^+(E) = R(-\theta) \frac{1}{E + i\eta - H(\theta)} \Big|_{(\eta \rightarrow 0^+)} R(\theta) = R(-\theta) G_\theta^+(E) R(\theta)$$

De fait, on a introduit la fonction de Green $G_\theta(E)$, associée à l'hamiltonien $H(\theta)$. La propriété importante de cette fonction de Green est de ne plus avoir de coupure le long de l'axe réel. On peut donc passer à la limite $\eta \rightarrow 0^+$. C'est la force de la méthode de la rotation complexe : les prolongements analytiques de $G(E)$ apparaissent naturellement (le même raisonnement peut être fait pour $G^-(E)$, en considérant $\theta < 0$). Finalement l'égalité 3.69 est réécrite :

$$(3.72) \quad |E\rangle\langle E| = \frac{1}{2i\pi} \left[R(\theta) \frac{1}{E - H(-\theta)} R(-\theta) - R(-\theta) \frac{1}{E - H(\theta)} R(\theta) \right]$$

La complétude de la base nous donne :

$$(3.73) \quad G_\theta(E) = \sum_i \frac{|E_{i\theta}\rangle\langle E_{i\theta}|}{E - E_{i\theta}}$$

Et comme changer θ en $-\theta$ revient à changer $H(\theta)$ en son complexe conjugué, on a les propriétés :

$$(3.74) \quad \begin{cases} E_{i,-\theta} = \overline{E_{i\theta}} \\ |E_{i,-\theta}\rangle = |\overline{E_{i\theta}}\rangle \end{cases}$$

Finalement, on obtient le projecteur sur $|E\rangle$ comme une somme portant sur tous les états de $H(\theta)$:

$$(3.75) \quad |E\rangle\langle E| = \frac{1}{2i\pi} \sum_i \left[\frac{R(-\theta)|E_{i\theta}\rangle\langle\overline{E_{i\theta}}|R(\theta)}{E_{i\theta} - E} - \frac{R(\theta)|\overline{E_{i\theta}}\rangle\langle E_{i\theta}|R(-\theta)}{\overline{E_{i\theta}} - E} \right]$$

L'égalité précédente rend a priori nécessaire la connaissance des propriétés de tous les pôles et des continua de G^+ pour le calcul du projecteur à une énergie réelle E . En fait, dans le cas où l'on considère une énergie réelle E très proche de la partie réelle d'une des résonance $E_{i\theta}$ et pour peu que cette résonance soit isolée, le projecteur se simplifie du fait des dénominateurs d'énergie. On a alors :

$$(3.76) \quad |E\rangle\langle E| \simeq \frac{1}{2i\pi} \left[\frac{R(-\theta)|E_{i\theta}\rangle\langle\overline{E_{i\theta}}|R(\theta)}{E_{i\theta} - E} - \frac{R(\theta)|\overline{E_{i\theta}}\rangle\langle E_{i\theta}|R(-\theta)}{\overline{E_{i\theta}} - E} \right]$$

La condition d'isolement s'écrit : $|\text{Im}(E_{i\theta})| \ll |\text{Re}(E_{i\theta}) - \text{Re}(E_{j\theta})|$, c'est-à-dire que la largeur de la résonance doit être très petite par rapport à la distance aux résonances voisines. Dans ce cas, on peut donc négliger la contribution des autres résonances. Tout se passe comme si l'état du continuum d'énergie E était donné par $|E_{i\theta}\rangle$.

Dans le cas général, il faut sommer sur toutes les résonances. Mais là encore, du fait des dénominateurs d'énergie, seules les résonances autour de l'énergie E contribuent de manière significative. C'est une des raisons de l'efficacité numérique de la méthode de la rotation complexe.

On peut donner deux exemples de grandeurs physiques que l'on peut calculer [64] : la section efficace de photo-ionisation et la probabilité de présence.

La section efficace de photo-ionisation à un photon, à partir du fondamental est donnée par le module carré de la force oscillateur entre le fondamental $|g\rangle$ et l'état d'énergie E :

$$(3.77) \quad \sigma(\omega) = \frac{4\pi^2\omega}{c} |\langle E|T|g\rangle|^2$$

où T est l'opérateur dipolaire électrique et $\hbar\omega = E - E_g$. On peut réécrire cette expression de manière à faire apparaître le projecteur sur l'état $|E\rangle$:

$$(3.78) \quad \sigma(\omega) = \frac{4\pi^2\omega}{c} \langle g|T|E\rangle \langle E|T|g\rangle$$

ce qui, combiné avec l'expression (3.75), nous donne le résultat final :

$$(3.79) \quad \sigma(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \text{Im} \sum_i \frac{\langle \overline{E_{i\theta}} | R(\theta) T | g \rangle^2}{E_{i\theta} - E_g - \hbar\omega}$$

Comme expliqué auparavant, la section efficace à l'énergie $\hbar\omega$ est la somme des contributions due à chaque résonance. Cette contribution est donnée par le terme :

$$(3.80) \quad \begin{aligned} & \text{Im} \frac{\langle \overline{E_{i\theta}} | R(\theta) T | g \rangle^2}{E_{i\theta} - E_g - \hbar\omega} \\ & = \text{Im} \frac{(a + ib)^2}{(\epsilon + i) \frac{\Gamma}{2}} \end{aligned}$$

avec

$$(3.81) \quad \begin{cases} a = \text{Re} \langle \overline{E_{i\theta}} | R(\theta) T | g \rangle \\ b = \text{Im} \langle \overline{E_{i\theta}} | R(\theta) T | g \rangle \\ \Gamma = -2 \text{Im} E_{i\theta} \\ \epsilon = 2 \frac{(\text{Re} E_{i\theta} - E_g + \hbar\omega)}{\Gamma} \end{cases}$$

Après quelques manipulations simples, l'expression précédente se met sous la forme suivante :

$$(3.82) \quad \frac{2b^2}{\Gamma} \left[\frac{1}{1 + \epsilon^2} \left(-\frac{a}{b} + \epsilon \right)^2 - 1 \right]$$

Ainsi, la contribution de chaque résonance est donnée par un profil de Fano dont le paramètre q est donné par :

$$(3.83) \quad q = -\frac{a}{b} = -\frac{\operatorname{Re}\langle \overline{E_{i\theta}} | R(\theta) T | g \rangle}{\operatorname{Im}\langle \overline{E_{i\theta}} | R(\theta) T | g \rangle}$$

Quand $|q| \rightarrow \infty$, on retrouve un profil lorentzien. Au contraire quand $q \rightarrow 0$, on observe une diminution de la section efficace sous la forme d'un profil symétrique.

On remarquera que c'est l'élément de matrice carré et non son module carré qui intervient dans l'expression de la section efficace, ce qui est la conséquence du produit scalaire non-hermitien des matrices complexes symétriques. La contribution de chaque résonance peut donc être positive ou négative, seule la somme totale est positive. D'autre part, une fois qu'une résonance a été découverte par les continua, non seulement l'énergie complexe $E_{i\theta}$ est indépendante de θ , mais aussi l'élément de matrice $\langle \overline{E_{i\theta}} | R(\theta) T | g \rangle$, ce qui est le reflet des propriétés analytiques fondamentales de la fonction de Green [64].

La probabilité de présence est donnée elle par :

$$(3.84) \quad |\Psi_E(\mathbf{r})|^2 = \langle \mathbf{r} | E \rangle^2 = \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \sum_i \frac{\langle \mathbf{r} | R(-\theta) | E_{i\theta} \rangle^2}{E_{i\theta} - E}$$

Ici, encore toutes les résonances contribuent a priori, mais dans le cas d'une résonance isolée, on obtient :

$$(3.85) \quad |\Psi_{E \sim E_{i\theta}}(\mathbf{r})|^2 \sim \frac{1}{\pi |\operatorname{Im}(E_{i\theta})|} \operatorname{Re}(\langle \mathbf{r} | R(-\theta) | E_{i\theta} \rangle^2)$$

Dans ces deux cas, on remarque que dans les éléments de matrice intervient l'opérateur de rotation complexe $R(\theta)$: c'est le concept de rotation inverse ($R(-\theta)$ agissant sur $|E_{i\theta}\rangle$ "ramène" la fonction tournée). Cette fonction retournée est en fait la solution de l'équation de Schrödinger à $\theta = 0$, pour l'énergie complexe $E_{i\theta}$, elle ne décroît pas exponentiellement à l'infini, pire elle diverge exponentiellement. Dans la pratique, on applique l'opérateur $R(\theta)$, non pas sur $|E_{i\theta}\rangle$, mais sur l'autre partie du produit scalaire ($\langle \mathbf{r} |$ ou $T | g \rangle$), qui eux sont bien définis après l'action de $R(\theta)$. Par exemple, la densité de probabilité a l'expression suivante :

$$(3.86) \quad |\Psi_{E \sim E_{i\theta}}(\mathbf{r})|^2 \sim \frac{1}{\pi |\operatorname{Im}(E_{i\theta})|} \operatorname{Re}(\psi_{i\theta}(\mathbf{r}e^{i\theta})^2)$$

L'expression précédente montre donc que la quantité ayant un sens physique est la fonction d'onde "tournée" prise au point complexe $re^{i\theta}$. Par contre, une expression du type $\text{Re}(\langle r | E_{i\theta} \rangle^2)$ dépend de θ et n'a pas de sens physique clair, bien que certaines interprétations puissent en être données [53].

3.4.4 Le cas du problème à trois corps

La technique de la rotation complexe va être appliquée aux variables dynamiques du problème, les coordonnées périmétriques. L'opération est extrêmement simple et consiste à rendre le paramètre de dilatation de la base α complexe :

$$(3.87) \quad \alpha \rightarrow \alpha e^{-i\theta}$$

L'hamiltonien $H(\theta)$ est alors du type (dans le cas des états \mathbf{S}) :

$$(3.88) \quad H_{\mathbf{S}}(\theta) = \frac{e^{i\theta}}{\alpha} T_{\mathbf{S}} + \frac{e^{2i\theta}}{\alpha^2} V_{\mathbf{S}} - \frac{e^{3i\theta}}{\alpha^3} E$$

où les différents termes sont donnés dans l'annexe E sous forme opératoire et dont les éléments de matrice ne dépendent plus de α .

Par ailleurs, il arrivera, notamment dans le calcul des sections efficaces de devoir calculer le recouvrement entre deux bases pour des paramètres α (complexes) différents :

$$(3.89) \quad \alpha' \langle n' | n \rangle^\alpha$$

où $|n\rangle^\alpha$ représente un des éléments de la base sturmienne d'une des trois coordonnées périmétriques. On introduit alors l'opérateur dilatation, défini par :

$$(3.90) \quad D(\gamma) |n\rangle^\alpha = |n\rangle^{\alpha e^{-\gamma}}$$

Il est donné par $D(\gamma) = e^{-i\gamma S_2}$ (γ pouvant être complexe) et ses éléments de matrice sont [22] :

$$(3.91) \quad \langle n | e^{-i\gamma S_2} | n' \rangle = (-1)^n (\cosh \frac{\gamma}{2})^{-(n+n'+1)} (\sinh \frac{\gamma}{2})^{n+n'} F(-n, -n', 1, -\frac{1}{\sinh^2 \frac{\gamma}{2}})$$

où $F(a, b, c, z)$ désigne la fonction hypergéométrique, qui se réduit ici à un polynôme car n et n' sont entiers.

3.5 Implémentation numérique

3.5.1 Taille de la base

Jusqu'ici aucune approximation n'a été faite, tous les degrés de liberté ont été pris en compte, les potentiels coulombiens ont été incorporés de manière exacte. Toute la complexité du problème est présente dans les éléments de matrice de nos hamiltoniens. Le passage à la résolution numérique va nous obliger à faire des approximations. En fait, une seule va être nécessaire : on doit tronquer la base pour obtenir des matrices de taille finie. Un des critères de convergence sera donc la stabilité des résultats par rapport à un changement de la taille de la base. Les conséquences de la troncature de la base sont étudiée en détail au paragraphe 3.5.3. Les matrices obtenues ont donc une structure de bande (voir figure 3.4) et seuls les éléments à l'intérieur de celle-ci doivent être stockés en mémoire, ce qui représente un gain de place qui nous permet d'utiliser des tailles de base importantes.

En pratique les matrices sont tronquées par les prescriptions suivantes (N_{\max} est un entier fixé) :

(3.92)

$$|n_x| \leq N_{\max} \quad |n_y| \leq N_{\max} \quad |n_z| \leq N_{\max} \quad |n_x + n_y + n_z| \leq N_{\max}$$

Dans le cas des états S , on rajoute l'inégalité $|n_y| \leq |n_z|$ qui provient de la symétrisation de la base.

Les tailles maximales ayant été atteintes correspondent aux états P^o , pour lesquels on a : $N_{\max}=58$ pour une taille de base de 35990 et une demi-largeur de 3056 (la matrice est complexe symétrique, on ne garde que le triangle supérieur). Pour les états S , on a aussi $N_{\max}=58$, pour une taille de base de 18445 et une largeur de 931. Néanmoins, de nombreux résultats ont été obtenus avec des tailles plus faibles permettant aux programmes de tourner sur des stations de travail ordinaires. Les plus gros travaux ont été réalisés soit au CCR (Centre de Calcul et de Recherche de l'Université Paris VI) sur un Cray J90, soit à l'Idris (Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique) sur un Cray C98.

3.5.2 Diagonalisation

L'équation à résoudre est un problème aux valeurs propres généralisées $(A - EB)|\Psi\rangle = 0$. Pour le résoudre, on utilise l'algorithme de Lanczos qui est une méthode itérative qui permet d'obtenir quelques valeurs propres quand A et B sont des grandes matrices en un temps relativement court [65] : on calcule

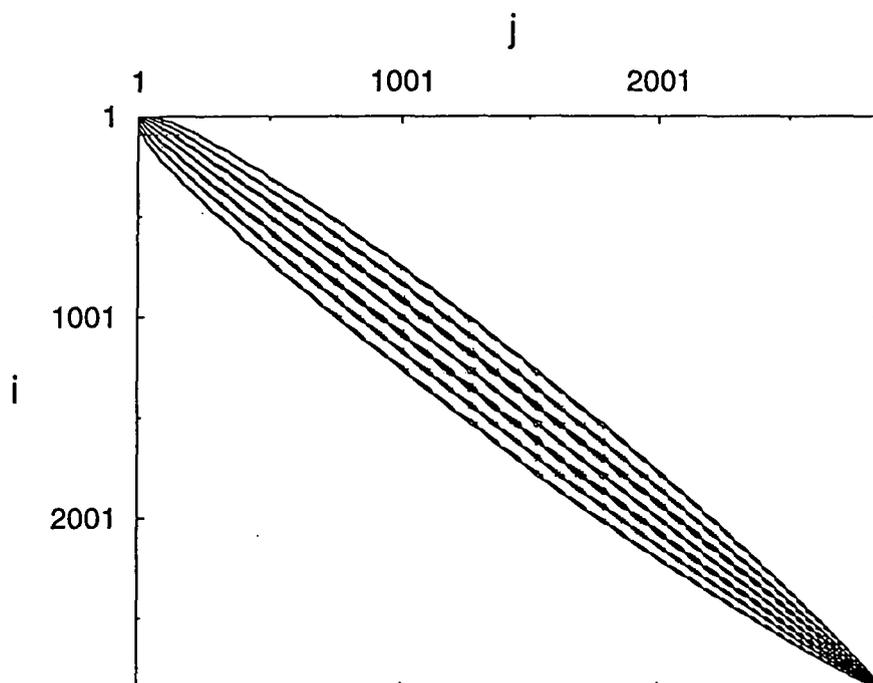


FIG. 3.4 - *Structure en bande des matrices. Cette matrice est la représentation de l'hamiltonien $^1S^e$ de l'atome d'hélium en base Sturmienne. Elle correspond à $N_{\max} = 30$, donnant 2856 vecteurs de base. Tous les éléments non nuls ont été représentés par un point. Tous les autres éléments sont rigoureusement nuls. La largeur maximale de la bande vaut 545. On distingue clairement sept sous-bandes résultant de la règle de sélection $|\Delta n_x| + |\Delta n_y| + |\Delta n_z| \leq 3$.*

une centaine de valeurs propres d'une matrice 10000×10000 en quelques minutes sur une station de travail ordinaire. L'algorithme de Lanczos donne les plus petites valeurs propres autour de 0. Pour obtenir d'autres valeurs propres, on décale la matrice A d'une quantité E_0 et on se ramène à un nouveau problème aux valeurs propres généralisées $(A - E_0 B - \tilde{E} B)|\Psi\rangle = 0$, où $\tilde{E} = E - E_0$. De cette manière, on obtiendra les valeurs propres les plus proches de E_0 .

3.5.3 Effets de la coupure de la base

Les conséquences de la coupure de la base s'observent directement dans les spectres obtenus numériquement (voir figure 3.5). Le premier effet est clair : les continua tournés n'apparaissent pas comme des lignes droites, mais comme des suites de points (plus ou moins) alignés. Un autre effet, plus difficile à déceler, est le décalage des seuils des continua vers des énergies plus basses. Ces deux effets s'expliquent très bien qualitativement et quantitativement à partir de l'expression des vecteurs de la base :

$$(3.93) \quad \Phi_n^\alpha(u) = \langle u|n\rangle^\alpha = (-1)^n \sqrt{\alpha} L_n(\alpha u) e^{-\frac{1}{2}\alpha u}$$

à α fixé, plus n est grand plus la "taille" de Φ est grande. Une bonne estimation en est le dernier extremum de la fonction $\Phi_{n=N_{max}}$ [59]. On obtient alors :

$$(3.94) \quad l_{max} \approx \frac{2N_{max}}{\alpha}$$

tout se passe à peu près comme si on se trouvait dans une boîte de taille finie l_{max} . Ceci explique la "quantification" des continua. En fait, cette limite l_{max} devient pour nous "l'infini" effectif. Ainsi tous les états ayant encore un comportement oscillant au-delà de cette limite sont indistingables des "vrais" continua. Or plus on s'approche d'un des seuils de simple ionisation, plus les états sont étendus, il y a donc une énergie E_{eff} pour laquelle l'extension est égale à l_{max} . Celle-ci définit un nouveau seuil effectif de simple ionisation, légèrement plus bas en énergie que le seuil réel. On peut donner une estimation précise de ce décalage. Si E_0 est l'énergie d'un des seuils, un état très proche de ce seuil correspond à un électron interne dans un état quasi-coulombien d'énergie E_0 et à un électron externe dans un état de Rydberg très excité d'énergie $-\delta E$. Cet électron voit une charge effective $1 - 1/Z$, son extension spatiale est donc $(1 - 1/Z)(2\delta E)^{-1}$. Le δE minimum donnant le décalage du seuil est donc :

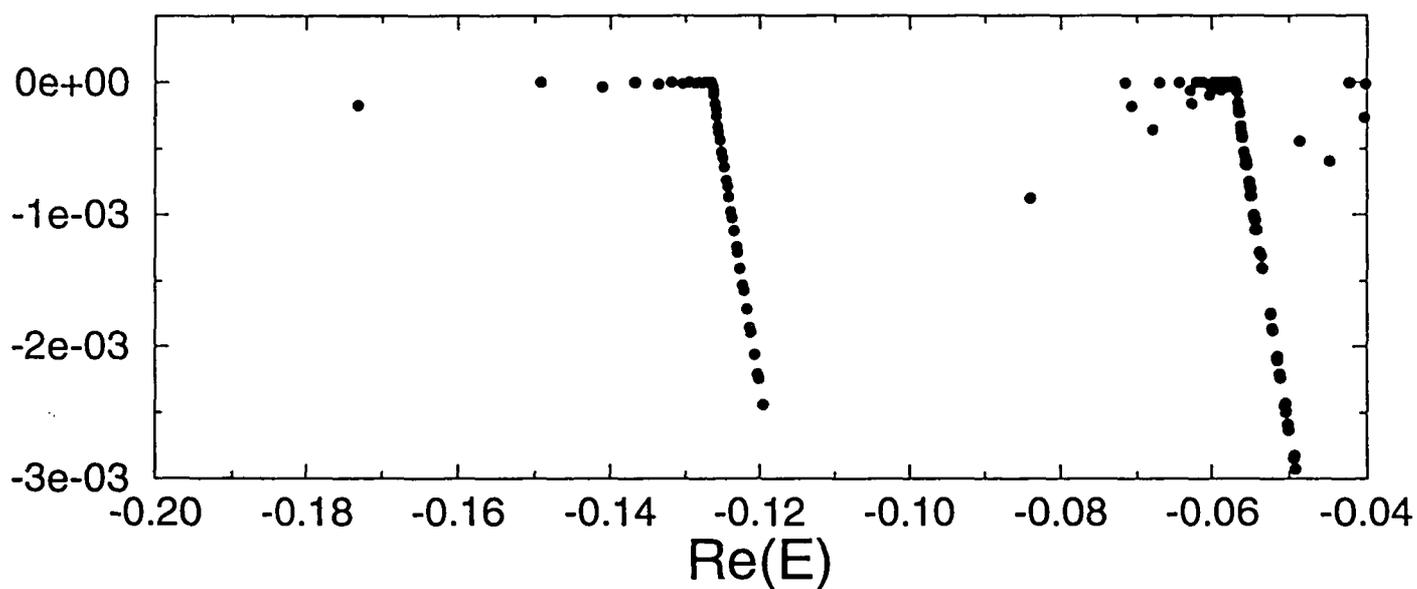


FIG. 3.5 - *Spectre numérique de l'hélium obtenu par diagonalisation numérique. Les continua (tournés par la rotation complexe) sont discrétisés du fait de la taille finie de la base. On distingue très nettement des résonances dans le demi-plan complexe inférieur.*

$$(3.95) \quad \delta E \approx \left(1 - \frac{1}{Z}\right) \frac{\alpha}{4Nmax}$$

on retrouve bien évidemment qu'en augmentant $Nmax$, δE diminue, donc qu'on peut représenter des états de plus en plus excités. En outre, en diminuant α , on représente aussi des états de plus en plus excités, ce qui ressortait déjà dans l'expression des fonctions de base : la décroissance exponentielle en $\exp -\alpha \frac{x}{2}$ devient plus lente quand α diminue.

En pratique, l'effet du seuil effectif se traduit par une distorsion du spectre au pied du continuum, comme le montre la figure 3.6. Quelques valeurs propres "remontent" au-dessus de l'axe réel. Par ce moyen, on repère très facilement la zone d'énergie au-delà de laquelle les valeurs propres ne peuvent plus être considérées comme convergées.

Enfin, pour parfaire l'étude de la troncature de la base, nous avons regardé la répartition dans la base sturmienne des coefficients des vecteurs propres obtenus. Pour que les effets de la troncature soient réellement négligeables, il faut qu'un état convergé ne présente des coefficients importants qu'à "l'intérieur" de la base, c'est-à-dire, sur des vecteurs de base loin du plan de coupure $n_x + n_y + n_z = Nmax$. Un outil puissant est le tracé de surfaces dans l'espace (n_x, n_y, n_z) délimitant un volume à l'intérieur duquel tous les coefficients sont plus grands qu'une valeur donnée. Un tel exemple est donné par la figure 3.7.

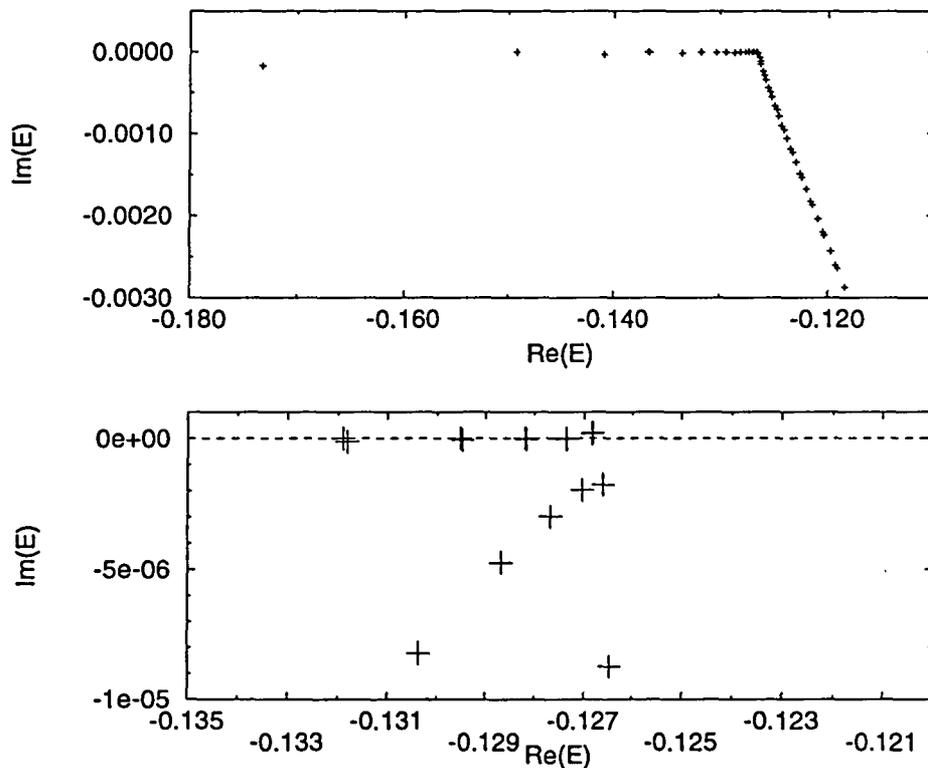


FIG. 3.6 - Grossissement des effets de troncature à la limite d'un seuil de simple ionisation. Ces figures sont extraites du spectre des états $^1P^o$ de l'atome d'hélium et présentent les trois séries convergent vers le seuil $N = 2$. La valeur théorique du seuil est -0.125 , tandis que le seuil effectif est ≈ -0.127 . Le shift du seuil effectif est bien en accord avec la valeur prévue par la formule (3.95) ($N_{\max} = 58, \alpha = 0.6, Z = 2$). La position du seuil effectif étant clairement indiquée par la présence de deux valeurs propres dont la partie imaginaire est légèrement positive.

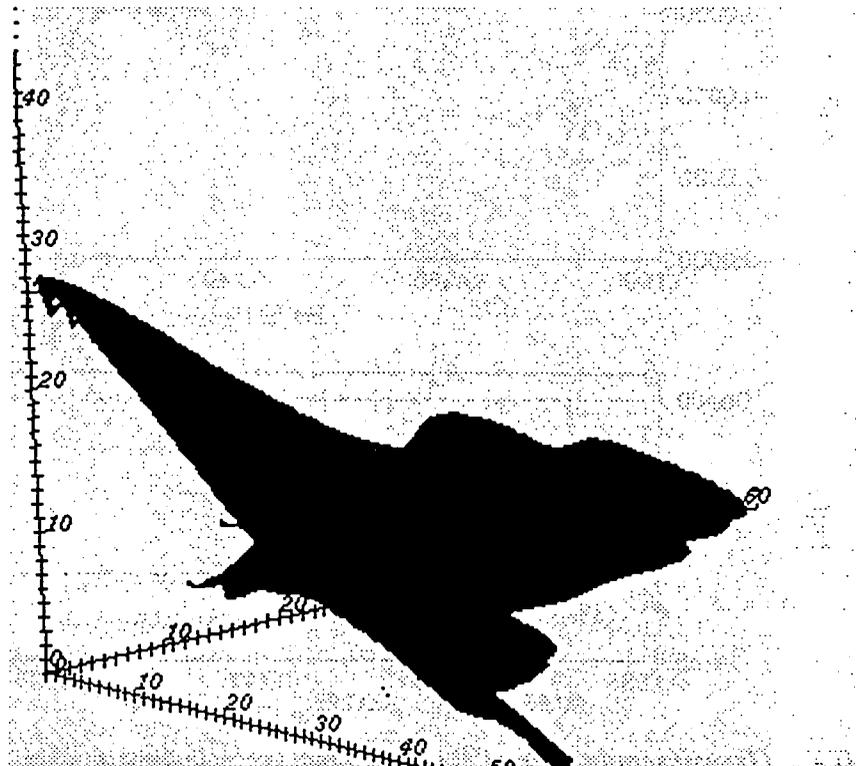


FIG. 3.7 - A l'extérieur de la surface représentée, tous les coefficients de la fonction d'onde sont au moins 4 ordres de grandeur plus petits que le coefficient maximum. Comme cette surface est loin des plans $n_x = N_{\max}$, $n_y = N_{\max}$, $n_z = N_{\max}$ et $n_x + n_y + n_z = N_{\max}$, cela prouve que la base a été tronquée suffisamment loin pour cet état et donc qu'il est bien convergé. ($N_{\max} = 60$).

4. COMPARAISON AVEC L'EXPÉRIENCE

Comme pour toute théorie, seule la comparaison à l'expérience permet d'en confirmer (ou d'en infirmer) la validité. C'est pourquoi ce chapitre est entièrement consacré à la confrontation des résultats obtenus avec les données expérimentales disponibles.

4.1 L'atome d'hélium

4.1.1 Introduction

Dans le cas de l'atome d'hélium, de nombreuses expériences extrêmement précises existent. Parmi toutes, celles basées sur l'ionisation à un photon du niveau fondamental sont les plus intéressantes, parce que très "propres". En effet, les récents progrès des sources lumineuses dans le domaine de l'ultra-violet lointain et des monochromateurs à ces longueurs d'ondes permettent un contrôle précis de l'énergie du photon incident [6, 7]. D'un autre côté, la précision atteinte par ces expériences (de l'ordre du meV) n'est pas assez élevée pour résoudre des détails dus aux effets relativistes, QED ou des moments magnétiques des noyaux (de l'ordre de la centaine de μeV pour les premiers états, et moins pour les états plus excités). Ainsi, les courbes expérimentales obtenues se comparent directement à nos calculs où tous ces effets ont été négligés (on peut en tenir compte de manière perturbative, à partir des vecteurs propres calculés). D'autre part, le fait que l'opérateur de transition soit le dipôle électrique simplifie le travail théorique : du fait des règles de sélection, seuls les états $^1\text{P}^o$ sont peuplés partant du fondamental $^1\text{S}^e$ et on peut également calculer exactement les forces d'oscillateur, connaissant (numériquement) les fonctions d'onde. Ce qui ne serait pas le cas pour des expériences de type collisionnelles, pour lesquelles l'interaction n'est pas bien maîtrisée (d'autres états ($L = 2, 3$) sont peuplés et de manière incontrôlée).

Dans l'article qui suit, nous reproduisons toutes les sections efficaces de photo-ionisation entre le seuil $N = 1$ et le seuil $N = 9$, qui est la limite

expérimentale actuelle. Nos résultats sont directement ceux obtenus par nos calculs, il n'y a aucun paramètre ajustable. L'accord est excellent, non seulement pour la position et la largeur des pics, mais aussi pour leur forme, ce qui est un test très efficace de notre méthode numérique. Nous montrons aussi des pics qui pourraient être observés si la résolution expérimentale était améliorée d'un facteur 4. Enfin, nous mettons en évidence que le régime de fort recouvrement des résonances (la distance entre deux résonances est plus faible que leur largeur) est pratiquement atteint, ce qui laisse envisager l'observation du phénomène de fluctuations d'Ericson [66] dans la section efficace. Ce sont des fluctuations sur des échelles plus faibles que la largeur moyenne des résonances et qui traduisent des effets d'interférences entre elles. L'existence de ce régime est une des conséquences du caractère chaotique des états doublements excités de l'atome d'hélium.

4.1.2 Reproduction du preprint Photo-ionization of the helium atom close to the double ionization threshold: towards the Ericson regime"

**Photo-ionization of the helium atom close to the double
ionization threshold: towards the Ericson regime**

Benoît Grémaud and Dominique Delande

*Laboratoire Kastler-Brossel, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75005 Paris,
France*

(September 5, 1997)

Abstract

We calculate the photo-ionization cross-section from the ground state of the helium atom, using the complex rotation method and diagonalization of sparse matrices. This produces directly the positions and widths of the doubly excited $^1P^o$ resonances together with the photo-ionization cross-section. Our calculations up to the $N = 9$ threshold are in perfect agreement with recent experimental data and show the transition from a regular structure at low energy to a chaotic one at high energy, where various resonances strongly overlap.

Typeset using REVTeX

The Helium atom is one of the prototype of atomic systems whose classical dynamics is mainly chaotic and during the past thirty years, it has been matter of numerous studies from both theoretical [1-8] and experimental [9-11] points of view. But, unlike other atomic systems like for instance the hydrogen atom in magnetic field, the effects of chaos are not very well understood and more profound studies are needed. This requires the resolution of the full quantum problem. Especially, one has to take into account all the degrees of freedom and all correlations between the two electrons, as well as the auto-ionizing character of the doubly excited states. Among all the numerical methods of resolution, the complex rotation technique [5,12] is very well suited: it provides *directly* the positions and widths of the resonances as complex eigenvalues of the complex rotated Hamiltonian. Furthermore, the photo-ionization cross-section can be *directly* expressed as a sum of Fano line profiles. At high energy, when the density of states is large and various resonances with very different widths are strongly overlapping, this is a considerable advantage compared to some other techniques where the cross-section has to be numerically fitted in order to extract the widths and Fano parameters.

In this letter, we present numerical calculations of the cross-section of the one-photon photoionization from the ground state of the helium atom and compare them with the recently obtained high-resolution spectra of $^1P^o$ doubly excited states. The agreement with the most recent experimental data from references [10,11] – up to the $N = 9$ ionization threshold, less than 1 eV from the double ionization threshold and corresponding to 64 open channels – is excellent for the whole energy range, proving the high efficiency of the method. Predictions for better experimental resolutions are also given. We also compute various properties of the experimentally observed resonances and show that they can be classified at low energy by the standard (N, K, T) set of approximate good quantum numbers introduced by Herrick [2]. Hereafter we shall use the simplified notation $(N, K)_n$ introduced by Lin [3], where N denotes the simple ionization thresholds and n labels the different states in a given (N, K) serie. At high energy, this classification progressively breaks down. Eventually, above the $N = 7$ threshold, the various resonances strongly overlap: the mean

energy spacing between consecutive resonances becomes smaller than their typical width. The signature of this regime is that the oscillations in the photo-ionization cross-section can no longer be associated with individual resonances: random-like fluctuations – known as Ericson fluctuations – should be observed in the cross-section.

The quantum Hamiltonian in atomic units ($\hbar = m_e = 4\pi\epsilon_0 = e^2 = 1$) is given by:

$$H = \frac{\mathbf{P}_1^2 + \mathbf{P}_2^2}{2} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (1)$$

where $\mathbf{P}_i = -i\hbar\nabla_i$ is the momentum operator of electron i , r_i its distance to the nucleus and r_{12} the inter-electronic distance. All spin-orbits, relativistic and QED effects (at most of the order of a fraction of meV) are neglected, which is consistent with the experimental resolution (of the order of 1 meV). The corrections due the finite mass of the nucleus are taken into account by using the effective values for the double-ionization threshold I_∞ and the Rydberg constant R_{He} given in the reference [10], namely $I_\infty = 79.003$ eV and $R_{He} = 13.6038$ eV.

Using the rotational invariance of the Hamiltonian, we can separate the angular dependency from the internal degrees of freedom (i.e. the three inter-particles distances). More precisely, any wavefunction can be written as follows:

$$\Psi_{LM} = \sum_{T=-L}^L \mathcal{D}_{MT}^{L*}(\psi, \theta, \phi) \Phi_T^{(LM)}(x, y, z) \quad (2)$$

where (ψ, θ, ϕ) are Euler angles defining the transformation from the laboratory frame to a molecular-like frame whose z' axis is the inter-electronic axis. $|T|$ is then the Λ (Σ, Π, \dots) quantum number in a molecule. The \mathcal{D}_{MT}^{L*} are the wavefunctions of the rigid rotor (matrix elements of the rotation operator) and reduce to the usual spherical harmonics for $T = 0$. Finally (x, y, z) are the perimetric coordinates, symmetric combinations of r_1, r_2 and r_{12} :

$$\begin{cases} x = r_1 + r_2 - r_{12} \\ y = r_1 - r_2 + r_{12} \\ z = -r_1 + r_2 + r_{12} \end{cases} \quad (3)$$

For each pair of good quantum numbers (L, M) , we obtain an effective Hamiltonian acting on the different Φ_T 's (coupled by Coriolis-like terms). The two remaining discrete symmetries

- parity and exchange between the two electrons - are exactly taken into account by adding constraints on the Φ_T 's [8].

As stated before, above the first ionization threshold, all states become resonances because of the coupling with the continua (one electron can ionize, while the other one decays to a lower state). Using the complex rotation method [5,12], we obtain these resonances as complex eigenvalues of a complex Hamiltonian $H(\theta)$, which is obtained by the replacements $\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_i e^{i\theta}$ and $\mathbf{P}_i \rightarrow \mathbf{P}_i e^{-i\theta}$, where θ is a real parameter (the rotation angle), thus preserving the commutation relation. The fundamental properties of the spectrum of $H(\theta)$ are the following : the continua of H are rotated by an angle 2θ in the lower complex half-plane around their branching point. Each other complex eigenvalue $E_i = \epsilon_i - i\Gamma_i/2$ lies in the lower half-plane and coincides with a resonance of H with energy ϵ_i and width Γ_i . These quantities are independent of θ provided that the complex eigenvalue has been uncovered by the continua. The bound states, which are resonances with zero width, stay on the real axis. The power of the method resides not only in the fact that it explicitly gives the resonances, but it also allows to compute quantities of physical interest, like photo-ionization cross-section, probability densities or expectation values of operators (e.g. $\cos\theta_{12}$), enlightening the contribution of a given resonance to them. For instance, the cross-section is given by [12] :

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \text{Im} \sum_i \frac{\langle \overline{E_{i\theta}} | R(\theta) T | g \rangle^2}{E_{i\theta} - E_g - \hbar\omega} \quad (4)$$

T is the dipole operator, $\hbar\omega$ is the photon energy, $|g\rangle$ is the ground state (of energy E_g). $R(\theta)$ is the complex rotation operator and $\langle \overline{E_{i\theta}} |$ is the transpose of the eigenvector $|E_{i\theta}\rangle$ of $H(\theta)$ for the (complex) eigenvalue $E_{i\theta}$ (i.e. the complex conjugate of $\langle E_{i\theta} |$). The presence of the rotation operator is essential to obtain the right (complex) oscillator strength.

In the preceding formula, each (complex) eigenvalue (resonance or continuum) contributes to the cross-section at energy $\hbar\omega + E_g$, with a Fano profile centered at energy

$\text{Re}E_i$, of width $-2\text{Im}E_i$; whose q parameter is given by [12]:

$$q = -\frac{\text{Re}(\overline{E_{i\theta}}|R(\theta)T|g\rangle)}{\text{Im}(\overline{E_{i\theta}}|R(\theta)T|g\rangle)} \quad (5)$$

Thus, the Fano- q parameter of one resonance is directly obtained from its associated eigenvector, which is much more efficient than any fitting procedure, and furthermore avoids the attribution of a given q to a given resonance. Indeed, if it can be done without difficulties below the lowest threshold, it becomes ambiguous with the increasing number of states and the overlap of different series, as is shown in figure 1.

For an efficient numerical resolution, the effective Hamiltonian is expanded in the product of three Sturmian-like basis, one for each perimetric coordinate. The basis states have the following expression:

$$\begin{aligned} |n_x n_y n_z\rangle &= |n_x\rangle \otimes |n_y\rangle \otimes |n_z\rangle \\ \text{with } \langle u|n\rangle &= \phi_n(u) = \sqrt{\alpha_u} L_n(\alpha_u u) e^{-\alpha_u \frac{u}{2}} \end{aligned} \quad (6)$$

where $n_{x,y,z}$ are non negative integers, $\alpha_{x,y,z}$ are real positive parameters (the scaling parameters) and L_n the n^{th} Laguerre polynomial. This basis is associated with a representation of the dynamical group $\text{SO}(2,1)$ successfully used for particles interacting by Coulomb forces. This group structure gives rise to selection rules, so that the matrix representation of the effective Hamiltonian in this basis is sparse and banded and the matrix elements are analytically known. Because of the complex rotation, the matrices become complex symmetric. Let us emphasize that this approach is "exact" for the non-relativistic *He* atom and similar to the one used in reference [8].

For obvious reasons, the basis has to be truncated, the prescription being $n_x + n_y + n_z \leq N_{\text{max}}$ (we used up to $N_{\text{max}} = 58$). Also the different scaling parameters are related by $\alpha = \alpha_x = 2\alpha_y = 2\alpha_z$, which increases the sparsity of the matrices and gives the correct decrease for r_1 and r_2 going to infinity. Due to dipole selection rules, only $^1\text{P}^o$ states are populated starting from the ground state ($^1\text{S}^e$) of helium, so that only these states need to be computed. The matrices are diagonalized with the Lanczos algorithm, which is a

highly efficient iterative method to obtain few eigenvalues of huge matrices in a short CPU time. Few hundred eigenvalues of the $^1P^o$ spectrum have been computed on a Cray C98, which produced a converged photo-ionization cross-section up to the $N = 9$ series, less than 1 eV below the double ionization threshold. Convergence of the results are checked with systematic changes of α and θ .

Figure 2 displays the photo-ionization cross-section from below the $N = 2$ up to above the $N = 8$ threshold – the highest energy where experimental spectra are available – convoluted with a lorentzian at the experimental resolution (2 meV for $N = 2, 3$ and 4 meV for $N = 4, 5, 6$) or at a slightly better resolution (above $N = 6$, the resolution is 1 meV instead of 4 meV in the experiments). The agreement with the figures from references [10,11] is excellent, emphasizing the efficiency of our calculations. The theoretical positions, linewidths and Fano- q parameters are in good agreement with previous works [8,10].

In addition, the expectation value of $\cos\theta_{12}$ has been calculated for each state. At low energy, in the $N = 2$ and 3 series, it has been found to be fairly constant in a given K series, as shown in figure 3, where $-N \cos\theta_{12}$ (the real part) is plotted versus the effective quantum number n_{eff} of the outer electron measured from the N^{th} threshold. For $N = 2$, the three different series are clearly distinguishable, whereas five series can be seen for $N = 3$, which proves the validity of Herrick classification in these energy ranges. These different series are also clearly distinguishable by their widths, as shown in Fig. 1. Note, however, the fluctuations inside the series, both in the widths and in the $\cos\theta_{12}$ values (and also observed in the Fano- q parameters), which are precursors of the irregular behaviour observed at higher energy.

Below the $N = 5$ and $N = 6$ thresholds, irregularities due to the interaction with the $6, 4_6$ (resp. $7, 5_7$) state from the upper series are visible, in perfect agreement with the experimental observation. Below the $N = 7$, $N = 8$ and $N = 9$ thresholds, the computed cross-section – represented at a better resolution – reproduces very well the various overlapping series, with an increasing number of perturbers coming from higher series. Furthermore, we show new peaks that are not yet experimentally resolved – such as the members of the

9, 7_n series – but whose observation could be possible with a (slight) increase of the experimental resolution and signal to noise ratio. This energy range is all the more interesting because the various series are so strongly coupled and overlapping that the approximate Herrick classification breaks down [13,14]. This is visible in Fig. 1 where no general trend can be easily recognized in the widths of the various resonances. This is nothing but the manifestation in the quantum properties of the chaotic character of the underlying classical dynamics, leading to the loss of good quantum numbers in the semiclassical limit. In this regime, the photo-ionization cross-section results from the superposition of various overlapping Fano profiles, eventually leading to random-like fluctuations in the cross-section known as Ericson fluctuations [15]. In a semiclassical picture, they appear as random interferences between the various chaotic trajectories of the ionizing electron starting at the nucleus. The occurrence of this regime has been predicted in the 1-dimensional helium atom around the $N = 30$ threshold [16]. In the real helium atom, because of the increased density of states, the transition to this irregular regime takes place at a much lower energy. The ratio Γ/s between the linewidth and the mean level spacing is displayed in Fig. 4 for the $N = 4$, $N = 6$ and $N = 8$ thresholds. Indeed, we clearly see that for $N = 8$, a vast majority of resonances lie above the line $\Gamma/s = 1$, corresponding to the overlapping resonances regime. The published experimental results [11], despite a poor signal to noise ratio, seem to show irregular fluctuations, the first steps towards the Ericson fluctuations.

In conclusion, our results are, as far as we know, the *ab initio* calculations for the double excited $^1P^o$ states of the helium atom at the highest energy ever done. They are in excellent agreement with the presently available experimental data. Importantly, they show that the strongly irregular regime where various resonances overlap leading to Ericson fluctuations in the photo-ionization cross-section is almost reached experimentally, which opens the way to their experimental observation and more generally to a new generation of experiments probing the chaotic aspects of the helium atom.

REFERENCES

- [1] J.W. Cooper, U. Fano and F. Prats, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 518 (1963).
- [2] D.R. Herrick and O. Sinanoglu, *Phys. Rev. A* **11**, 97 (1975).
- [3] C.D. Lin, *Phys. Rev. A*, **29**, 1019 (1984).
- [4] J.M. Feagin and J.S. Briggs, *Phys. Rev. A* **37**, 4599 (1988).
- [5] Y.K. Ho, *Phys. Rev. A* **44**, 4154 (1991).
- [6] J.-Z Tang, S. Watanabe and M. Matsuzawa, *Phys. Rev. A* **48**, 841 (1993).
- [7] K. Richter, J.S. Briggs, D. Wintgen and E.A. Solov'ev, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25**, 3929 (1992).
- [8] D. Wintgen and D. Delande, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **26**, L399 (1993).
- [9] R.P. Madden and K. Codling, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 516 (1963).
- [10] M. Domke, K. Schulz, G. Remmers, G. Kaindl, and D. Wintgen, *Phys. Rev. A*, **53**, 1424 (1996).
- [11] K. Schulz *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3086 (1996).
- [12] A. Buchleitner, B. Grémaud and D. Delande, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27**, 2663 (1994).
- [13] A. Bürgers, D. Wintgen and J.M. Rost, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28**, 3163 (1995).
- [14] B. Grémaud and P. Gaspard (to be published).
- [15] T. Ericson, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 430 (1960).
- [16] R. Blümel *Phys. Rev. A*, **54**, 5420 (1996).

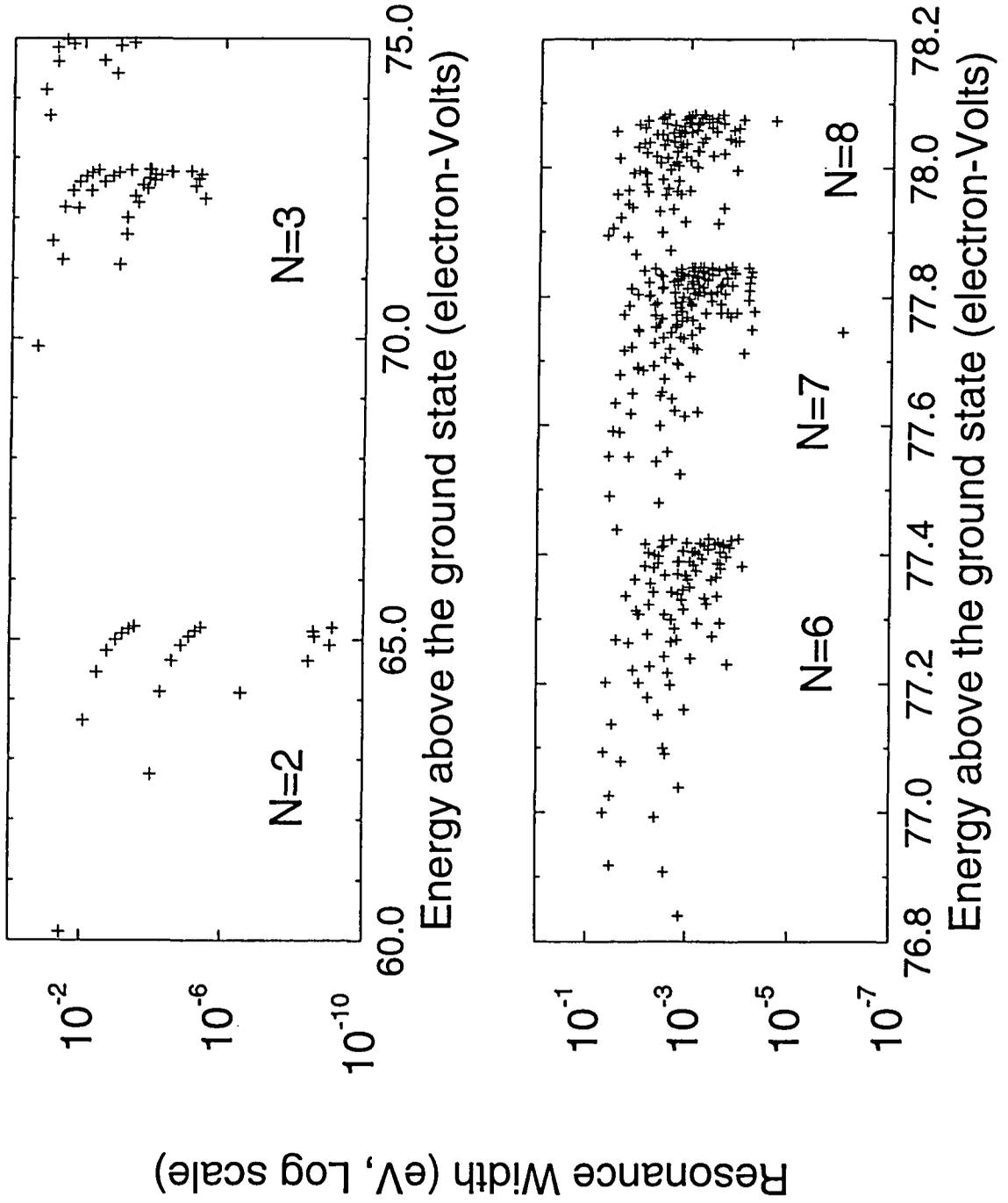
FIGURES

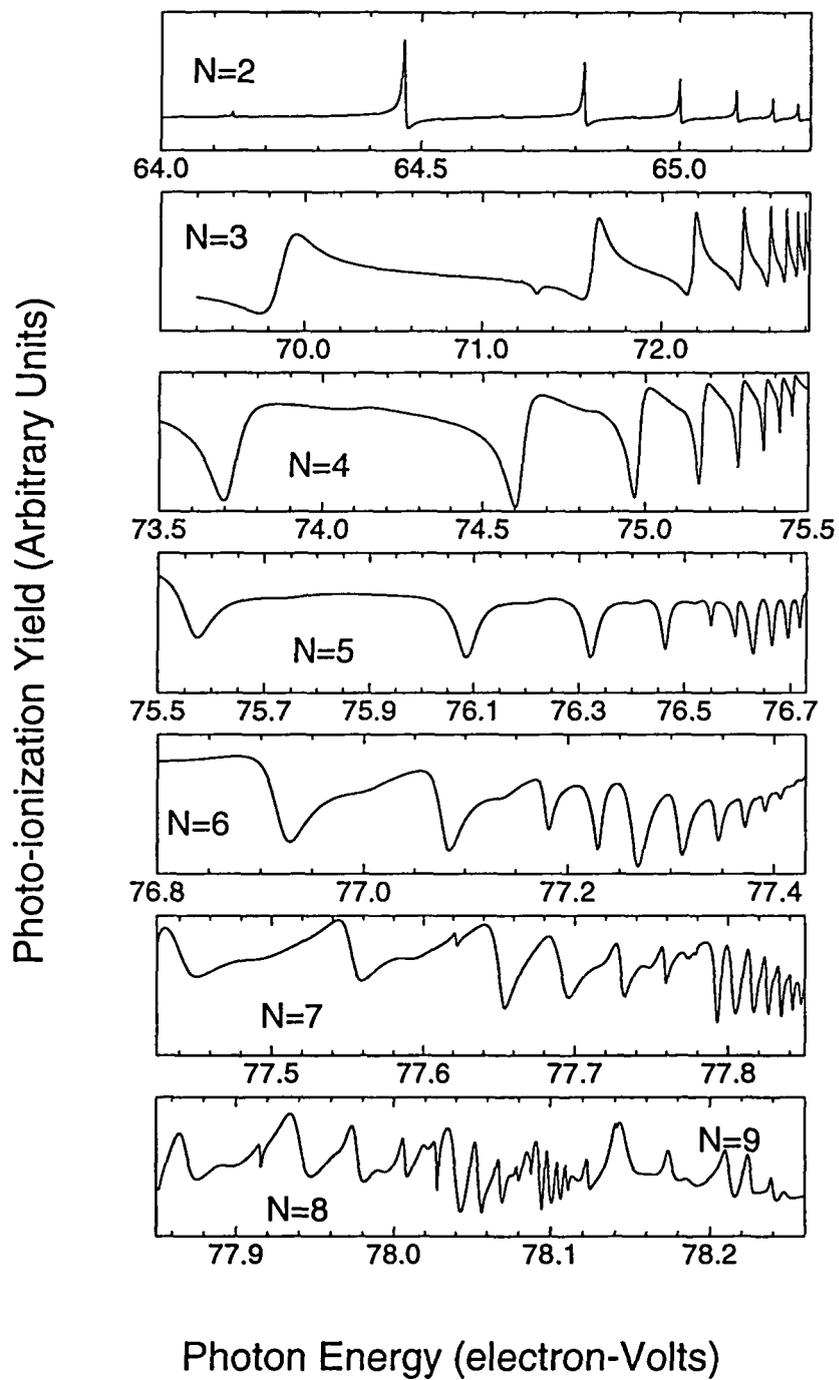
FIG. 1. Positions (in eV above the ground state) and widths (logarithmic scale) of $^1P^o$ resonances of the *He* atom versus the effective principal quantum number. The upper plot displays the states below the $N = 2$ and $N = 3$ thresholds, where the various series can be distinguished without ambiguity from their widths, in agreement with Herrick classification of double excited states. In the lower plot, displaying the states below the $N = 6, 7, 8$ thresholds, the various series are strongly coupled and overlapping, which results in the breakdown of the classification, a manifestation of chaos in this system.

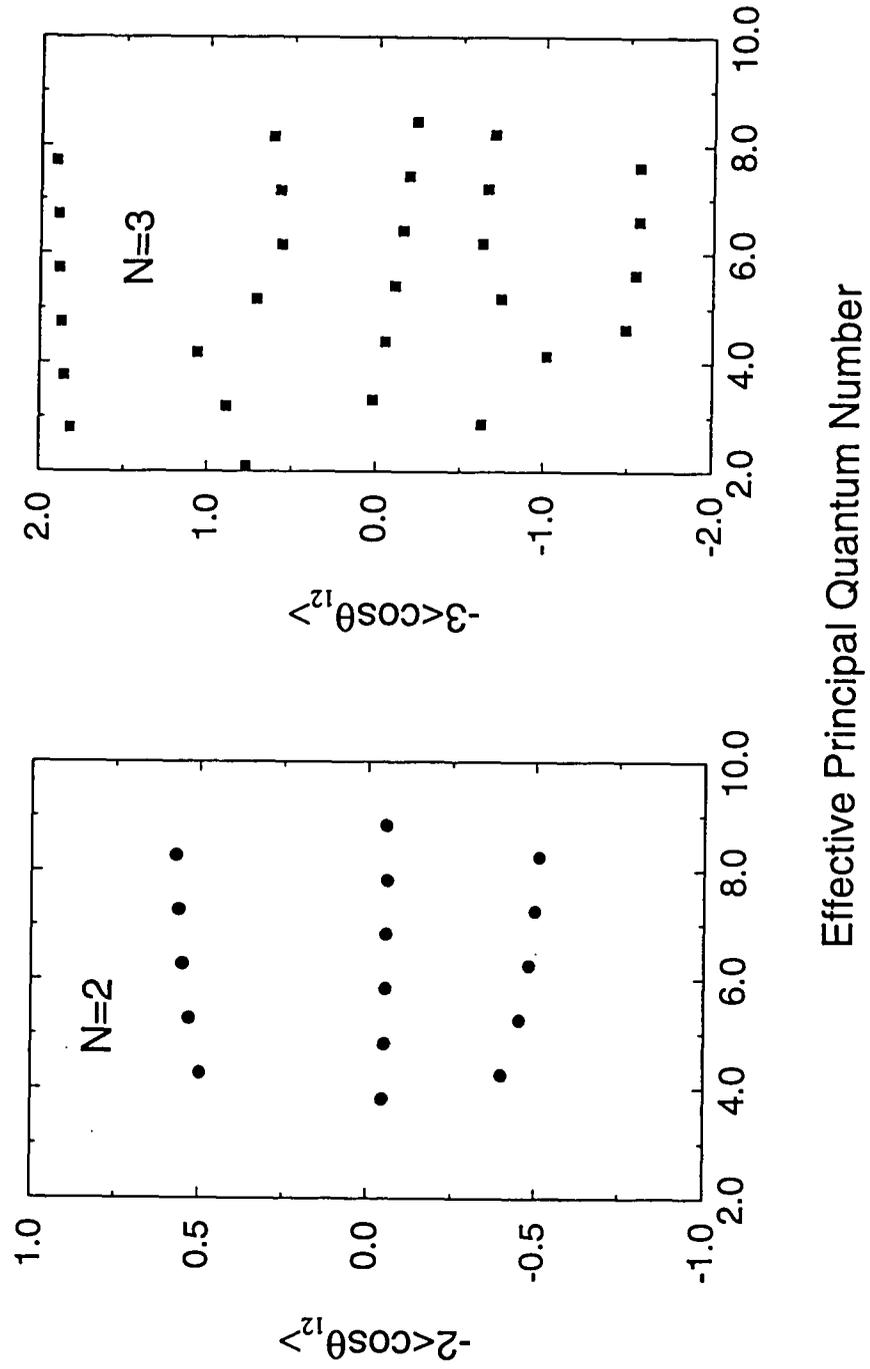
FIG. 2. Calculated photo-ionization cross-section of the helium atom from the $N = 2$ (upper plot) to the $N = 8$ and 9 (lower plot) series. The raw spectrum has been convoluted by a lorentzian of width 2 meV for $N = 2, 3$ and 4 meV for $N = 4, 5, 6$ (equal to the experimental resolution) and 1 meV for $N = 7, 8, 9$. The calculated cross-section is in excellent agreement with the experimental results of references [10,11], displaying for $N = 7, 8, 9$ new peaks, not yet experimentally observed. At the highest energies, the various series overlap strongly, leading to irregular fluctuations of the cross-section and breakdown of the classification. Only the fluctuating part of the cross-section is here represented, the smooth background being subtracted.

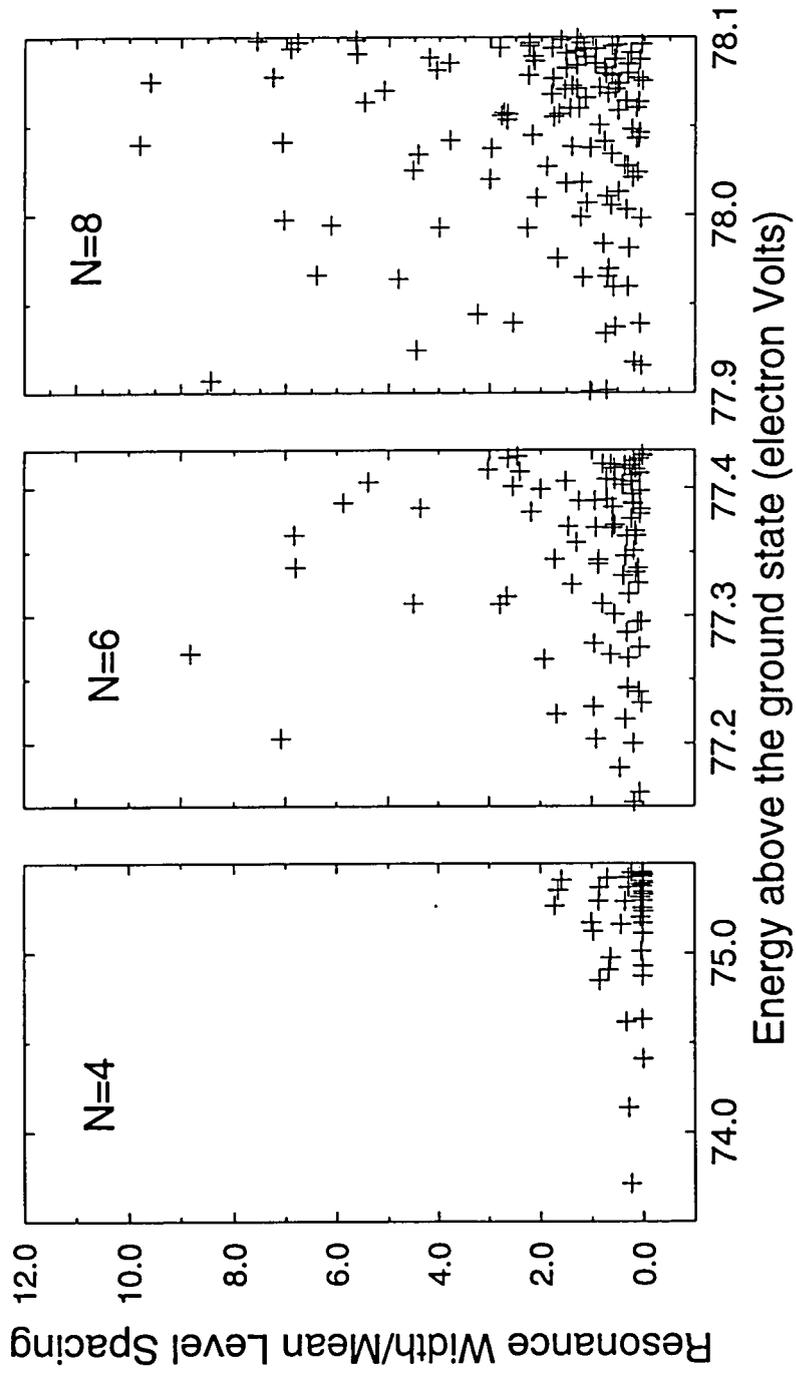
FIG. 3. Expectation values of $-N \cos \theta_{12}$ for the various resonances below the $N = 2$ and $N = 3$ thresholds. As expected from the Herrick classification scheme of double excited states, the value is almost constant across a series, although it slightly differs from the predicted integer value $-(N - 1) \leq K \leq (N - 1)$. At higher energy, this classification breaks down.

FIG. 4. Ratio between the widths of the various $^1P^o$ resonances of the helium atom and the mean level spacing, displayed for the $N = 4, N = 6$ and $N = 8$ thresholds (from left to right). The transition between the regime of well separated resonances to the strong overlapping resonances regime is observed. For higher thresholds, the number of resonances lying above the $\Gamma = s$ line will increase, leading to the observation of Ericson fluctuations in the photo-ionization cross-section.









4.2 L'ion hydrogène négatif

Le cas de l'ion hydrogène négatif est plus favorable expérimentalement, car les énergies mises en jeu sont de l'ordre de la dizaine d'électron-Volt, correspondant à des sources lumineuses dans l'ultra-violet proche. Numériquement par contre, c'est plus délicat parce que les trois interactions ont la même amplitude, le régime n'est alors absolument plus perturbatif et donc il faut un plus grand nombre de vecteurs de base pour bien représenter les états propres. De plus, lorsque l'un des deux électrons est à très grande distance, il n'y a plus de potentiel coulombien résiduel, mais seulement un potentiel du type dipolaire en $1/r^2$, ce qui change la nature (et l'existence) des séries convergeant vers les seuils de simple-ionisation (en particulier la distance entre les niveaux décroît de façon exponentielle et non plus en $1/n^3$).

Nous n'avons pas systématiquement étudié le spectre de H^- , mais nous avons pu reproduire quelques sections efficaces de photo-ionisation, notamment autour du seuil $N = 2$. Ce seuil est rendu intéressant par la présence d'une résonance de forme juste au-dessus de celui-ci. L'origine de cette résonance est la présence d'un minimum de potentiel dans l'une des courbes moléculaires obtenues dans la résolution en coordonnées hypersphériques (voir chapitre 2). Cette résonance est extrêmement large et de ce fait l'angle de la rotation complexe doit être très élevé pour la découvrir. Ainsi, nous avons dû utiliser une valeur de $\theta = 0.4$, soit plus de deux fois les valeurs utilisées habituellement pour l'atome d'hélium. Nous avons pu obtenir cette résonance comme le montre la figure 4.1. Nous obtenons bien sûr des résonances au-dessous du seuil et la section efficace obtenue est en très bon accord avec d'autres résultats théoriques [48,67,68] et expérimentaux [69-71]. Pour mieux comprendre cette résonance il serait intéressant de regarder à quel niveau elle se rattache pour des valeurs de $1/Z$ plus faibles et notamment étudier la manière avec laquelle elle passe au-delà du seuil $N = 2$. Ceci nous permettrait de donner une explication "dynamique" à cette résonance, c'est-à-dire qui ne repose pas sur une vision adiabatique comme celle donnée par les hypersphériques.

Sur un plan plus théorique, cette résonance nous permet de mettre en évidence certaines caractéristiques de la rotation complexe, notamment le fait que la section efficace à une énergie E donnée dépend de tous les états de l'hamiltonien tourné $H(\theta)$. Ainsi, pour des valeurs plus faibles de θ ($\simeq 0.15$), la résonance de forme n'est pas découverte, mais, comme le montre la figure 4.2, on obtient à peu près la même section efficace de photo-ionisation, ce qui traduit que l'effet de la résonance est contenu dans tous les états propres de $H(\theta)$. Les ondulations sont dues à la discrétisation du continuum. Cette figure montre bien l'avantage de pouvoir accéder directement aux pro-

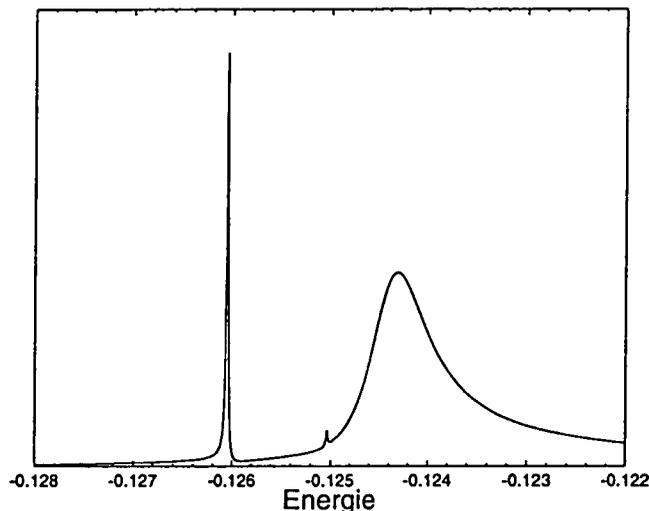


FIG. 4.1 - Section efficace de photo-ionisation de l'ion hydrogène négatif. Transition $1S^e \rightarrow 1P^o$. L'échelle d'énergie est graduée en unités atomiques. Le niveau fondamental de H^- a une énergie égale à -0.5277510165 unités atomiques. L'énergie du seuil $N = 2$ est -0.125 . On distingue clairement deux résonances fines au-dessous du seuil et une résonance large au-dessus. Cette figure a été calculée pour une valeur de $\theta = 0.4$

priétés des résonances.

4.3 L'ion moléculaire H_2^+

4.3.1 Introduction

L'ion moléculaire H_2^+ est un exemple de problème coulombien à trois corps radicalement différent de l'atome d'hélium ou de l'ion hydrogène négatif. C'est un système quasiment séparable pour lequel les zones de chaos de l'espace des phases sont extrêmement petites et ont donc des effets complètement négligeables. Ceci s'explique par la différence de masse entre les deux protons et l'électron. Ceci justifie aussi l'approximation de Born-Oppenheimer.

A priori, ce système ne rentre pas dans les objectifs de mon travail de thèse, mais le calcul exact, au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer et de toutes les corrections possibles et imaginables, intéresse certains ex-

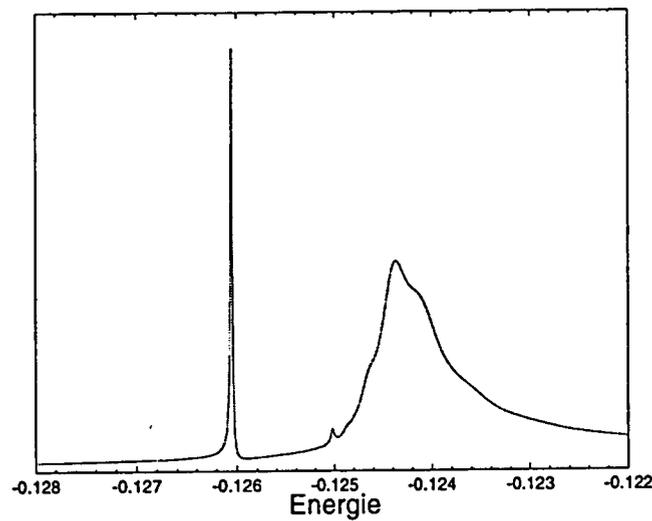


FIG. 4.2 - *Même figure que précédemment, mais pour une valeur de $\theta = 0.15$. La résonance de forme à -0.12437 unités atomiques n'apparaît plus dans le spectre, mais son effet est contenu dans tous les autres vecteurs propres de $H(\theta)$. Les oscillations sont dues à la discrétisation du continuum. La comparaison avec la figure précédente montre clairement l'intérêt d'obtenir directement les propriétés des résonances.*

périmentateurs pour obtenir une mesure plus précise du rapport masse de l'électron/masse du proton. En effet, la précision avec laquelle on connaît ce rapport ($\simeq 10^{-9}$ [72]) est l'un des facteurs limitant dans d'autres expériences de métrologie, comme la mesure de la constante de Rydberg. Or les programmes que nous avons pu écrire dans le cas de l'atome d'hélium ne nécessitent qu'une légère adaptation pour pouvoir calculer les niveaux de H_2^+ .

Dans l'article qui suit, nous montrons que nous sommes capables de calculer très facilement les niveaux vibrationnels $v = 0$ et $v = 1$ avec une précision bien meilleure (10^{-12}) que ce qui était fait jusqu'à présent [13]. De plus, nos calculs fournissent directement les fonctions d'onde, ce qui permettra dans une étape ultérieure le calcul des corrections relativistes et d'électrodynamique quantique. L'expérience envisagée serait une mesure d'un écart entre deux niveaux vibrationnels par une transition à deux photons dans H_2^+ . Cet écart étant proportionnel à $\sqrt{m_e/M_p}$, on pourrait ainsi en déduire le rapport m_e/M_p . Nos résultats montrent que l'on pourrait le déterminer avec une précision de 10^{-10} .

4.3.2 Reproduction du preprint "Highly Accurate Calculation of Energy Levels of the H_2^+ Molecular Ion"

Highly Accurate Calculation of Energy Levels of the H_2^+ Molecular Ion

Benoît Grémaud, Dominique Delande and Nicolas Billy

Laboratoire Kastler-Brossel, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, F-75005 Paris

(July 10, 1997)

Abstract

In this paper we present a new numerical method for the calculation of energy levels of the non-relativistic molecular ion H_2^+ , which is “exact”, i.e. beyond the Born-Oppenheimer approximation. It relies on the choice of a suitable basis using the dynamical symmetries of the system, in which the Hamiltonian is a sparse banded matrix. The numerical diagonalization of the Hamiltonian produces well converged energy levels, with a typical accuracy of 10^{-12} , and also highly accurate wavefunctions.

The H_2^+ molecular ion is the simplest molecular ion: it involves three particles interacting mainly through Coulomb forces. As a first step, the electron being about 2000 times lighter than the protons, the Born-Oppenheimer approximation can be used. The lowest electronic energy curve has a minimum supporting several bound states (20 vibrational states for zero total angular momentum). Such states have extremely long life times, as they can only decay to a similar ro-vibrational state with a lower energy by spontaneous emission, a process whose probability is low because the frequency of the emitted photons is low (the motion of the nuclei is slow) and because single photon decay is forbidden by selection rules. Hence, optical transitions between two ro-vibrational states of the H_2^+ – or similar molecular ions like D_2^+ – should have extremely narrow linewidths and are potentially good candidates for frequency standards in the infra-red region. The difficulty is that these optical transitions are strongly forbidden with one photon: they are only allowed as multiphotonic transitions involving intermediate electronic excited states. As the latter lies at a much higher energy, the multiphoton processes are far from resonance, which explains why only very few spectroscopic measurements on H_2^+ have been reported [13].

In the Born-Oppenheimer approximation, the energy difference between – for example – the vibrational $v = 0$ and $v = 1$ states is proportional to the square root of the ratio m/M of the electron mass to the proton mass. It is about 2000 cm^{-1} for H_2^+ . Hence, from the frequency of an optical transition, one could deduce the ratio m/M . The latter is known by direct measurements in an ion trap [9] only with accuracy 2×10^{-9} which is rather modest compared to the accuracy of the better frequency measurements in the infra-red and visible spectra [14].

However, if one wants to extract the value of m/M from a highly accurate spectroscopic measurement in H_2^+ , one needs accurate *ab initio* calculations at the same level of accuracy. Obviously, this is much beyond the standard Born-Oppenheimer approximation (see below). In this paper, we present a new method for calculating energy levels of the non-relativistic H_2^+ molecular ion with an arbitrary accuracy and show that it can be used for the lowest energy levels on an ordinary workstation, producing energy levels with a relative accuracy

better than 1 part in 10^{12} .

The non-relativistic Hamiltonian of a general 3-body Coulomb system is:

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} + \frac{\mathbf{p}_3^2}{2m_3} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2}{r_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_3}{r_{13}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_2 Z_3}{r_{23}} \quad (1)$$

where \mathbf{p}_i is the momentum of particle i ($i = 1, 2, 3$) with mass m_i and charge $Z_i e$, and r_{ij} is the distance between particles i and j .

In the following, we assume – like in H_2^+ – that particles 1 and 2 are identical (same charge Z , same mass M) [1] and particle 3 has mass m and charge Z' . As the total momentum $\mathbf{p} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3$ is a constant, the Hamiltonian can be written in the frame where the center of mass is at rest, measuring the positions of particles 1 and 2 with respect to particle 3 by $r_1 = r_{13}$ and $r_2 = r_{23}$:

$$H = \frac{(\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2)(m + M)}{2mM} + \frac{\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2}{m} + \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \frac{ZZ' e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} + \frac{ZZ' e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \quad (2)$$

This Hamiltonian is well suited when particle 3 is much heavier than particles 1 and 2 ($m \gg M$). Indeed, the term $\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2 / m$ can be treated as a perturbation, the rest of the Hamiltonian being the Hamiltonian for an infinitely massive particle 3 and reduced mass $\mu = mM/(m + M)$ for particles 1 and 2. This is, for example, the case for the helium atom ($Z = -1; Z' = 2$) or the H^- ion ($Z = -1; Z' = 1$). $\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2 / m$ is then the term responsible for the so-called “specific mass shift”.

On the other hand, the H_2^+ molecular ion is such that $m \ll M$; the $\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2 / m$ is comparable to the other terms of the Hamiltonian. However, the Hamiltonian can be rewritten as:

$$H = \frac{(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2)^2 (m + 2M)}{4mM} + \frac{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)^2}{4M} + \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \frac{ZZ' e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} + \frac{ZZ' e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \quad (3)$$

where the term $(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)^2 / 4M$ can now be treated as a small perturbation. This is nothing but the Born-Oppenheimer approximation. Indeed, $(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2) / 2$ represents the relative momentum of the two nuclei while $-(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2)$ is the momentum of the electron with respect to the middle of the internuclear axis. Hence the idea is to freeze the internuclear distance r_{12} at a fixed value, solve the electronic equation for the Hamiltonian with two fixed Coulomb centers:

$$H_{\text{electronic}} = \frac{(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2)^2(m + 2M)}{4mM} + \frac{ZZ'e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} + \frac{ZZ'e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \quad (4)$$

and finally treat the remaining term:

$$H - H_{\text{electronic}} = \frac{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)^2}{4M} + \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (5)$$

as a perturbation.

Different variants of the Born-Oppenheimer approximation exist, where a small part (of the order of m/M) of the kinetic term in $H_{\text{electronic}}$ is incorporated in the perturbation [4,5]. However, all these methods are basically perturbative methods where the small parameter is m/M . As a consequence, the error made on the energy levels will be of the order of m/M - i.e. several tens of cm^{-1} - at zeroth order. At first order - the usual adiabatic approximation where only the diagonal term of the perturbation is taken into account - the calculation is relatively easy, the error being of the order of $(m/M)^2$, i.e. about $0.01-0.1\text{cm}^{-1}$ [6]. At second order, the calculation becomes extremely difficult and complicated as it involves an infinite sum over all excited electronic states, including the dissociative ones. The best available results reach an accuracy of the order of 0.001cm^{-1} , which is nevertheless insufficient for our metrological purpose.

We used the numerical effort developed in recent years to obtain accurate *ab initio* energy level calculations for double excited states of the helium atom [10] and transposed it to the H_2^+ molecular ion, a comparable 3-body Coulomb problem, where only the particles charges and masses are changed. The general idea is to expand the eigenstates of the full exact Hamiltonian, Eq. (3), onto a suitable basis set such that (i) the members of the basis set are reasonably close to the eigenstates (ii) the matrix elements of the Hamiltonian have strong selection rules so that only a small fraction of them are non zero (iii) the remaining matrix elements are easy to calculate, preferably with simple analytic expressions. The existence of such a basis set is far from obvious. It can be constructed by a careful analysis of the dynamical symmetries of the Coulomb interaction [2] which goes beyond the scope of this paper.

The first step for building such a basis is to analyze the exact symmetry properties which make the calculation of energy levels simpler. The first one is the translational invariance already used above. The second one is the rotational invariance, the associated conserved quantity being the total angular momentum L (it is a purely orbital angular momentum as we do not include spin in this discussion) and the third one is the total parity. If two of the particles are identical, a further simplification is possible: states can be divided into "singlet" and "triplet" states. Here we use these traditional terms to distinguish between symmetric and antisymmetric (with respect to the exchange of the two particles) states. The ground state of the H_2^+ molecular ion (and also of the helium atom) is an $L = 0$, even parity, singlet state, i.e. a $^1S^e$ state in the standard atomic notation.

For H_2^+ , in the Born-Oppenheimer approximation, additional approximate constants of motion exist: the projection of the angular momentum on the internuclear axis – associated with the $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ good quantum number – the 2 quantum numbers labelling the electronic state and the vibrational quantum number v . For the sake of simplicity, we will only consider here $L = 0$ states ($J = 0$ in the standard molecular notation) [11] belonging to the ground electronic state usually noted $X^2\Sigma_g^+$ in the molecular notation. There are 20 such bound states ranging from $v = 0$ to 19 in H_2^+ and 28 bound states from $v = 0$ to 27 in D_2^+ .

For all such states, the angular dependence can be exactly (i.e. not only in the Born-Oppenheimer approximation) factored out. The wavefunction depends only on the three mutual distances $\psi = \psi(r_1, r_2, r_{12})$. To solve the Schrödinger equation, it is convenient to use the so-called perimetric coordinates:

$$\begin{cases} x = r_1 + r_2 - r_{12} \\ y = r_1 - r_2 + r_{12} \\ z = -r_1 + r_2 + r_{12} \end{cases} \quad (6)$$

When written in perimetric coordinates, the Schrödinger equation can be reduced to polynomial combinations of the $x, y, z, \partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z$ operators. The expressions are too complicated to be given here (see Ref. [2]). Moreover, using the dynamical group structure $SO(2,1)$ successfully developed for the Coulomb interaction [15], we can express the full

Schrödinger equation as combinations of the generators of 3 different $SO(2,1)$ groups. This leads to the idea of expanding the eigenstate on a basis associated with known irreducible representations of the $SO(2,1)$ group. This “perimetric” basis is of the type $|n_x\rangle \otimes |n_y\rangle \otimes |n_z\rangle$ with the following basis functions:

$$\langle u|n\rangle = \phi_n(u) = \sqrt{\alpha_u} L_n(\alpha_u u) e^{-\alpha_u u/2} \quad \text{for } u = x, y, z \quad (7)$$

where L_n is the Laguerre polynomial, n a non-negative integer and α_u a free positive scaling parameter.

This expression resembles the Hylleraas-type variational calculation [8,7] but it has the enormous advantage that – due to the underlying group structure – all the operators in the Schrödinger equation have simple selection rules in the perimetric basis:

$$\left\{ \begin{array}{l} |\Delta n_x| \leq 2 \\ |\Delta n_y| \leq 2 \\ |\Delta n_z| \leq 2 \\ |\Delta n_x| + |\Delta n_y| + |\Delta n_z| \leq 3 \end{array} \right. \quad (8)$$

Hence, when written in the perimetric basis, the Schrödinger equation takes the following form:

$$(\mathcal{A} - E_i \mathcal{B})|\psi_i\rangle = 0 \quad (9)$$

where $|\psi_i\rangle$ is the eigenvector associated with the eigen-energy E_i and \mathcal{A}, \mathcal{B} two sparse banded real symmetric matrices. All matrix elements of \mathcal{A} and \mathcal{B} have simple algebraic expressions, polynomials of n_x, n_y and n_z .

If the full basis set, Eq. (7), is used, the energy levels are of course independent of the scaling parameters α_x, α_y and α_z . In a practical numerical calculation, the basis set has to be truncated. We choose to include in the basis all the states with $n_x + n_y + n_z \leq N_{\max}$. The scaling parameters are taken such that $\alpha = \alpha_x = 2\alpha_y = 2\alpha_z$. The resulting matrices have size approximately $N_{\max}^3/12$ and (half-)bandwidth $N_{\max}^2/4$. For a typical value, $N_{\max} = 70$, the size is 31746 and the (half-)bandwidth 1333. Even within the band of the matrix, many

matrix elements are zero because of the selection rules, Eq. (8). The sparsity of the matrix (proportion of non-zero elements) is typically less than 1%. The generalized eigenvalue problem is solved by using the shifted Lanczos algorithm [16], allowing calculations of the few eigenvalues of interest in a reasonable CPU time. Results presented hereafter can be obtained on a usual workstation, in less than 10 minutes of CPU time.

In Fig. 1, we plot the numerically computed energy of the ground state $v = 0$ as a function of the scaling parameter α . For all the calculations reported in this paper, we use atomic units ($\hbar = 4\pi\epsilon_0 = e^2 = m = 1$) where m is the mass of the electron (not the reduced mass). We used $N_{\max} = 70$. The ratio M/m is taken equal to 1836.152701, in order to compare with the published value in Ref. [7], one of the most accurate results available. The agreement is excellent (difference at the level of 1×10^{-8} a.u.). However, our result is more precise because, as shown in Fig. 1, the result of our calculation presents a minimum as a function of the scaling parameter α . From the variational principle, the exact result is slightly smaller than the value at the minimum. Variations in the vicinity of the optimum value of α – where the minimum is reached – allow to roughly estimate the accuracy of the calculation. In Fig. 1, the energy is constant within few 10^{-13} when the scaling parameter is changed. From complementary calculations (with smaller basis size), we estimate the uncertainty of our result to be smaller than 1×10^{-12} a.u., i.e.:

$$E\left(v = 0, J = 0, \frac{M}{m} = 1836.152701\right) = -0.597139063123 \pm 1 \times 10^{-12} \quad (10)$$

This is, as far as we know, the most accurate calculation ever published for the non-relativistic H_2^+ molecular ion.

A similar accuracy can be reached for excited states, although with a slightly larger basis. For example, Fig. 2 shows the change of the energy of the first excited state $v = 1$ as a function of the scaling parameter α . We used $N_{\max} = 74$ and the same value of M/m . The result is converged at the level of 1×10^{-12} a.u.:

$$E\left(v = 1, J = 0, \frac{M}{m} = 1836.152701\right) = -0.587155679212 \pm 1 \times 10^{-12} \quad (11)$$

For a larger basis size, the calculations will have to be accomplished on a supercomputer and we believe that our method is able to compute the energies of the excited states, at least up to $v = 10$, with an accuracy of the order of 1×10^{-12} a.u., i.e. 2×10^{-7} cm⁻¹ or 6 kHz. For the lowest vibrational states, 1×10^{-15} could probably be reached, only limited by the rounding errors in the computer. We have also checked our calculations with the published ones [4-8] for different values of m/M . In general we have found good agreement, our calculations being the most accurate ones .

In Fig. 3, we plot the energy difference between the $v = 0$ and $v = 1$ states, as a function of the mass ratio M/m . As expected from the Born-Oppenheimer approximation and assuming an harmonic approximation of the molecular potential around the equilibrium distance, it is roughly proportional to $\sqrt{m/M}$. In fact, anharmonicity is responsible for small deviations from this simple law, and a straight line with slope 0.47 (instead of 0.5) is observed in a double-logarithmic plot. The plotted energy difference – or a similar one between different (v, J) ro-vibrational states – is a quantity which could be accurately measured in a two-photon experiment (see the discussion at the beginning of this paper). The present results show that it can be computed – in the non-relativistic approximation – with a *relative* accuracy better than 1×10^{-10} , allowing the determination of m/M with an accuracy 10 times better than the present measurement [9].

The wavefunctions, calculated from the eigenvectors of Eq. (9), are also interesting and make possible accurate tests of the Born-Oppenheimer approximation. For example, in Fig. 4, we have plotted the numerically computed electronic wavefunction at a fixed value of the internuclear distance. Because of the invariance around the internuclear axis (exactly valid for $J = L = 0$ states), it has to be plotted only in a plane containing the internuclear axis. In Fig. 4(a) and 4(b), it is represented for the $v = 0$ and $v = 1$ states at the internuclear distance $r_{12} = 2$ a.u., close to the equilibrium distance. As expected from the Born-Oppenheimer approximation, both states show almost exactly the same electronic density, the differences being indistinguishable in the figure. However, at the Born-Oppenheimer approximation, the $v = 1$ wavefunction should vanish exactly at $r_{12} = 2.0863$ a.u., where

the vibrational function has its node. Thus, a plot of the exact electronic density at this value is a *direct* test of the breakdown of the Born-Oppenheimer approximation. This is done in Fig. 4(c): as expected, the electronic wavefunction has a completely different shape resulting from small admixtures of excited electronic states – with the same exact quantum numbers, i.e. $L = 0$, even parity “singlet” states – in the zero-order Born-Oppenheimer wave function. As can be seen in Fig. 4(c), the electronic density is almost zero at the nucleus – in sharp contrast with the maximum observed in Fig. 4(b) – and roughly displays nodal lines perpendicular to the internuclear axis. This can be interpreted as the dominant admixture coming from the $2p, m = 0$ atomic orbital. Also, the maximum value of the electronic density at $r_{12} = 2.0863$ a.u. is about 10^{-6} of the total maximum of the electronic density (reached around $r_{12} = 1.75$ a.u.), i.e. of the order of $(m/M)^2$. This confirms that the admixture of other electronic states in the wavefunction is of the order of m/M , as expected from a perturbative approach [3].

At the level of accuracy reached by our calculations, the relativistic and QED corrections have to be calculated carefully. The most important ones – like the p^4 term in the kinetic energy – can be included in the Hamiltonian at a negligible cost, as only few non-zero matrix elements would have to be added. The other corrections will have to be calculated perturbatively. Fortunately, most of the corrections are due to the motion of the electron, the protons being much slower. Hence, the situation is more favourable than in the helium atom. The relativistic and QED corrections are mainly one-electron contributions, similar in principle to the ones calculated in the hydrogen atom.

The starting point of the perturbative analysis is of course the non-relativistic wavefunction. Again, the Born-Oppenheimer wavefunctions (accurate only at first order in m/M) will be sufficient to determine the first corrections – let us say at the level 5×10^{-9} a.u. $\simeq 0.001$ cm $^{-1}$ as done for example in Ref. [6]. At the 10^{-12} a.u. accuracy level, an “exact” non-relativistic wavefunction is necessary. Our calculations are able to provide them. This is illustrated in Fig. 5 which shows the calculated electronic density (square of the wavefunction) on one of the nucleus as a function of the scaling parameter α for the internuclear

distance $r_{12} = 2$ a.u. This density is an essential ingredient for calculation of e.g. the Lamb shift correction. As shown in Fig. 5, for the ground state $v = 0$ of the H_2^+ molecular ion, it can be determined with 10^{-6} accuracy, three orders of magnitude better than the first order Born-Oppenheimer approximation. This should be sufficient for calculating relativistic and QED corrections at the 10^{-12} a.u. level. Moreover, it is likely that most corrections will be very similar for the different bound ro-vibrational levels, because they have essentially the same electronic state. Hence, most of the corrections should cancel out in the energy difference between states, the quantity to be measured experimentally. It could be that less accurate calculations of the relativistic and QED corrections will be sufficient.

In conclusion, we have presented a new numerical method which allows a highly accurate "exact" calculation of the energy levels of the H_2^+ molecular ion, beyond the standard Born-Oppenheimer approximation. Our results agree with previously published results, and are the most accurate ever published, reaching 10^{-12} accuracy for the $(v = 0, J = 0)$ and $(v = 1, J = 0)$ states. They also provide a starting point for accurate calculations of relativistic and QED corrections.

We thank F. Biraben and P. Indelicato for useful discussions. CPU time on Cray C98 and J90 computers has been provided by IDRIS. Laboratoire Kastler Brossel is laboratoire de l'Université Pierre et Marie Curie et de l'École Normale Supérieure, unité associée 18 du CNRS.

REFERENCES

- [1] For heteronuclear molecular ions like HD^+ , a similar reduction is still possible, at the expense of an additional term in the final Hamiltonian, which slightly increases the number of non-zero matrix elements in the matrix to diagonalize. This however does not affect the sparse character of the matrix and the energy levels can be computed with the same accuracy than for homonuclear molecules.
- [2] B. Grémaud, Thèse de doctorat (in french), Paris, *unpublished* (1997).
- [3] M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [4] A. Yanacopoulo, Thèse de doctorat (in french), Lyon, *unpublished* (1991); A. Yanacopoulo, G. Hadinger, M. Aubert-Frécon, *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **22**, 2427 (1989).
- [5] L.I. Ponomarev, L.N. Somov and F.R. Vukajlovic, *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **14**, 591 (1981) and references therein.
- [6] L. Wolniewicz and T. Orlikowski, *Mol. Phys.* **74**, 103 (1991) and references therein.
- [7] A.M. Frolov and V.H. Smith, *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.*, **29**, L449 (1995).
- [8] G.M. Bishop and L.M. Cheung, *Phys. Rev. A* **16**, 640 (1977).
- [9] G.L. Farnham, R.S. Van Gyck and P.B. Schwinberg, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3598 (1995).
- [10] K. Richter, J.S. Briggs, G. Wintgen and E.A. Solov'ev, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25**, 3929 (1992).
- [11] Exact *ab initio* calculations are also possible at least for $L = 1$ states as shown in [12], at the cost of diagonalizing slightly bigger matrices.
- [12] G. Wintgen and G. Felandé, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **26**, L399 (1993); B. Grémaud and G. Felandé, submitted to *Phys. Rev. Lett.*

- [13] A. Carrington, I.R. McNab and C.A. Montgomerie, *Chem. Phys. Lett.* **160**, 237 (1989).
- [14] B. de Beauvoir, F. Nez, L. Julien, B. Cagnac, F. Biraben, D. Touakri, L. Hilico, D. Acef, A. Clairon and J.J. Zondy, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 440 (1997).
- [15] D. Delande in *Chaos and quantum physics*, edited by M.-J. Giannoni, A. Voros and J. Zinn-Justin, Les Houches Summer School, Session LII (North-Holland, Amsterdam, 1991); D. Delande and J.C. Gay, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1809 (1987).
- [16] T. Ericsson and A. Ruhe, *Math. Comp.* **35**, 1251 (1980) and references therein.

FIGURES

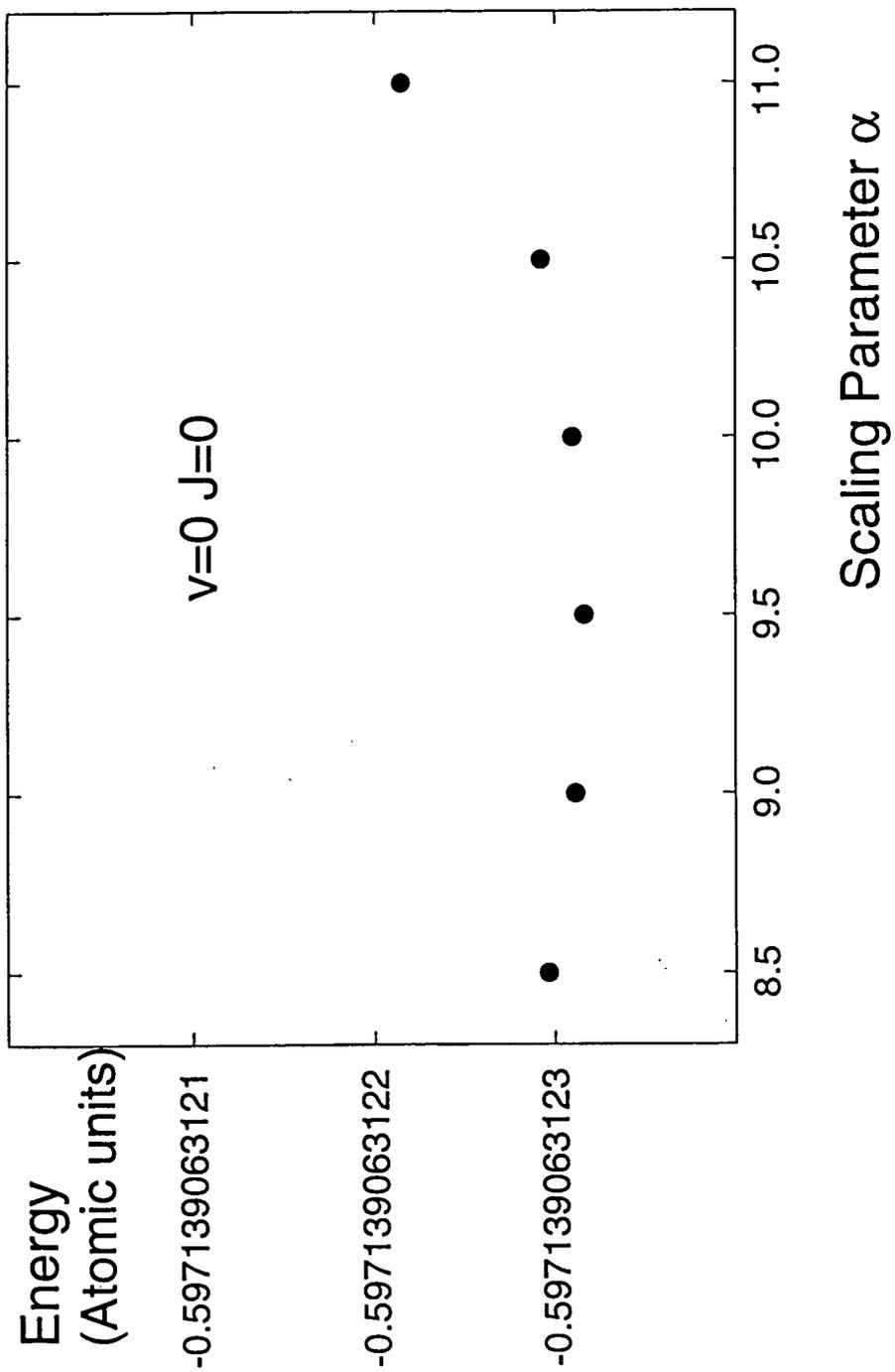
FIG. 1. Energy of the ground state ($v = 0, J = 0$) of the H_2^+ molecular ion, computed using numerical diagonalization of the “exact” non-relativistic Hamiltonian (beyond the Born-Oppenheimer approximation), Eq. (3), in a perimetric basis, versus the scaling parameter $\alpha = \alpha_x = 2\alpha_y = 2\alpha_z$, see Eq. (7). $N_{\max} = 70$ has been used, corresponding to a basis size equal to 31746; the ratio M/m of the proton mass to the electron mass is taken equal to 1836.152701. The energy is given in atomic units where the electron mass is 1. The plot shows that the energy is well converged with accuracy better than 1×10^{-12} a.u.

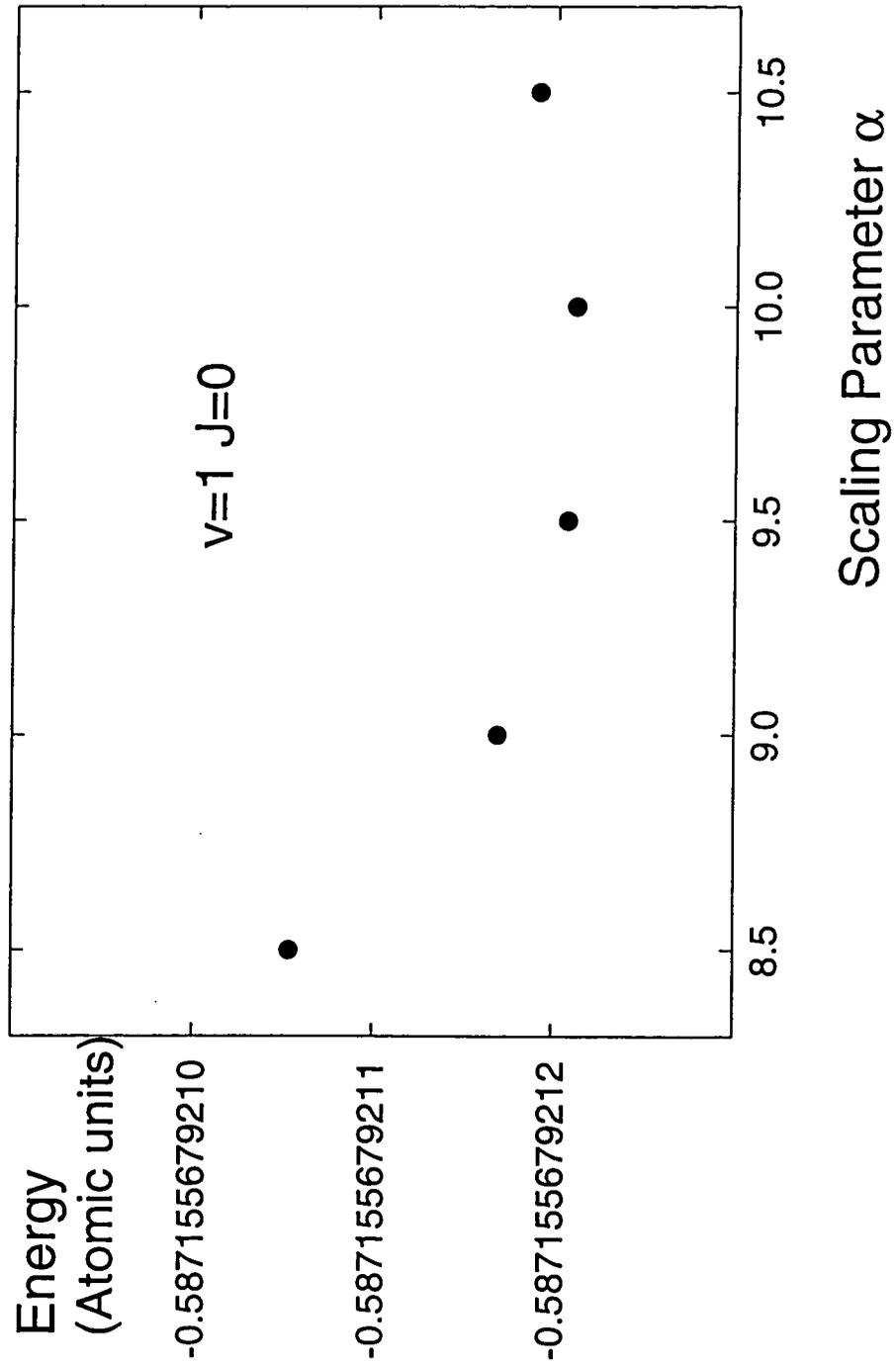
FIG. 2. Same as Fig. 1, but for the ($v = 1, J = 0$) excited state. $N_{\max} = 74$ has been used. Again, the energy level is determined with an accuracy around 1×10^{-12} a.u.

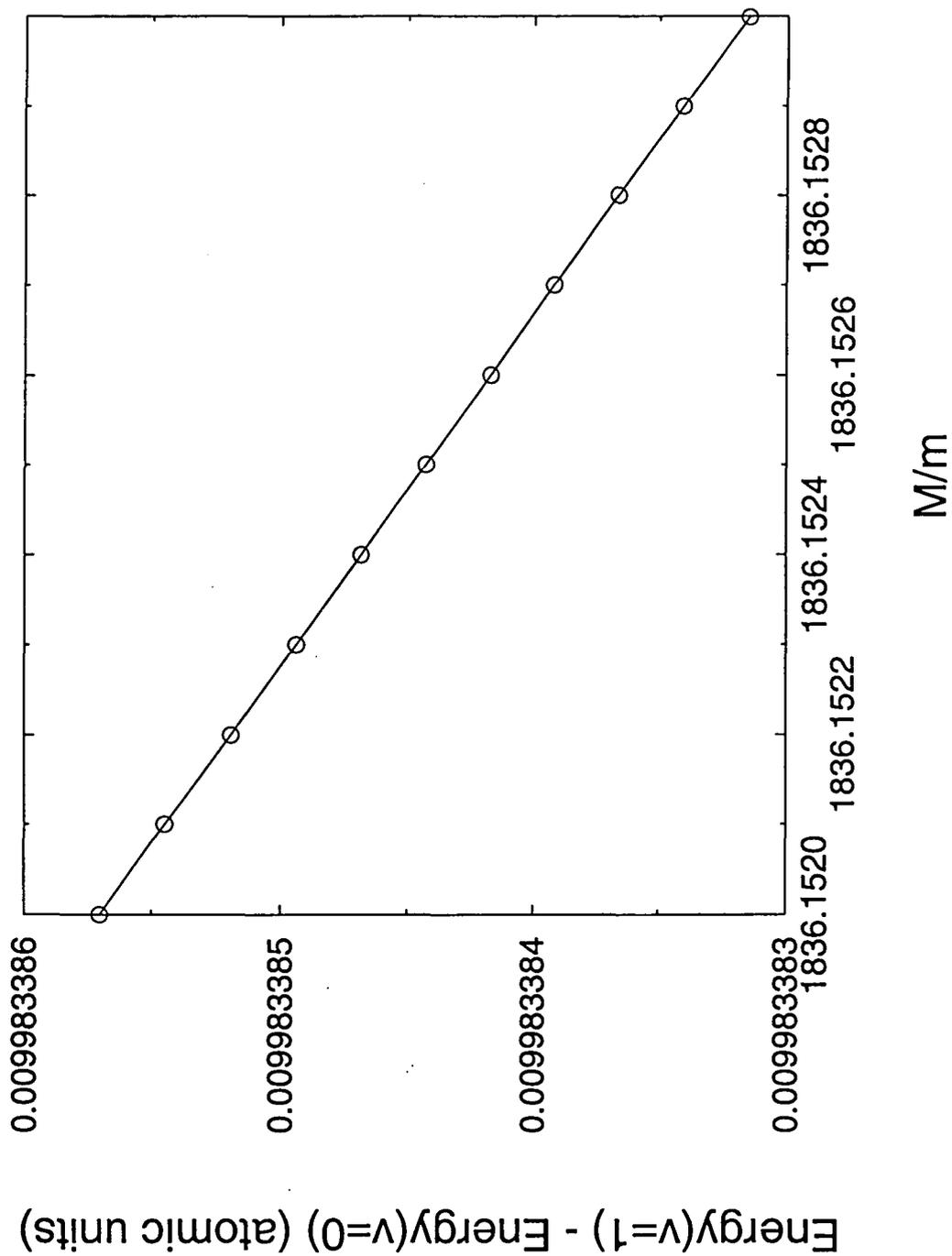
FIG. 3. Energy difference between the ($v = 0, J = 0$) and ($v = 1, J = 0$) states plotted as a function of the ratio M/m . As expected from an harmonic approximation in the well of the molecular potential (in the Born-Oppenheimer approximation), the energy difference is approximately proportional to the classical vibration frequency, scaling like $\sqrt{m/M}$. For these exact results, one finds a slope -0.47 in a double logarithmic plot, instead of the predicted -0.5 slope. The difference comes from the anharmonic character of the molecular potential. In any case, measuring such an energy difference in a spectroscopic experiment would allow to determine m/M .

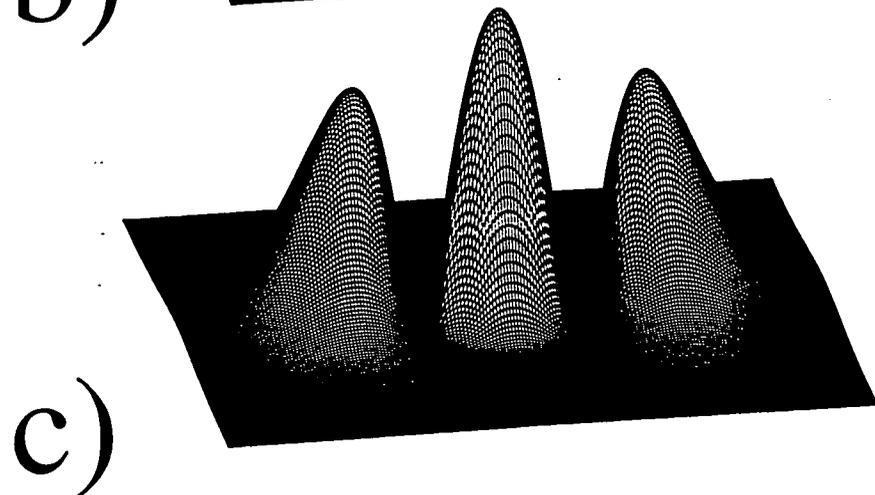
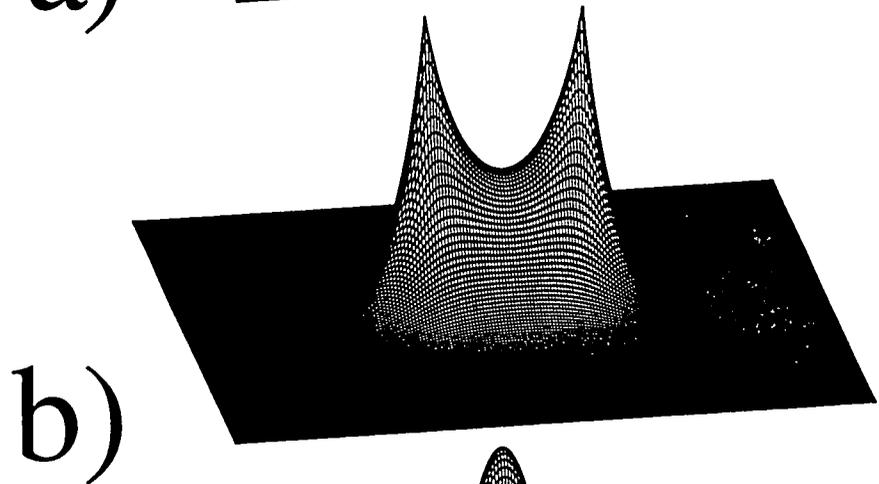
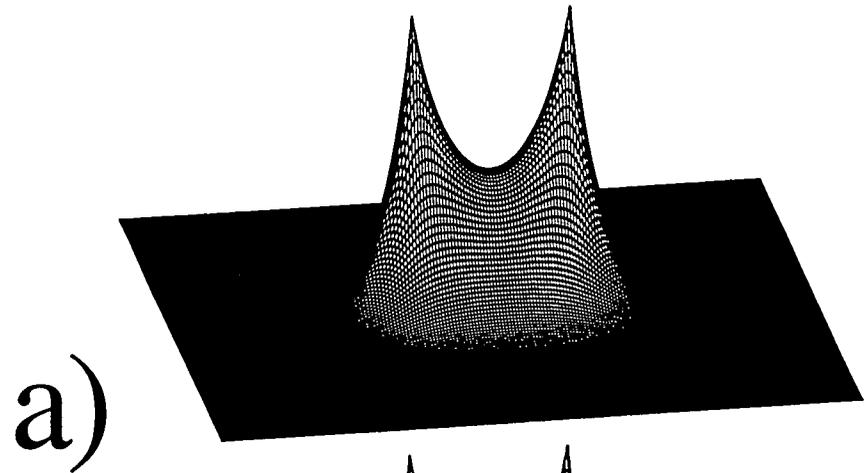
FIG. 4. Electronic density probability of the numerically calculated eigenfunctions of the H_2^+ molecular ion, plotted in a plane (X_e, Y_e) containing the internuclear axis at a fixed internuclear distance r_{12} . The displayed part of the wavefunctions correspond to values of X_e and Y_e ranging from -4 to 4 atomic units. (a) ($v = 0, J = 0$) ground state, $r_{12} = 2$ a.u. The electronic density is peaked at the nuclei, as expected from the Born-Oppenheimer approximation. (b) ($v = 1, J = 0$) excited state, $r_{12} = 2$ a.u. The electronic density is almost exactly identical to the one of the $v = 0$ state, as expected from the Born-Oppenheimer approximation. (c) ($v = 1, J = 0$) excited state $r_{12} = 2.0863$ a.u. This value is the node of the vibrational wavefunction in the Born-Oppenheimer approximation. Hence, this plot is a direct measure of the breakdown of this approximation. It shows a minimum at the nuclei, and 3 maxima along the internuclear axis. This is due to the admixture in the exact wavefunction of excited electronic states, here mainly coming from the $2p, m = 0$ atomic orbital, as can be seen from the nodal line roughly perpendicular to the internuclear axis. As expected, this admixture is of the order of m/M in the wavefunction, i.e. $(m/M)^2$ in the electronic density.

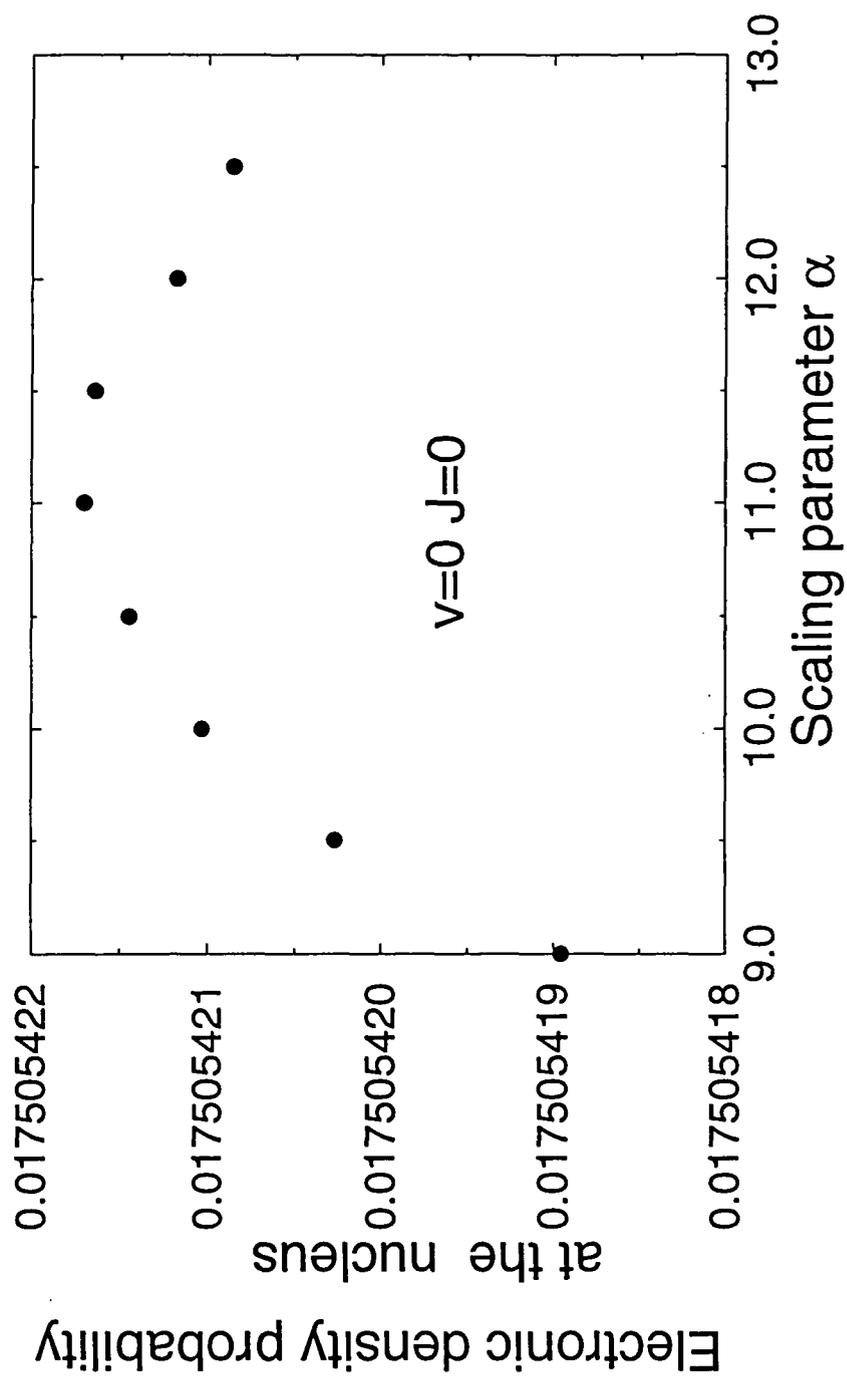
FIG. 5. Probability of finding the electron on one nucleus ($r_1 = 0$) at the internuclear distance $r_{12} = r_2 = 2$ a.u. versus the scaling parameter α . This shows that our numerically calculated wavefunction has an accuracy better than 1×10^{-6} and thus provide a good starting point for accurate calculations of the relativistic and QED corrections.











5. LE CHAOS

On définit le chaos au niveau de la dynamique classique comme la séparation exponentielle aux temps longs de deux trajectoires initialement voisines (aussi proches que l'on veut) [73]. La transposition au niveau quantique de cette définition est impossible du fait de la relation d'incertitude d'Heisenberg. On définit plus prosaïquement le *chaos quantique* comme étant l'étude des systèmes quantiques dont l'analogue classique présente une dynamique chaotique. Dans cette définition apparaît immédiatement la question de la relation entre le monde quantique et le monde classique dans le cas d'un système chaotique. Les premières réponses sont apparues dans les années 70 grâce notamment aux travaux de M.C. Gutzwiller (formule de trace de Gutzwiller) [4, 74–77]. D'autres auteurs ont contribué aux fondements de domaine de la physique : J.B. Keller [78, 79], R. Balian et C. Bloch [80–82], M.V. Berry [73, 83–85]... Le but de la plupart des études précédentes est de comprendre comment étendre à des systèmes chaotiques les méthodes de quantifications du type WKB (i.e. à partir uniquement des grandeurs de la dynamiques classiques). Ces méthodes semi-classiques constituent encore une partie importante des études actuelles [86, 87]. Un résumé en est donné dans le chapitre 5.1. En parallèle s'est développé un autre type d'études du chaos quantique, s'intéressant à des grandeurs statistiques comme les corrélations entre les niveaux d'énergie d'un système quantique chaotique. Dans ce cas, le but n'est plus de s'intéresser aux spécificités d'un système, mais de mettre en évidence le caractère universel d'un système chaotique [86, 88]. En effet, on peut montrer que les effets du chaos aux temps très longs en mécanique quantique sont indépendants de la dynamique particulière du système [86]. Ce comportement universel aux temps très longs se retrouve dans les fluctuations fines du spectre ($\Delta E \approx \hbar/T$) et donc dans les corrélations à courte distance entre les niveaux d'énergie (voir schéma 5.1). Cette universalité est très bien décrite par la théorie des matrices aléatoires, qui modélise un hamiltonien quantique par une matrice dont les éléments sont distribués selon une loi statistique bien précise [89–92]. Les spécificités du système sont présentes dans les corrélations à grande distance en énergie (voir schéma 5.1) et correspondent donc au comportement du système aux temps courts (comparables à quelques périodes caractéristiques de la dynamique classique).

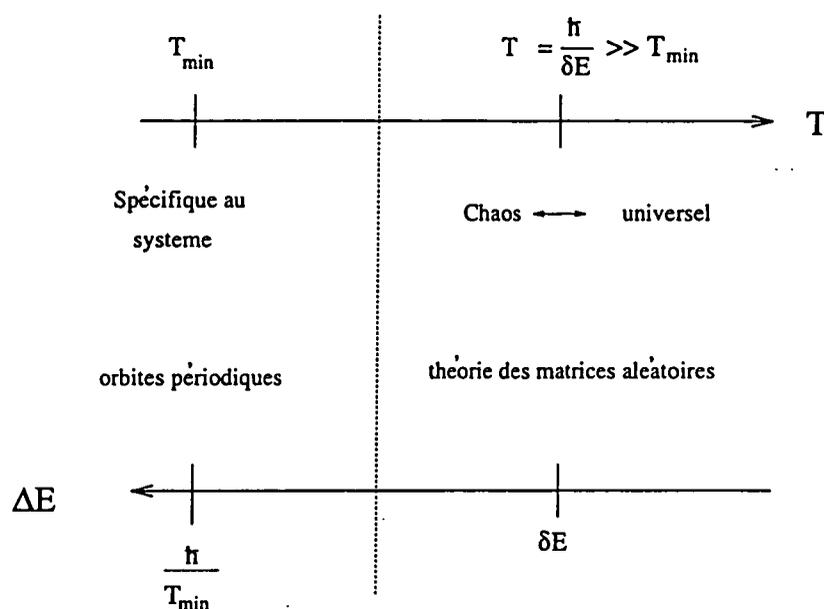


FIG. 5.1 - Correspondance entre la dynamique temporelle et les fluctuations du spectre. Les deux grandeurs ΔE (fluctuations de la position des niveaux) et T (temps) sont reliées par le principe d'incertitude de Heisenberg $T\Delta E = \hbar$. T_{\min} représente l'orbite périodique la plus courte, qui contribue aux fluctuations sur l'échelle la plus large dans le spectre. Ces corrélations entre niveaux à très grande distance sont spécifiques à chaque système. Au contraire, les fluctuations de l'ordre de l'espacement moyen (δE) entre niveaux voisins sont reliées à des orbites extrêmement longues. Dans ce domaine temporel la dynamique classique est universelle, au sens où le comportement aux temps très longs des trajectoires classiques d'un système chaotique est indépendant de ce système. Cette universalité se retrouve donc dans les corrélations à courte distance ($\leq \delta E$) dans le spectre.

Dans ce chapitre, nous abordons dans le cas de l'atome d'hélium la relation entre le monde quantique et le monde classique, en particulier nous montrons comment il est possible d'extraire certaines propriétés de la dynamique classique (action des orbites périodiques) à partir de la dynamique quantique. Dans un deuxième temps, nous étudions la transition entre un régime régulier (états peu excités) et un régime fortement chaotique (états très excités). La corrélation entre les niveaux est mise en regardant la variation des énergies propres des atomes à deux électrons en fonction du paramètre $1/Z$.

5.1 Monde quantique \leftrightarrow monde classique

La non-intégrabilité du problème à trois corps est restée pendant longtemps un obstacle aux méthodes de quantification semi-classique. Ce n'est que récemment que l'on est parvenu à faire ce que Bohr, Einstein et d'autres avaient essayé vainement de calculer : obtenir le niveau fondamental de l'atome d'hélium et de l'ion hydrogène négatif à partir des grandeurs classiques [3, 93–95]. Tous ces résultats ont pour point de départ les travaux de M.C Gutzwiller, qui dans les années 1970 a établi une formule exprimant la densité d'état $n(E)$ d'un système chaotique en fonction uniquement de grandeurs classiques : la formule de trace de Gutzwiller [4]. Deux termes contribuent à cette densité d'état, $\bar{n}(E)$ et n_{osc} . Le premier représente la densité moyenne d'état et est une fonction régulière de l'énergie. Ce terme est connu depuis longtemps et est obtenu en comptant le nombre de cellules de taille $(2\pi\hbar)^f$ contenues dans la couche de l'espace des phases (de dimension $2f$) comprise entre E et $E + \delta E$:

$$(5.1) \quad \bar{n}(E) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \iint d^f \mathbf{p} d^f \mathbf{q} \delta(E - H(\mathbf{p}, \mathbf{q}))$$

Le deuxième terme apparaît comme une contribution à l'ordre $1/\hbar$ à la densité d'état et représente le terme dominant des oscillations de la densité autour de sa valeur moyenne. L'amplitude de ce terme diverge donc quand $\hbar \rightarrow 0$, mettant en évidence le fait que la dynamique classique est obtenue comme une limite singulière de la dynamique quantique (au contraire, par exemple, de la transition dynamique relativiste \rightarrow dynamique newtonienne). Cela étant, ce terme reste une correction comparée à la densité moyenne, qui elle diverge comme $1/\hbar^f$. Dans le cas d'une dynamique entièrement chaotique (toutes les orbites périodiques sont instables), on peut montrer que l'expression de cette correction est la suivante [4, 96]:

$$(5.2) \quad n_{\text{osc}}(E) = \frac{1}{\pi\hbar} \sum_p \sum_{r=1}^{\infty} T_p \frac{\cos \left[\frac{r}{\hbar} S_p(E) - r \frac{\pi}{2} \mu_p \right]}{|\det(\mathbf{m}_p^r - \mathbb{1})|^{1/2}}$$

Dans cette expression la somme porte sur toutes les orbites périodiques instables isolées (p) (le cas d'une famille continue d'orbites nécessite un traitement spécial). L'entier r compte le nombre de fois que l'on parcourt la même orbite périodique p (ses répétitions). $S_p(E)$ est l'action réduite ($\int p dq$) calculée le long de cette orbite et T_p sa période. μ_p (indice de Maslov) est un entier caractéristique de l'orbite (comptant le nombre maximal de points conjugués de long de l'orbite). \mathbf{m}_p est la matrice de monodromie dont les valeurs propres donnent la stabilité de cette orbite [97–99]. Pour plus de détails sur les propriétés générales de la dynamique classique chaotique dans l'espace des phases voir, par exemple, les références [4, 73, 88, 100]. Il faut bien comprendre que cette série est asymptotique et sa limite est singulière, de la même façon que la série $\sum_{p=-\infty}^{+\infty} \exp(ipx)$ converge vers une fonction singulière (un peigne de fonctions δ). Une conséquence importante de cette formule est que pour une énergie E donnée, la densité d'état est le résultat d'interférences entre toutes les orbites périodiques. Il n'est donc plus possible dans le cas d'une dynamique chaotique d'associer un état quantique à une orbite périodique unique. Alors que dans le cas d'orbite périodique stable, correspondant à une dynamique localement régulière, il est possible de construire des états quantiques uniquement à l'aide des quantités décrivant cette orbite et la dynamique dans son voisinage [84, 88, 91].

En toute généralité, un système réel n'est jamais entièrement chaotique, mais dans l'espace des phases coexistent à la fois des zones régulières et des zones chaotiques. Il n'existe pas à proprement parler de formule de trace pour ce genre de système et la solution consiste en général à séparer les deux types de dynamiques. L'ensemble des zones chaotiques donnant lieu à une formule identique à la formule (5.2), tandis que chaque orbite périodique stable (pour peu qu'elle soit bien isolée) donne lieu à une quantification semi-classique à l'aide des tores l'environnant. Ce que l'on néglige, c'est par exemple l'effet de la mer chaotique entourant l'îlot de stabilité au voisinage d'une orbite stable.

En fait, la relation obtenue précédemment n'est pas directement utilisable pour calculer semi-classiquement les niveaux d'énergie du système. En particulier, il est possible de resommer les contributions des répétitions des orbites périodiques. La partie oscillante peut alors être mise sous la forme :

$$(5.3) \quad n_{\text{osc}} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{\partial}{\partial E} \ln Z(E)$$

où $Z(E)$ est appelée fonction Zeta dynamique, donnée par l'expression suivante [96] :

$$(5.4) \quad Z(E) = \prod_{m_1, \dots, m_{j-1}=0}^{\infty} \prod_p \left[1 - \frac{\exp\left(\frac{i}{\hbar} S_p(E) - i\frac{\pi}{2} \mu_p\right)}{\prod_{k=1}^{j-1} |\Lambda_p^{(k)}|^{1/2} \Lambda_p^{(k) m_k}} \right]$$

où les $\Lambda_p^{(k)}$ sont les valeurs propres de la matrice de monodromie (elles apparaissent en fait par paires $(\Lambda_p^{(k)}, 1/\Lambda_p^{(k)})$ traduisant la conservation du volume de l'espace des phases). Les énergies semi-classiques sont alors données par les zéros de $Z(E)$. Cette méthode est la généralisation des méthodes de quantification de Bohr-Sommerfeld et WKB. Dans le cas d'un système à un degré de liberté, on obtient en effet :

$$(5.5) \quad Z(E) = 1 - \exp\left[\frac{i}{\hbar} S_p(E) - i\frac{\pi}{2} \mu_p\right]$$

redonnant directement la condition de quantification $S_p(E) = 2\pi\hbar(n + \mu_p/4)$.

5.2 Propriétés de la dynamique classique

La dynamique classique du problème à trois corps a fait l'objet d'un nombre très important d'études théoriques et numériques, concernant essentiellement la mécanique céleste [101, et ses références] et donc purement attractive. Ce n'est qu'avec l'apparition du "chaos quantique" que le cas de la répulsion coulombienne a été plus systématiquement étudié [50]. En outre, alors que la dynamique céleste s'intéresse plutôt aux cas pour lesquels la dynamique est quasi intégrable (masse importante du noyau, moments angulaires élevés), les travaux concernant la dynamique coulombienne se sont focalisés sur les régimes donnant lieu à une dynamique chaotique (charges comparables, moment angulaire nul). A l'heure actuelle, le problème est loin d'être entièrement résolu et une étude complète reste à faire, notamment dans le cas des trajectoires de moment angulaire total non nul. Malheureusement, la dimension de l'espace des phases à explorer rend cette étude extrêmement compliquée. Dans la suite nous développons les principaux aspects de la dynamique classique.

5.2.1 Loi d'échelle. Régularisation

Le point de départ est l'hamiltonien classique, dont l'expression est directement obtenue de son homologue quantique (3.8) :

$$(5.6) \quad \mathcal{H} = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \lambda \frac{1}{r_{12}}$$

où $\lambda = 1/Z$. De même qu'en mécanique quantique, l'invariance par rotation et par translation dans le temps impliquent la conservation du moment cinétique total et de l'énergie. On a aussi l'invariance par le changement $\mathbf{r}_i \rightarrow -\mathbf{r}_i$ et par l'échange des deux électrons. Mais ces deux symétries discrètes n'ont pas de conséquence immédiate sur la dynamique classique, seulement sur la quantification semi-classique (voir par exemple la référence [102]).

L'hamiltonien étant homogène en les variables \mathbf{r}_i et leurs moments conjugués \mathbf{p}_i , on introduit alors les variables réduites :

$$(5.7) \quad \begin{cases} \mathbf{r}_i^{\text{sc}} = |E| \mathbf{r}_i \\ \mathbf{p}_i^{\text{sc}} = \frac{1}{\sqrt{|E|}} \mathbf{p}_i \\ t^{\text{sc}} = |E|^{\frac{3}{2}} t \end{cases}$$

t étant le temps. Le nouvel hamiltonien H^{sc} écrit dans ces coordonnées garde la même expression que précédemment, mais l'énergie totale est alors égale à ± 1 selon le signe de E . De cette façon, le calcul d'une trajectoire à une énergie E donnée se ramène au calcul d'une trajectoire à l'énergie ± 1 . Les orbites $E = 1$ correspondent à des trajectoires de diffusion pour lesquelles au moins un des deux électrons s'ionise (il n'existe pas de trajectoires bornées pour lesquelles les deux électrons restent capturés par le noyau). Dans le cas $E = -1$, il existe des trajectoires bornées et l'ionisation d'un seul des deux électrons est autorisée et concrètement, c'est le cas de quasiment toutes les trajectoires. On notera alors que, du fait de la loi d'échelle, ceci est vrai pour toutes les énergies E négatives. En particulier, il n'existe pas de seuil (en énergie) au-dessous duquel toutes les trajectoires seraient bornées, contrairement au cas quantique pour lequel une infinité d'états discrets existent au dessous du premier seuil de simple ionisation. Cette particularité est une des raisons de la difficulté du calcul des trajectoires classiques.

Une deuxième source de difficultés est la divergence de la quantité de mouvement lors d'une collision binaire noyau-électron. En effet, si à $t = 0$ une telle collision a lieu, l'intégration des équations de Hamilton (en négligeant l'effet du deuxième électron) nous donne les comportements suivants au voisinage de $t = 0$:

$$(5.8) \quad \begin{cases} r(t) \propto t^{\frac{2}{3}} \\ p_r(t) = \dot{r}(t) \propto t^{-\frac{1}{3}} \end{cases}$$

Cette divergence est catastrophique pour la résolution numérique. Le problème a été résolu, en remarquant que le produit $r\dot{r}$ ne diverge pas. On définit ainsi un nouveau "temps" τ , tel que $dt = r d\tau$. On obtient alors :

$$(5.9) \quad \begin{cases} r(\tau) \propto \tau^2 \\ r'(\tau) = \frac{dr}{d\tau} \propto \tau \\ t \propto \tau^3 \end{cases}$$

La collision a été ainsi régularisée. Plus généralement, partant des équations de Hamilton en t , on obtient les équations suivantes (en τ) :

$$(5.10) \quad \begin{cases} r' = r \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} = \frac{\partial(r\mathcal{H})}{\partial p} \\ p' = -r \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial r} = -\frac{\partial(r\mathcal{H})}{\partial r} + \mathcal{H} \end{cases}$$

Or \mathcal{H} est constant le long d'une trajectoire classique et est égal à $\epsilon = \pm 1$. Les équations précédentes deviennent en introduisant un nouvel hamiltonien $\mathcal{H}' = r(\mathcal{H} - \epsilon)$:

$$(5.11) \quad \begin{cases} r' = \frac{\partial \mathcal{H}'}{\partial p} \\ p' = -\frac{\partial \mathcal{H}'}{\partial r} \end{cases}$$

Ainsi, la dynamique obtenue est entièrement décrite par le nouvel hamiltonien \mathcal{H}' . La condition $\mathcal{H} = \epsilon$ devenant $\mathcal{H}' = 0$.

Les deux collisions binaires possibles sont donc régularisées en définissant un nouveau temps $dt = r_1 r_2 d\tau$. Ce changement de temps est alors équivalent à considérer un nouvel hamiltonien \mathcal{H}' obtenu à partir de \mathcal{H} par multiplication par $r_1 r_2$:

$$(5.12) \quad \begin{aligned} \mathcal{H}' &= r_1 r_2 (\mathcal{H} - \epsilon) \\ &= r_1 r_2 \left(\frac{p_1^2}{2} + \frac{p_2^2}{2} \right) - r_2 - r_1 + \lambda \frac{r_1 r_2}{r_{12}} - \epsilon r_1 r_2 \end{aligned}$$

Cette régularisation résulte en fait de propriétés plus profondes de la dynamique coulombienne, plus particulièrement l'équivalence entre l'atome d'hydrogène et l'oscillateur harmonique [22, 101]. Il est ainsi possible de définir une transformation canonique des coordonnées (p, r) telle que l'expression de l'hamiltonien dans ces nouvelles coordonnées soit celle d'un oscillateur harmonique (et donc engendrant une dynamique parfaitement régulière). Ceci se généralise sans difficulté à l'atome d'hélium et les nouvelles coordonnées sont alors directement utilisées pour l'intégration numérique, toutes les grandeurs classiques des orbites périodiques du problème initial (action réduite, stabilité, période) pouvant être directement calculées dans ces coordonnées.

Enfin, il n'est pas nécessaire de régulariser la collision électron-électron, celle-ci étant interdite par la conservation de l'énergie, sauf si dans le même temps, les deux électrons rentrent également en collision avec le noyau : c'est la collision triple. Au contraire des deux précédentes celle-ci n'est pas régularisable [101], mais, dans le nouveau temps défini plus haut, la collision triple n'est atteinte qu'au bout d'une durée infinie et ainsi elle n'a pas de conséquence pour l'intégration numérique.

5.2.2 Quelques orbites périodiques de l'hélium

Parmi toutes les orbites périodiques connues de l'atome d'hélium, deux types de configurations ont été particulièrement étudiées. Elles correspondent toutes les deux à des trajectoires où les trois particules restent alignées à tout instant.

Le premier type d'orbite colinéaire correspond à la configuration où les deux électrons sont de part et d'autre du noyau (eZe). Mis à part le cas particulier de l'orbite de Wannier (voir plus loin), une trajectoire consiste alors en des rebonds de l'un ou l'autre électron sur le noyau (voir figure 5.2). Ces trajectoires sont appelées pour cette raison "asymmetric stretch" (élongation assymétrique). Chaque orbite périodique peut alors être codée de manière unique par une chaîne de signe + ou -, un + correspondant à deux rebonds successifs du même électron, tandis qu'un - correspond au rebond de l'un des électrons suivi d'un rebond de l'autre [50]. Ainsi, les orbites périodiques de la figure 5.2 correspondent respectivement au code - et au code +-+--. Toutes ces orbites périodiques sont instables lors d'une variation des conditions initiales préservant la colinéarité. Cette instabilité se traduit par une ionisation plus ou moins rapide de l'un des deux électrons après quelques rebonds. Par contre ces trajectoires sont stables par rapport aux autres directions (mouvement d'oscillations autour de l'axe de colinéarité, le "bending"). C'est grâce à cette famille d'orbites que l'on a pu quantifier de manière semi-classique une partie des niveaux de l'atome d'hélium, en par-

ticulier le niveau fondamental. Ce résultat est assez surprenant puisque ces orbites, tout en étant celles d'actions les plus petites, ne forment qu'une très faible partie de l'espace des phases. Ce résultat est légitimé par les résultats que nous présentons plus loin (paragraphe 5.3).

Le deuxième type d'orbites colinéaires correspond au cas où les deux électrons sont du même côté du noyau (Zee). Il existe une orbite périodique dans cette configuration et qui est stable par rapport à des perturbations selon toutes les directions, ce qui est très surprenant. En effet, on s'attendrait à ce que cette orbite soit hautement instable puisque la répulsion coulombienne y est plus forte que dans la configuration eZe (le noyau ne servant plus d'écran). En réalité, par un effet dynamique, l'électron externe est pratiquement "gelé" à grande distance du noyau, tandis que l'électron interne oscille très rapidement sous l'influence du noyau et du champ électrique (pratiquement constant) créé par l'électron externe (voir figure 5.3). Cette orbite porte le nom de "frozen planet configuration". Elle a été abondamment étudiée par D. Wintgen et K. Richter qui ont pu mettre en évidence des états quantiques de l'atome d'hélium localisés autour de cette orbite et dont les propriétés sont très bien reproduites par des quantifications du type EBK (Einstein [15]-Brillouin [103]-Keller [78]) à l'aide de cette seule orbite. La stabilité de l'orbite explique en particulier la très faible largeur de ces états-là. Leurs travaux avaient concerné les états S , mais nous montrons, dans la partie 5.3 que ces résultats se retrouvent aussi pour les états P , qui sont eux accessibles à l'expérience.

Par ailleurs, une troisième famille d'orbites a fait l'objet de nombreux travaux : ce sont les orbites du type Wannier. Elles correspondent à des trajectoires où les deux électrons sont à égale distance du noyau à tout instant. Deux d'entre elles ont longtemps été considérées comme fondamentales pour la description des états quantiques, ce sont l'orbite de Wannier proprement dite et l'orbite de Langmuir. La figure 5.4 montre l'aspect schématique de l'orbite de Wannier. Elle se réduit, pour $L = 0$ à mouvement d'oscillations en phase des deux électrons de part et d'autre du noyau et est alors appelée "symmetric stretch". Dans ce cas, du fait de la collision triple, elle est infiniment instable et ainsi sa contribution à la mécanique quantique prévue par la formule de trace est nulle. Cette hypothèse a été confirmée d'une part par l'absence d'états quantiques localisés le long de cette orbite et d'autre part par notre analyse développée dans la partie 5.3.

L'orbite de Langmuir est montrée par la figure 5.5. Elle correspond donc à un mouvement d'oscillation en phase de part et d'autre de la configuration colinéaire. Cette orbite est parfaitement stable. Néanmoins, la taille de l'îlot de stabilité est trop faible pour permettre une quantification semi-classique le long de cette orbite, tout au moins pour des états au dessous du dixième

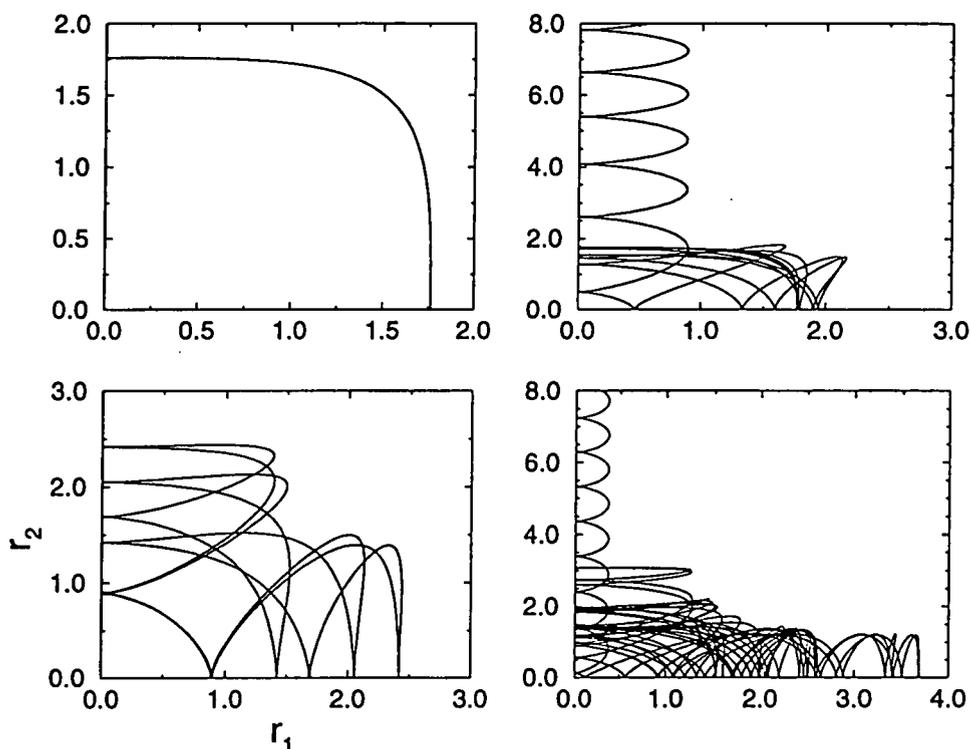


FIG. 5.2 - Deux exemples d'orbites périodiques pour lesquelles les deux électrons et le noyau sont alignés à tout instant, les deux électrons étant de part et d'autre du noyau. Les deux figures du haut correspondent à l'orbite la plus simple de ce type, consistant en des rebonds successifs de chaque électron sur le noyau. A gauche est montrée l'orbite périodique et à droite est montrée l'orbite obtenue en changeant très légèrement la condition initiale ($\approx 1\%$). La trajectoire est près de l'orbite périodique pendant trois périodes environ, puis diffère complètement, aboutissant à l'ionisation de l'électron 2: la dynamique est chaotique. Même remarques pour les deux figures du bas, mais pour une autre orbite périodique, plus longue. Avec le codage introduit dans le texte, l'orbite du haut est notée - et celle du bas ++-+--.

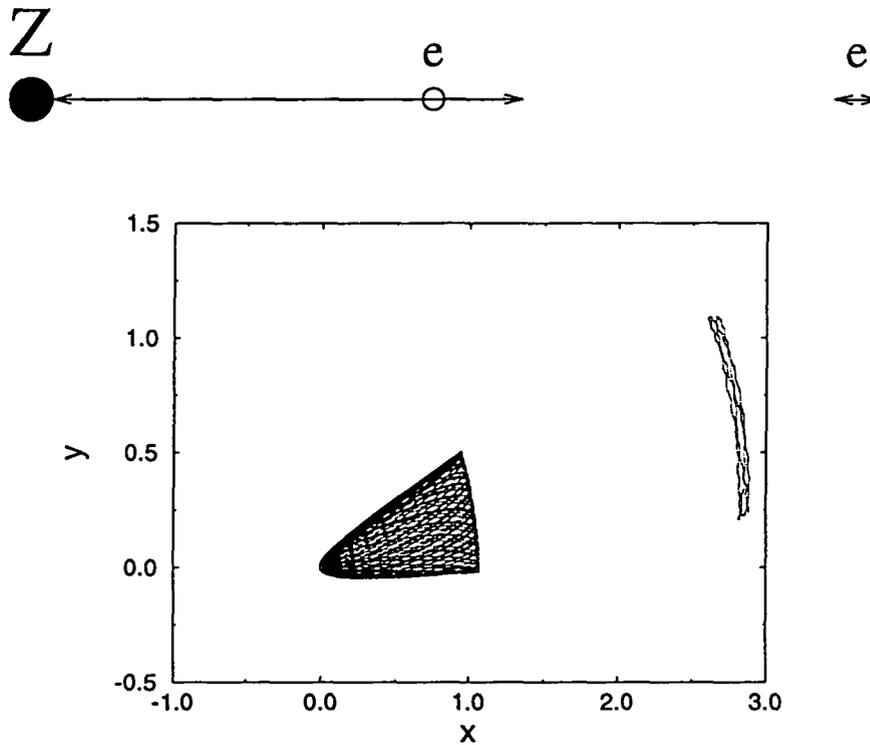


FIG. 5.3 - *Configuration colinéaire Zee. La figure du haut présente de façon schématique l'orbite périodique. Les deux électrons sont localisés du même côté du noyau. L'électron externe oscille très faiblement autour d'une position très éloignée du noyau, tandis que l'électron interne oscille avec une très large amplitude dans le champ électrique créé par l'électron externe. La figure du bas présente une trajectoire dont les conditions initiales sont voisines de l'orbite périodique. La trajectoire obtenue est régulière et reste proche de l'orbite périodique, ce qui met en évidence la stabilité de cette orbite périodique. Tout en oscillant avec une très faible amplitude, l'électron externe s'aligne adiabatiquement avec l'électron interne, qui lui oscille avec une grande amplitude.*

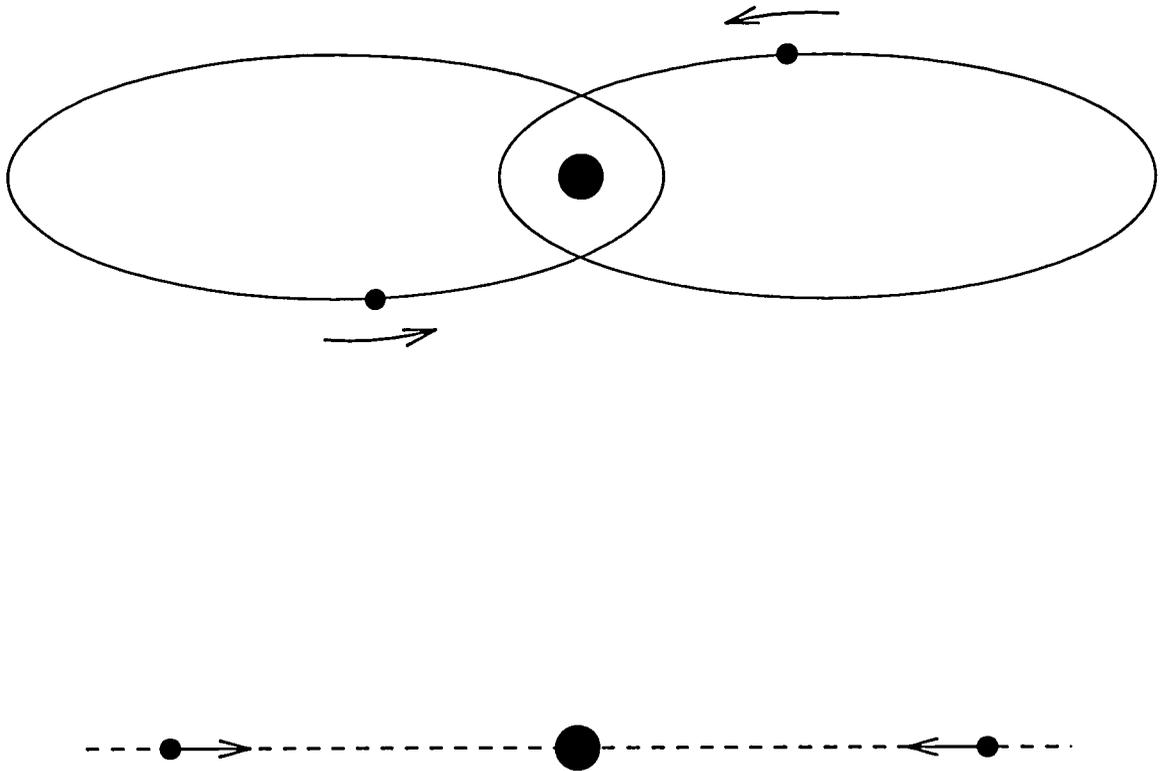


FIG. 5.4 - *Orbites de Wannier. La figure du haut montre schématiquement la trajectoire d'une orbite de Wannier pour un moment angulaire total non nul. A tout instant les électrons sont à égale distance du noyau et les trois particules sont alignées. Pour un moment angulaire total nul, cette trajectoire dégénère en mouvement d'oscillation en phase des deux électrons de part et d'autre du noyau (figure du bas). Cette orbite est infiniment instable du fait de la collision triple et de ce fait ne contribue pas à la mécanique quantique.*

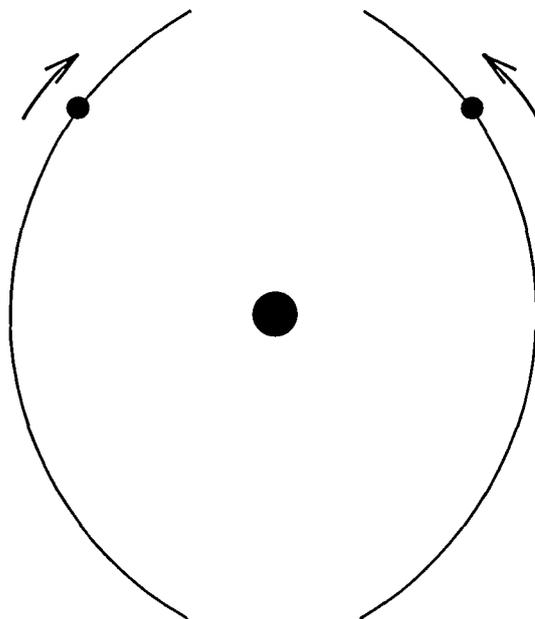


FIG. 5.5 - *Orbite de Langmuir. Les deux électrons sont à tout instant à égale distance du noyau. La trajectoire est donc un mouvement d'oscillation de part et d'autre de la position colinéaire. Cette orbite est stable vis-à-vis d'une perturbation des conditions initiales. Mais l'îlot de stabilité dans l'espace des phases est si petit que seuls des états au-delà du dixième seuil de simple ionisation pourraient être construits à partir de cette orbite.*

seuil de simple ionisation. Compte tenu des limites numériques et expérimentales actuelles, cette orbite n'a que peu d'intérêt au regard de la mécanique quantique. Ainsi, cette orbite n'apparaît pas non plus dans l'étude qui suit. La question de l'influence de cette orbite pour la mécanique quantique reste pour le moment sans réponse définitive.

5.3 "Scaled Spectroscopy"

5.3.1 Principe

Alors que toutes les études semi-classiques récentes de l'atome d'hélium se sont basées sur la mécanique classique pour retrouver les résultats quantiques, nous avons voulu procéder dans le sens inverse et retrouver les propriétés du système classique à partir de résultats quantiques exacts obtenus grâce aux programmes décrits au chapitre 3.

La méthode utilisée est appelée "scaled spectroscopy" et combine la formule de trace de Gutzwiller et la loi d'échelle du problème coulombien. Cette méthode a déjà montrée son efficacité dans beaucoup d'autres systèmes quantiques chaotiques (atome d'hydrogène en champ magnétique, billards...). Partant de la formule de trace de Gutzwiller, que l'on réécrit schématiquement sous la forme suivante :

$$(5.13) \quad n_{\text{osc}}(E) = \sum_{r,p} \mathcal{A}_{r,p} \exp \left[\frac{i}{\hbar} r S_p(E) \right] + \text{c.c.}$$

la loi d'échelle nous permet d'extraire la dépendance en énergie de l'action réduite (pour $E < 0$) :

$$(5.14) \quad S_p(E) = \frac{1}{\sqrt{-E}} S_p(-1) = \frac{1}{\sqrt{-E}} S_p$$

La formule de trace devient alors :

$$(5.15) \quad n_{\text{osc}}(E) = \sum_{r,p} \mathcal{A}_{r,p} \exp \left[\frac{i}{\hbar \sqrt{-E}} r S_p \right] + \text{c.c.}$$

Et ainsi, la transformée de Fourier de la densité d'état en fonction de la variable $1/\sqrt{-E}$ doit présenter des pics aux actions réduites des orbites périodiques et de leurs répétitions.

Ce type d'analyse est faite dans le preprint reproduit ci-après. Elle a concernée les états $^1S^e$ et $^1P^o$. On a pu clairement mettre en évidence dans les deux cas les orbites colinéaires, aussi bien du type eZe que Zee , tandis que les orbites de Wannier et de Langmuir sont absentes. La similitude des états $^1P^o$ avec $^1S^e$ est renforcée en montrant des fonctions d'onde des états P présentant les mêmes caractéristiques que celles des états S : localisation de certains états soit le long de l'orbite "frozen planet", soit le long d'une orbite "asymmetric stretch". Cette étude légitime donc les quantifications semi-classiques des états S faites à l'aide des seules orbites colinéaires et laissent envisager la même procédure pour les états P . Pour cela, il a d'abord fallu comprendre comment la formule de trace de Gutzwiller doit être modifiée pour tenir compte du moment angulaire quantique non-nul uniquement à partir des orbites de moment angulaire nul. Nous avons pu ainsi développer une nouvelle méthode qui a déjà permis de retrouver à tous les ordres en \hbar les propagateurs de l'oscillateur harmonique bidimensionnel et tridimensionnel. L'application au cas des états P de l'atome d'hélium pose néanmoins certaines difficultés supplémentaires qui doivent encore être résolues.

5.3.2 Reproduction de l'article "Scaled Spectroscopy
of $^1S^e$ and $^1P^o$ states".

Scaled Spectroscopy of $^1S^e$ and $^1P^o$ Highly Excited States of Helium

B. Grémaud^(a) and P. Gaspard

*Service de Chimie Physique and Center for Nonlinear Phenomena and Complex System,
Université Libre de Bruxelles, Campus Plaine, Code Postal 231, Blvd du Triomphe, B-1050
Brussels, Belgium.*

(July 28, 1997)

Abstract

In this paper, we examine the properties of the $^1S^e$ and $^1P^o$ states of helium, combining perimetric coordinates and complex rotation methods. We compute Fourier transforms of quantities of physical interest, among them the average of the operator $\cos\theta_{12}$, which measures the correlation between the two electrons. Graphs obtained for both $^1S^e$ and $^1P^o$ states show peaks at action of classical periodic orbits, either “frozen planet” orbit or asymmetric stretch orbits. This observation legitimates the semiclassical quantization of helium with those orbits only, not just for S states but also for P states, which is a new result. To emphasize the similarity between the S and P states we show wavefunctions of $^1P^o$ states, presenting the same structure as $^1S^e$ states, namely the “frozen planet” and asymmetric stretch configurations.

Typeset using REVTeX

I. INTRODUCTION

The helium atom is one of the prototypes of atomic systems showing chaotic behaviour at the classical level. Even if the non-integrability of the three-body problem has been known for a long time, major steps have been realized only during the last ten years, giving rise to a regain of activity in this field. From a theoretical point of view, two reasons have contributed to recent advances. One of the reasons has been the development of powerful methods for the numerical resolution of the quantum problem along with the advent of modern computers. The other reason has been the emergence of an understanding of the quantum mechanics of classically chaotic systems, especially, by the developments of new semiclassical methods, which link the two different worlds [27]. In addition, from the experimental point of view, the most recent technologies have enabled very high resolution spectroscopy of the helium atom, reaching energy domains where different Rydberg series strongly overlap giving rise to chaotic behaviour [31,32]. As a consequence of all these studies, the helium atom is now quite well understood both from the quantum and the semiclassical point of view.

Still, the knowledge on this subject is poor compared to that of other atomic systems, like the hydrogen atom in a magnetic field or in a microwave field. For example, there are no systematic studies of the classical phase space, only a few types of periodic orbits are known. Surprisingly, these orbits suffice for the semiclassically quantization of the helium atom or of the negative hydrogen ion with quite a good agreement with *ab initio* quantum calculations [40,41,23]. One purpose of this paper is the validation of these results, by proceeding the other way round : extracting the classical information from the quantum properties. Although, this kind of study has already been conducted for a long time on many other chaotic systems, it does not exist for the helium atom. There are many reasons to explain this lack, among them the fundamental one is probably the high complexity of the numerical resolution of the full quantum problem (all degrees of freedom and no approximations). The same is also true for the classical approach : a very large phase space (eight dimensional) and a dynamics which is never fully chaotic.

Through intensive numerics, we have been able to overcome these difficulties and to perform a semiclassical analysis of the helium spectrum, using the scaled Fourier transform method. Thus, we have been able to recover the actions of the collinear periodic orbits (both eZe and Zee configurations) from the $L = 0$ states. As the experimentally accessible states are $L = 1$ states, we applied the same method to them. Similar results have then been obtained, in agreement with the usual treatment of non-zero angular momentum states with $L = 0$ periodic orbits. The similarity between the $L = 0$ and $L = 1$ states is emphasized by plotting wavefunctions of $L = 1$ states, showing the same kind of structures, namely frozen-planet configuration or localization around the asymmetric stretch orbit.

The paper is organized as follows : In Sec. II we summarize the generalities about the quantum helium and its numerical resolution. In Sec. III, we describe the properties of the classical system. In Sec. IV we present the numerical scaled spectroscopy of $^1S^o$ and $^1P^o$ states, with wavefunctions of $^1P^o$ states. These results and the conclusions are discussed in Sec. V.

II. HELIUM: EXACT QUANTUM ANALYSIS

A. Generalities

The schematic structure based on the independent electrons picture is rather simple : the first electron gives rise to a Rydberg series (the He^+ levels) of simple ionization thresholds. The second electron creates further Rydberg series which converge to each of the simple ionization thresholds (see Fig. 1). The limit of the series of the simple ionization thresholds is the double ionization threshold. Above the first simple ionization threshold, all states are doubly excited states and because of the electron-electron interaction they become resonances : one electron can ionize as the other falls on a lower state. The first series remains discrete. The different series are labelled by the quantum number N , which is the principal quantum number of the He^+ hydrogenic levels.

After the first experimental observations of the doubly excited states, it has become clear that this picture was unable to give any sensible quantum numbers. Many different systems have been proposed to label the states. Here we only present the most frequently used, proposed by Herrick and Sinanoglu. Apart from the two obvious quantum number (L, M) associated with the total angular momentum and its projection along an arbitrary fixed axis, they introduced three other quantum numbers (N, K, T). N is the principal quantum number of the inner electron (the threshold label). T is the projection (actually, the absolute value) of the total angular momentum onto the inter-electronic axis. K is related to the projection of the difference of the two Runge-Lenz vectors on the inter-electronic axis. For very high excited states the quantum number K measures the angular correlation between the two electrons. Indeed, the expectation value of the operator $\cos \theta_{12}$ in the $|N, K, T\rangle$ states is $-K/N$ for N large. Finally, an additional quantum number is added to label the behaviour of the states under the exchange of the two electrons.

B. Perimetric coordinates

Different methods are used to solve numerically the non-relativistic three-body Coulomb problem. Among these, the most efficient one is probably the combination of perimetric coordinates and complex rotation. This method is exact without any approximation and takes into account all the degrees of freedom. A complete review of it will be given in [21]. Not only does it provide the energies and the widths of the resonances, but it also allows us to compute any quantities of physical interest like oscillator strengths, wavefunctions... A short compilation is noted as follows :

The non-relativistic Hamiltonian, with infinite nucleus mass can be written in atomic units ($\hbar = m_e = 4\pi\epsilon_0 = e^2 = 1$) as :

$$H = \frac{1}{2}(\mathbf{P}_1^2 + \mathbf{P}_2^2) - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{Z r_{12}} \quad (1)$$

where the scaling $r_i \rightarrow Zr_i$ has been carried out, so that for Z large, we are left with two independent hydrogen atoms perturbed by the term $1/(r_{12}Z)$. Because of this scaling,

the eigenenergies of the Hamiltonian (1) must be multiplied by the factor Z^2 to get the eigenenergies of the original system. For instance the ground state energy of helium ($Z = 2$) is -0.725931094 units in our energy scale (instead of -2.903724377 a.u.).

The rotational invariance of H is used to separate the angular dependency of the wavefunction from the relevant dynamical variables, namely the three inter-particle distances. For a given pair of good quantum numbers (L, M) (total angular momentum and its projection onto the z -axis of the fixed laboratory frame), the wavefunctions have the following expression :

$$\Psi_{LM} = \sum_{T=-L}^L \mathcal{D}_{MT}^{L*}(\psi, \theta, \phi) \Phi_T^{(LM)}(R, \rho, \zeta) \quad (2)$$

where (ψ, θ, ϕ) are Euler angles defined by the transformation of the original fixed frame to a molecular-like frame moving with the inter-electronic axis (see figure 2). The functions $\mathcal{D}_{MT}^{L*}(\psi, \theta, \phi)$ are the matrix elements of the rotation operator in the L representation. They are eigenfunctions of the operators $\{L^2, L_z, L'_z\}$ for the eigenvalues $\{L(L+1), M, T\}$, where L'_z is the projection of the angular momentum along the inter-electronic axis. The three remaining variables (R, ρ, ζ) are actually combinations of r_1, r_2 and r_{12} . All the information about the dynamics is thus contained in the various functions Φ_T , which are coupled by Coriolis-like terms. The Hamiltonian H is then prediagonalized and we are left with effective Hamiltonians H_J in which all the angular variables are stripped out. Eventually, these Hamiltonians become matrix Hamiltonians. Finally, the two discrete symmetries (parity and exchange of the two electrons) add relations between the functions Φ_T . For example, the S states have only one component $\Phi(= \Phi_0)$, which can be chosen symmetric ($^1S^e$ states) or antisymmetric ($^3S^e$ states). On the other hand, the P states are described by three components $\{\Phi_T\}_{T=0,\pm 1}$. The P states separate between odd and even states and finally, for odd states, the *a priori* three independent Φ_T 's reduce to only one component, but with no more symmetry with respect to the exchange of the two electrons.

Although the molecular-like coordinates (R, ρ, ζ) are useful to exploit the rotational in-

variance, they are not suitable for the numerical implementation. To overcome this difficulty, the well-known perimetric coordinates are introduced :

$$\begin{cases} x = r_1 + r_2 - r_{12} \\ y = r_1 - r_2 + r_{12} \\ z = -r_1 + r_2 + r_{12} \end{cases} \quad (3)$$

Their domains of variation range from 0 to $+\infty$ and are independent. (In contrast, we would have the condition $|r_1 - r_2| \leq r_{12} \leq r_1 + r_2$ between r_1 , r_2 and r_{12}).

The effective Hamiltonians are then expanded in the product of three "Sturmian" basis, one for each perimetric coordinates. The basis functions have the following expression :

$$\phi_n^{\alpha_u}(u) = \sqrt{\alpha_u} L_n(\alpha_u u) e^{-\frac{\alpha_u}{2} u} \quad (4)$$

where u is one of the perimetric coordinates (x, y, z), n a positive integer, α_u a real parameter (the scaling or dilatation parameter) and L_n the n^{th} Laguerre polynomial. These functions are associated with the representation of the group $SO(2, 1)$ formed by the following operators :

$$\begin{cases} S_3^{\alpha_u} = -\frac{1}{\alpha_u} \left[u \frac{\partial^2}{\partial u^2} + \frac{\partial}{\partial u} \right] + \alpha_u \frac{u}{4} \\ S_1^{\alpha_u} = \frac{1}{\alpha_u} \left[u \frac{\partial^2}{\partial u^2} + \frac{\partial}{\partial u} \right] + \alpha_u \frac{u}{4} \\ S_2^{\alpha_u} = i \left[u \frac{\partial}{\partial u} + \frac{1}{2} \right] \end{cases} \quad (5)$$

Thanks to their group properties, these operators have selection rules in the Sturmian basis and the few non-zero matrix elements are analytically known. As the effective Hamiltonians are polynomial functions of the nine operators S_i^u ($i = 1, 2, 3$ and $u = x, y, z$), they also have selection rules. For S (resp. P^o) states there are only 57 (resp. 215) non-zero matrix elements whose expressions are also given by polynomials. The representations of the H_J in the

Sturmian basis are then infinite sparse banded matrices, which can be efficiently diagonalized (after truncation) using the Lanczos algorithm. This iterative method is extremely efficient for computing few eigenvalues of a very large banded matrix (typically 100 for a 10000×10000 matrix with bandsize equal to 1000) in a very short time ($\simeq 10$ minutes CPU on a usual workstation).

C. Complex rotation

As stated in Section II A, above the first threshold of simple ionization, all the states are resonances. The complex rotation method is appropriate to compute directly the properties of these resonances (energy, width). Its properties rely on deep mathematical properties of the analytic continuation of the Green function in the complex plane [17,18]. A recent review of its application to atomic physics can be found in Ref. [19].

The method is included in our case by making the scaling parameters α_u complex, more precisely $\alpha_u \rightarrow \alpha_u e^{-i\theta}$, where θ is a real parameter (the rotation angle). The matrix representations of the Hamiltonians then become complex symmetric, but are no more Hermitian. The fundamental properties of the complex spectra are (see Fig. 3) :

- The bound states are still on the real axis.
- The continua are rotated by an angle 2θ on the lower-half complex plane, around their branching point.
- Each complex eigenvalue E_i gives the properties of one resonance, i.e. the energy is the real part of E_i , and the width is two times the negative of the imaginary part. The complex eigenvalues are independent of θ , provided that they are not covered by the continua.

Therefore, the rotated Green function $G(\theta)$ associated with $H(\theta)$ has no longer a branch cut along the real axis and thus directly gives the analytic continuation of the original Green

function in the complex lower half-plane. For a negative value of θ , one obtains the analytic continuation in the upper half-plane. Furthermore, the eigenbasis of $H(\theta)$ satisfies the two properties of closeness and orthogonality (for a non-Hermitian scalar product), and is thus used to express all the physical quantities originally written in the eigenbasis of H . For example, the one-photon photoionization cross-section from the ground state is given by :

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \text{Im} \sum_i \frac{\langle \overline{E_{i\theta}} | R(\theta) T | g \rangle^2}{E_{i\theta} - E_g - \hbar\omega} \quad (6)$$

where $\hbar\omega$ is the photon energy, E_g is the ground state energy and T is the dipole operator. The main difference between the usual expression ($\frac{4\pi\omega}{c} | \langle E | T | g \rangle |^2$) and formula (6) is the contribution of all eigenstates $|E_{i\theta}\rangle$ of $H(\theta)$ rather than only the continuum state $|E\rangle$ of H . There are other little differences due to the non-Hermiticity of $H(\theta)$: for instance the complex conjugate of $\langle E_{i\theta} |$, $\langle \overline{E_{i\theta}} |$ and the square of the matrix element (not the modulus square) enter the formula (6). Also, the presence of the operator $R(\theta)$ is necessary to backward-rotate $\langle \overline{E_{i\theta}} |$ onto the real axis. A consequence is that for an uncovered resonance, the matrix element $\langle \overline{E_{i\theta}} | R(\theta) T | g \rangle$ is independent of θ , enlightening the underlying analytic properties of the Green function. On the contrary, the matrix element $\langle \overline{E_{i\theta}} | T | g \rangle$ is θ -dependent and has thus no clear physical meaning, although some interpretations have recently been extracted [20]. In principle, for a given energy E , only the total sum has a physical meaning, but for a well-isolated resonance $E_{i\theta}$ (whose width is much smaller than the distance in energy to the other ones) and for $E \simeq \text{Re}(E_{i\theta})$, the main contribution comes from this resonance only with a Fano profile shape, whose q -parameter is given by :

$$q = - \frac{\text{Re} \langle \overline{E_{i\theta}} | R(\theta) T | g \rangle}{\text{Im} \langle \overline{E_{i\theta}} | R(\theta) T | g \rangle} \quad (7)$$

Finally, in the general case, thanks to the energy denominators, only the resonances with energies close to the energy $E = E_g + \hbar\omega$ will contribute to the sum, which allows a numerical efficiency.

The complex rotation method can also be used to compute the probability density of a continuum state of energy E , through the following formula :

$$|\Psi_E(\mathbf{r})|^2 = \langle \mathbf{r} | E \rangle^2 = \frac{1}{\pi} \sum_i \frac{\langle \mathbf{r} | R(-\theta) | E_{i\theta} \rangle^2}{E_{i\theta} - E} \quad (8)$$

Again, for a well-isolated resonance, the main contribution of the preceding sum [at the energy $E = \text{Re}(E_{i\theta})$] comes from this resonance, more precisely :

$$|\Psi_{E \sim E_{i\theta}}(\mathbf{r})|^2 \sim \frac{1}{\pi |\text{Im}(E_{i\theta})|} \text{Re}[\langle \mathbf{r} | R(-\theta) | E_{i\theta} \rangle^2] \quad (9)$$

which may thus be interpreted as the probability density of one resonance. Again, the backward rotation is essential to obtain sensible results and to provide physical interpretation.

III. HELIUM: SEMI-CLASSICAL ANALYSIS

A. Periodic orbits

The main difficulty of the classical dynamics of the helium atom is the dimension of the phase space. Even for $L = 0$ trajectories, the number of degrees of freedom is three, so that usual techniques like Poincaré surfaces of section are of no help. For non-zero angular momentum, there is another degree of freedom, which further increases the complexity. A systematic study of the classical dynamics is still needed. Another singularity is that the motion is never bounded, even for negative energies. Thus classically, one electron can ionize at any energy, in contrast to the quantum problem for which exact bound states do exist. All this explains why so few periodic orbits are known.

Two classes of periodic orbits have already been widely explored : the collinear orbits and orbits on the Wannier ridge [25,26,41]. The latter is of relatively little interest with respect to the quantum problem (at least for $N \leq 10$, see Ref. [41]). On the contrary, the first class has been extensively used for the semiclassical quantization. For these orbits, the

two electrons and the nucleus stay on the same axis at all times. They are of two types according to whether the electrons are on the same side of the nucleus or on opposite sides.

When the electrons are on opposite sides, the classical orbits are asymmetric stretches made of successive rebounds of one or the other electron on the nucleus. This simple scheme is used to encode the periodic orbits and, thus, to semiclassically quantize the helium atom through cycle-expansion techniques [40]. These orbits are unstable with respect to collinear perturbation and stable for perturbation in the other directions.

When the electrons are on the same side of the nucleus, there exists one periodic orbit, the now well-known frozen-planet configuration, which is surprisingly stable with respect to perturbations in any directions. The motion of the two electrons is extremely different from the asymmetric stretches : the outer electron is dynamically frozen at a large distance from the nucleus, while the inner electron oscillates in the electric field produced by the outer one. The torus quantization of this orbit has been fruitful to explain the long-lived resonances of the helium atom [40].

In Table I, we give the reduced actions ($S_p/2\pi$) and others properties of the various periodic orbits.

B. Scaling law and Fourier transform

The connection between the quantum and the classical worlds is made, in the case of a classically chaotic systems, by the Gutzwiller trace formula, which expresses the oscillating part of the density of states as an (infinite) sum over all unstable periodic orbits and their repetitions involving classical quantities only [27]. This formula is a particular case of the following more general expression :

$$\mathrm{tr} \frac{\hat{A}}{E - \hat{H}} \Big|_{\mathrm{osc}} = \frac{1}{i\hbar} \sum_{p,r} \left(\oint_p A_W dt \right) \frac{\exp \left[\frac{i}{\hbar} r S_p(E) - i \frac{\pi}{2} r \mu_p \right]}{|\det(m_p^r - \mathbb{1})|^{1/2}} \quad (10)$$

where \hat{A} is an arbitrary operator ($\cos \theta_{12}$ in our case) and A_W is its Weyl-Wigner represen-

tation. $S_p(E)$ is the reduced action of the periodic orbit p at the energy E , μ_p is its Maslov index, and m_p is the monodromy matrix associated with this orbit. For $\hat{A} = \mathbb{1}$, we recover the usual oscillatory part of the density of states.

The scaling law of the Coulombian dynamics gives directly the dependence of the reduced action with respect to the energy. For $E < 0$ we have :

$$S_p(E) = \frac{1}{\sqrt{-E}} S_p(-1) = \frac{1}{\sqrt{-E}} S_p \quad (11)$$

Thus, any periodic orbit at a negative energy E is mapped onto the same orbit at energy equal to -1 . The right-hand member of equation (10) becomes :

$$\frac{1}{(-E)^{3/2}} \sum_{r,p} \mathcal{A}(r,p) \exp \left[\frac{i}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{-E}} r S_p(-1) \right] \quad (12)$$

In the preceding expression, \mathcal{A} denotes an amplitude factor independent of the energy. We also recover the result that the semiclassical limit is reached when E goes to zero, i.e., for very highly excited states.

Furthermore, by taking the Fourier transform of $\text{tr} \frac{\hat{A}}{E-H}$, with respect to the variable $1/\sqrt{-E}$, we should obtain peaks at the scaled reduced actions S_p of the periodic orbits and their repetitions : This method is called the scaled spectroscopy and has already shown its power in many other chaotic systems.

IV. NUMERICAL RESULTS

A. Numerical implementation

For numerical purpose, we have to truncate the Sturmian basis. Since a basis vector is labelled with the three quantum number (n_x, n_y, n_z) , we truncate the basis with $n_x + n_y + n_z \leq N_{\text{max}}$. We also work with $\alpha = 2\beta = 2\gamma$ where $\alpha = \alpha_x$, $\beta = \alpha_y$, and $\gamma = \alpha_z$ are the three dilatation parameters of the basis functions (4). This choice gives a good asymptotic

behaviour of the wavefunction for large values of both r_1 and r_2 . This choice also introduces additional selection rules, which therefore increase the sparseness of the matrices. For the $^1S^e$ states, we can also symmetrize the basis and consider $|n_x, n_y, n_z\rangle + |n_x, n_z, n_y\rangle$. We have considered truncations up to $N_{max} = 58$, which gives a basis size equal to 18445 and a bandsize equal to 932. On a CRAY J90, the codes typically take 1000 seconds to run. For the $^1P^o$ states, we have also carried out the numerical calculation up to $N_{max} = 58$ where the basis size is equal to 35990 and the bandsize is equal to 3056. Here, the codes take 2000 seconds of CPU time to run on a CRAY C98. The convergence of the results have been checked with systematic variation of the basis size, of the complex-rotation angle θ , and of the dilatation parameter $|\alpha_u|$.

B. Photoionization cross-section

For the comparison with the experiments, the photoionization cross-section from the ground state is a suitable quantity for many different reasons. The first one is the existence of high quality experimental results [31,32], especially in the region where series strongly overlap. Furthermore, at the experimental resolution, neither the QED nor relativistic effects are resolved, so that no correction needs to be added to our results, in the present stage of experimental accuracy. Finally, because the cross-section involves the computation of the (complex) oscillator strengths, it will test not only the good convergence of the complex eigenenergies, but also of the good implementation of the backward rotation and the overlaps between eigenvectors computed at different scaling parameters, which is far from obvious [21]. Especially, the Fano q -parameter values are strongly dependent on the backward rotation.

Our results are based on the infinite nucleus-mass Hamiltonian. The corrections are taken into account by using the effective double ionization threshold value and the Rydberg constant value given in Ref. [32]. Furthermore, we have convoluted our "infinite precision" cross-section with a Lorentzian of width equal to the experimental resolution. Fig. 4 gives our

numerical cross-section below the $N = 5$ threshold where oscillations due to the interference with the lowest members of the $N = 6$ series appears. The agreement with the figure of Ref. [31] is very good. We emphasize that there are no adjustable parameters. To make a better comparison, we give in Table II all the characteristic quantities (energy, reduced linewidth, reduced probability transition, Fano q -parameter, value of the inter-electronic angle) we have calculated in this energy range for the two principal series $5, 3_n$ and $5, 1_n$. Even if still valid, Herrick's classification starts to partially break up, as one can see in Fig. 5, where $-(\cos \theta_{12})N$ is plotted versus the effective quantum number n_{eff} . This kind of plot has already been observed and analysed in Ref. [43]. Thus, the conclusion of Ref. [43] extends to the $^1P^o$ states, which is of great interest since the $^1P^o$ states are accessible in the current experiments. A more complete description of the photoionization cross-section will be given in Ref. [33].

C. Scaled spectroscopy

As explained in the Introduction, one of our goals is to retrieve the classical quantities from the quantum ones. Thus, we have applied the scaled Fourier transform (SFT) techniques to the trace of the Green function (i.e. the density of states) and also to the trace of the operator $G(E) \times \cos \theta_{12}$, which characterizes the electron-electron correlations. Furthermore, since the function $\theta \rightarrow \cos \theta$ has zero derivative for $\theta = 0$ or $\theta = \pi$, it enhances the weight of the collinear orbits. The SFT is convoluted with a Welch window in order to lower the effects of the finite size of our spectrum.

Fig. 6 depicts the different results obtained for the $^1S^e$ and $^1P^o$ states. At the top, the SFT of the density only is shown, the $^1S^e$ case being on the right-hand side. The vertical lines indicate the scaled classical action of the frozen-planet periodic orbit (Zee configuration) and their repetitions. For both the $^1S^e$ states and the $^1P^o$ states, the SFT clearly has peaks at those classical actions. The fact that the Zee orbit is the only one visible is probably related to its stability in all directions. At the bottom of Fig. 6, we

plotted the SFT of $G(E) \times \cos \theta_{12}$. The peaks at the Zee orbit have been lowered and some have disappeared. For the ${}^1S^e$ states, we see new dominant peaks at the classical actions of the three first asymmetric stretch orbits (eZe configuration). For the ${}^1P^o$ states, we also see new dominant peaks we can associate with the eZe asymmetric stretch orbits. However, the agreement is not so good because the peaks are slightly shifted although the eZe orbits are still emerging from the quantum data. In all these plots, the shifts tends to decrease, when increasing the number of eigenvalues used to compute the traces.

Finally, we point out that neither the Wannier orbit nor the Langmuir orbit have appeared in our scaled spectroscopy. According to reference [41], the later orbit should contribute only for states above the $N = 10$ threshold, which would explain that it is not observed in our study. The fact that we find peaks only at the collinear orbits can provide an explanation for the efficiency of the previous semiclassical quantizations [35,37,40], which are thus legitimized by our scaled spectroscopy analysis. Furthermore, our results support the hypothesis that the semiclassical quantization of the ${}^1P^o$ states can in principle be achieved with these collinear orbits only. Accordingly, the non-zero angular momentum states could be semiclassically quantized starting from these $L = 0$ orbits.

D. Wavefunctions

The similarity between the ${}^1P^o$ and the ${}^1S^e$ states can be displayed by looking at the wavefunctions. For the ${}^1S^e$ states, there are only three internal degrees of freedom, namely the three interparticle distances and there is no angular dependency. This is no longer the case for the ${}^1P^o$ states, in which the angular part is not constant (but given by the three rotation matrix elements \mathcal{D}_{0T}^{l*}). To allow pertinent comparison, we then trace the wavefunctions over the angular variables and study the dependencies with respect to the three remaining degrees of freedom.

Since our scaled spectroscopy has shown the important role of collinear configurations, we consider for our comparison the resonances satisfying the two criterions : (1) the value

of $\cos \theta_{12}$ has to be close to 1 or -1 ; (2) the width is small compared to the distances to the neighbouring states. This last condition allows us to give a sense to the corresponding wavefunction because the resonance is long-lived and isolated. Selecting wavefunctions according to the two above criteria, we find that the resonances separate rather clearly into the two classes already observed for the $^1S^e$ states, namely the frozen-planet configuration for which the two electrons are on the same side of the nucleus and the asymmetric stretch configuration for which the two electrons are localized on the opposite sides.

Fig. 7 depicts the lowest frozen-planet state in the series $N = 7$. Its energy is -0.0113416 atomic units (77.77 eV above the helium ground state), its width is 1.38×10^{-6} (0.15 meV). The real part of the value of $\cos \theta_{12}$ is 0.73 , the imaginary part being hundred times smaller. The figure shows the conditional density probability of the inner electron with respect to the fixed axis \mathbf{R} between the nucleus and the outer electron. The distance \mathbf{R} is given by the classical expectation value of the outer electron along the classical periodic orbit. Following the notation of Ref. [42], this state is $(n, k, l) = (6, 0, 0)$. These integers are the semiclassical quantum numbers in the EBK quantization of the tori surrounding the periodic orbit. n gives the number of nodes along the orbit, while k and l are related the stable motion perpendicular to the orbit. More precisely, k is the quantum number associated with the bending degree of freedom and l is associated with the stability of the orbit with respect to perturbation preserving the collinearity. In this figure, we see clearly the localization of the inner electron on the same side of the nucleus. This figure compares very well with the corresponding figures of Ref. [42].

Furthermore, Fig. 8 depicts a state in the $N = 7$ series ($E = -0.011564$ in atomic units or 77.75 eV above the helium ground state) with a very small width ($\Gamma = 8.60 \times 10^{-9}$ a.u. or 0.936 μeV). But, the value of $\cos \theta_{12}$ is in this case equal to -0.842 . The electrons are essentially on the opposite side of the nucleus. Thus, we have plotted the wavefunction in the (r_1, r_2) plane for fixed inter-electronic angle $\theta_{12} = \pi$. The maximum of probability is clearly localized around the $-$ asymmetric stretch orbit, shown on the top of the figure. Again this figure is comparable to those obtained for S states, for example in Ref. [37].

V. CONCLUSIONS

In this paper, we carried out an *ab initio* study of the $^1S^e$ and $^1P^o$ states of helium, for which we have systematically calculated and characterized the main resonances and associated wavefunctions. Moreover, we have performed a semiclassical analysis by a numerical scaled spectroscopy, which reveals the main periodic orbits emerging out of the wave dynamics. In order to probe the correlation between the two electrons, we have studied, not only the mean level density and the photoionization cross-section, but also the mean values of $\cos\theta_{12}$ where θ_{12} is the angle between the positions of both electrons with respect to the nucleus. The scaled spectroscopy based on this quantity provides evidence for the collinear periodic orbits of both the eZe and the Zee configurations.

Although the families of the $^1S^e$ and $^1P^o$ states are ruled by different sets of partial differential equations derived from the Schrödinger equation, the present study reveals a strong similarity between these families, which can be explained by the difference of only one quantum of angular momentum between them whereas they are highly excited in energy. In particular, periodic orbits emerge at comparable values of the scaled reduced actions S_p for both families. This result is of great importance because it shows that both families have similar semiclassical properties and that their semiclassical quantization can in principle be carried out with collinear orbits of the same kind. This conclusion is further supported by the comparison between the resonant wavefunctions of the both families of states.

Moreover the calculated photoionization cross-section for the $^1P^o$ states is in very good agreement with the recent experimental observations of Refs. [32]. The observed overlap of the $N = 5$ series with states of the $N = 6$ series is a quantum signature of the transition to a classically chaotic regime, which is at the origin of a partial breakdown of Herrick's classification scheme based on an integrable model. When the overlapping of the Rydberg series becomes important, Wigner repulsions between the states are known to induce irregularities in the resonance spectrum. In this regard, the emerging periodic orbits revealed by the scaled spectroscopy provide a complementary method to disclose ordered structures in

highly congested spectra like those of doubly-excited helium.

Acknowledgements

It is our pleasure to thank Prof. G. Nicolis for support of this research. P. G. is financially supported by the National Fund for Scientific Research (F.N.R.S. Belgium). During this research, B. G. has been financially supported by a fellowship of the European Commission under contract No. ERBCHBICT941418. Part of this research has also been supported by the ARC project "Quantum Keys for Reactivity" of the "Communauté française de Belgique" and by the project "Chaos and quantum mechanics in mesoscopic systems" of the "Banque Nationale de Belgique".

REFERENCES

- ^(a) Present Address : Laboratoire Kastler Brossel
Université Pierre et Marie Curie Tour 12 Etage 1
4, place Jussieu
F-75252 Paris cedex 05
- [1] Madden R.P. and Codling K. *Phys. Rev. Lett.* **10** 516 (1963)
- [2] Sinanoglu O. Herrick D. R. *J. Chem. Phys.* **62** 886 (1973)
- [3] Herrick D.R. *Phys. Rev. A* **12** 413 (1975)
- [4] Herrick D.R. and Sinanoglu O. *Phys. Rev. A* **11** 97 (1975)
- [5] Herrick D.R. *Phys. Rev. A* **17** 1 (1978)
- [6] Herrick D.R. and Poliak R.D. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **13** 4533 (1980)
- [7] Herrick D.R. *Adv. Chem. Phys.* **52** 1 (1983)
- [8] Feagin J.M. and Briggs J.S. *Phys. Rev. Lett.* **57** 984 (1986)
- [9] Feagin J.M. and Briggs J.S. *Phys. Rev. A* **37** 4599 (1988)
- [10] Rost J.M. and Briggs J.S. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **21** L233 (1988)
- [11] Kellman M.E. *Phys. Rev. Lett.* **73** 2543 (1994)
- [12] Müller J., Yang X., and Burgdörfer J., *Phys. Rev. A* **49** 2470 (1994)
- [13] Ho Y.K., *Phys. Rev. A*, **34** 4402 (1986)
- [14] Watanabe S. and Lin C.D. *Phys. Rev. A* **34** 823 (1986)
- [15] Ho Y.K., *Phys. Rev. A*, **48** 3598 (1993)
- [16] Dmitrieva I.K. and Plindov G.I. *J. Physique* **47** 1493 (1986)
- [17] Ho Y.K., *Phys. Rep.* **99** 1-68 (1983)

-
- [18] Balslev E. and Combes J.M., *Commun. Math. Phys.* **22** 280 (1971)
- [19] Buchleitner A., Grémaud B. and Delande D., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27** 2663 (1994)
- [20] Bürgers A. and Rost J.M., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29** 3825 (1996)
- [21] B. Grémaud and D. Delande (to be published)
- [22] Tanner G. and Wintgen D. *Phys. Rev. Lett.* **75** 2928 (1995)
- [23] Gaspard P. and Rice S.A. *Phys. Rev. A* **93** 54 (1993)
- [24] Ostrovsky V.N. and Prudov N.V. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **26** L263 (1993)
- [25] Richter K. and Wintgen D. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23** L197 (1990)
- [26] Richter K., Tanner G. and Wintgen D. *Phys. Rev. A* **48** 4182 (1993)
- [27] Gutzwiller M.C. Springer-Verlag (1990)
- [28] Gaspard P., Alonso D., and Burghardt I. *Adv. Chem. Phys.* **XC** 105 (1995)
- [29] Domke M. *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **66** 1306 (1991)
- [30] Domke M., Remmers G., and Kaindl G. *Phys. Rev. Lett.* **69** 1171 (1992)
- [31] M. Domke, K. Schulz, G. Remmers, G. Kaindl, and D. Wintgen, *Phys. Rev. A*, **53**, 1424 (1996)
- [32] K. Schultz, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **77** 3086 (1996)
- [33] B. Grémaud and D. Delande (to be published)
- [34] Blümel R. and Reinhard W.P. *Direction in Chaos* **4** (1991)
- [35] K. Richter and D. Wintgen, *J. Phys. B* **23**, L197 (1990)
- [36] Richter K. and Wintgen D., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24** L565 (1991)

-
- [37] G.S. Ezra, K. Richter, G. Tanner and D. Wintgen, *J. Phys. B* **24**, L413 (1991)
- [38] Rost J.M., *et al.* *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24** 2455 (1991)
- [39] Rost J.M. and Briggs J.S. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24** 4293 (1991)
- [40] D. Wintgen, K. Richter, and G. Tanner, *Chaos* **2**, 19 (1992)
- [41] J. Müller, J. Burgdörfer, and D. Noid, *Phys. Rev. A* **45**, 1471 (1992)
- [42] K. Richter, J.S. Briggs, D. Wintgen and E.A. Solov'ev, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25** 3929 (1992)
- [43] Bürgers A., Wintgen D., and Rost J.M. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28** 3163 (1995)

FIGURES

FIG. 1. Spectrum of the helium atom ($^1P^o$ states) as it is obtained from numerical diagonalization. Energies are given in electron-Volt above the ground state. Only the resonances are shown ($8 \geq N \geq 2$). It is made of Rydberg series converging to simple ionization thresholds (\blacktriangle and \blacktriangledown), which are part of the Rydberg series of the He^+ levels converging towards the double ionization limit ($E = 79.003$ eV). (Because of the numerical precision, the calculated Rydberg series are truncated, so that they appear to converge to effective thresholds lower in energy). Above the $N = 3$ threshold, the series overlap.

FIG. 2. Definition of the molecular-like system of coordinates. \mathbf{R} is the inter-electronic vector and \mathbf{r} is the vector from the origin to the centre of mass of the two electrons. \mathbf{R} is defined by the usual spherical coordinate (R, θ, Ψ) and (ρ, ζ, ϕ) are the cylindrical coordinates of \mathbf{r} relatively to the body-fixed axis z' defined by \mathbf{R} .

FIG. 3. Complex spectrum of $^1P^o$ states of the helium atom showing the $N = 2$ and $N = 3$ Rydberg series. This spectrum is obtained by numerical diagonalization of the complex Hamiltonian $H(\theta)$ for $\theta = 0.16$. Due to the matrix truncation, the rotated continua are discretized.

FIG. 4. Theoretical photoionization cross-section below the $N = 5$ threshold, convoluted at the experimental resolution of reference [31]. The oscillation due to overlap with the $6, 4_6$ member from the upper series are very well reproduced.

FIG. 5. Partial breakdown of Herrick's classification. The expectation value of $-\cos\theta_{12}$ times N is plotted versus the effective quantum number n_{eff} . Although series with high K number are well separated, the others are mixing, especially in the energy range where interaction with the $6, 4_6$ state occurs.

FIG. 6. Scaled spectroscopy of $^1S^e$ states (on the right) and $^1P^o$ states (on the left). The upper plots (a) depict the SFT of the Green function $G(E)$. The vertical lines give the values of reduced action of the frozen-planet orbit (Zee configuration) and its repetitions. Both SFTs have peaks at those actions. The lower plots (b) depict the SFT of the operator $\cos\theta_{12}G(E)$. The weight of the Zee orbits has been lowered, while peaks appear at the reduced actions of three first asymmetric stretch orbits (eZe configuration) and their repetitions (given by the solid vertical lines, the dotted vertical lines give the repetitions of the action of the Zee orbit).

FIG. 7. Conditional probability density for the inner electron with respect to the fixed axis between the nucleus and the outer electron. The outer electron is at a distance of 260 atomic units, the classical expectation value for the outer electron along the classical Zee periodic orbit. This resonance belongs to the $N = 7$ series of $^1P^o$ states. Its energy is -0.0113416 atomic units (77.77 eV above the helium ground state) and its width is 1.38×10^{-6} (0.15 meV). The expectation value of $\cos\theta_{12}$ is 0.73. The inner electron is clearly localized between the nucleus (0,0) and the outer electron (260,0) and the wavefunction looks very much like a hydrogenic Stark state, emphasizing the classical interpretation of a inner electron oscillating in the electric field created by the outer one.

FIG. 8. On the bottom : probability density for the two electrons at fixed inter-electronic angle $\theta_{12} = \pi$. This resonance is taken from the $N = 7$ series of $^1P^o$ states. Its energy is -0.011564 in atomic units (77.75 eV above the helium ground state) and its width is 8.60×10^{-9} a.u. (0.936 μ eV), which is very small compare to other states in the same energy domain. The expectation value of $\cos\theta_{12}$ is -0.842 . It is strongly localized around the $-$ asymmetric stretch orbit (shown on the top of the figure), which is probably the reason of a so long lifetime.

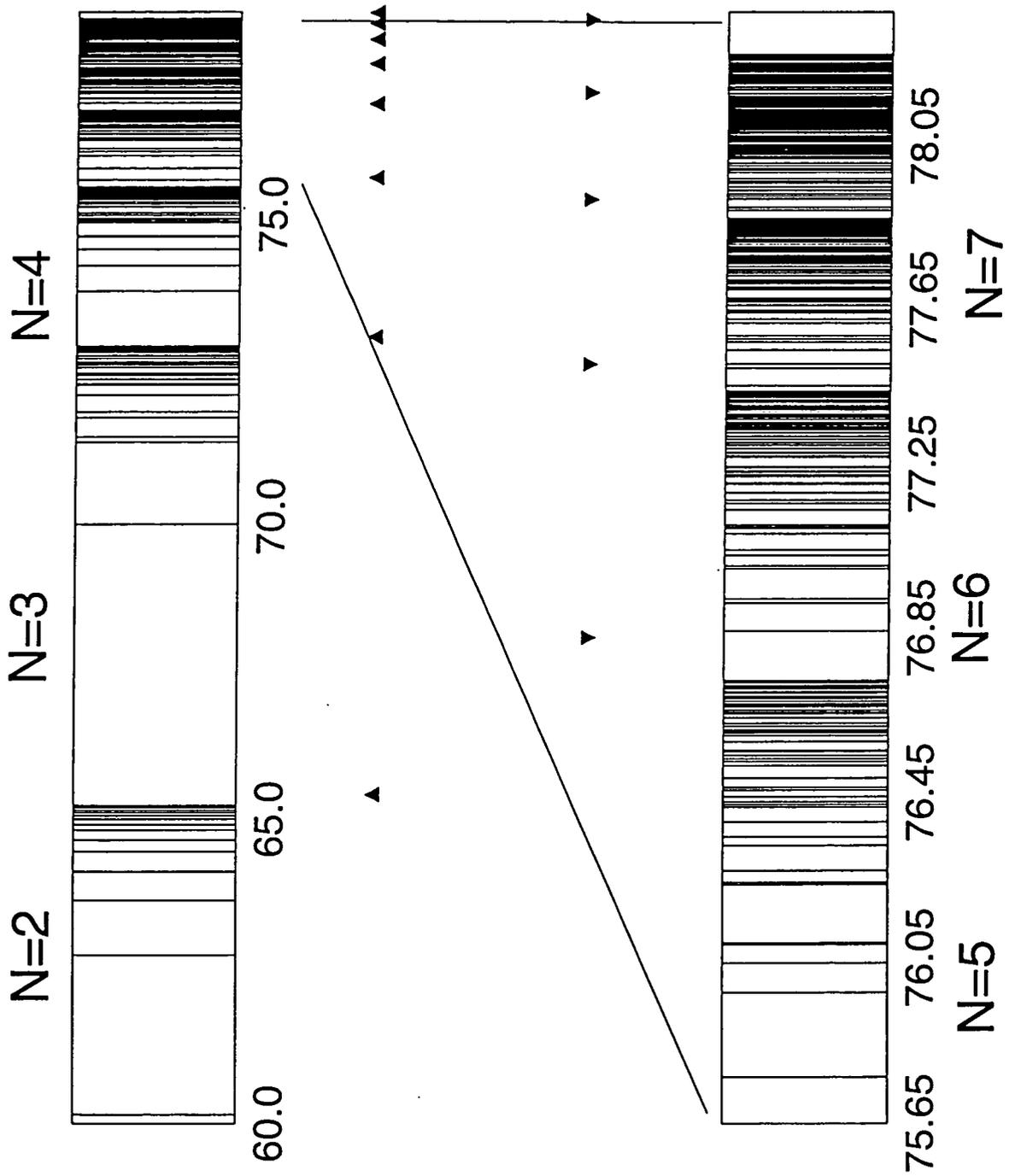
TABLES

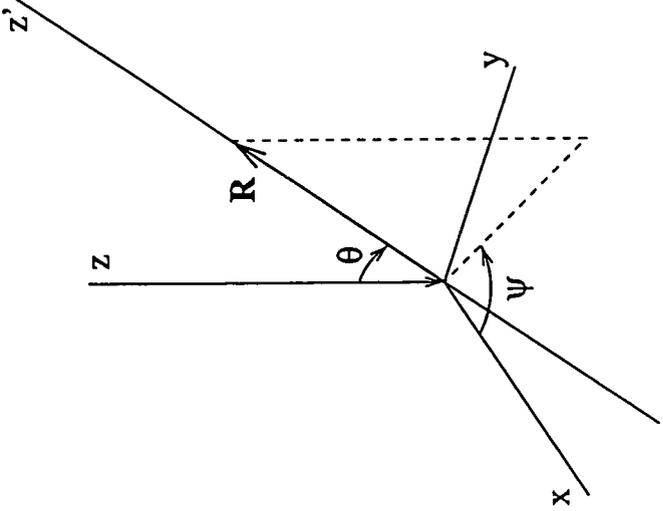
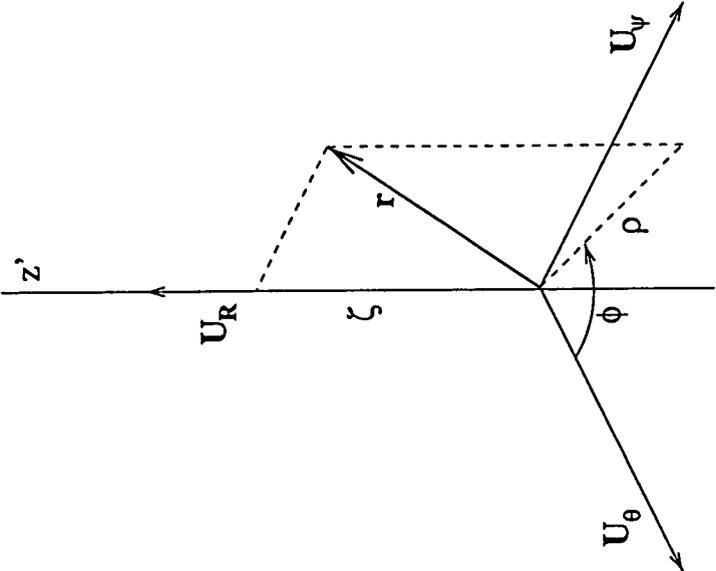
TABLE I. Reduced actions $S_p(E = -1)/2\pi$ of several periodic orbits of helium. Stability is with respect to displacement conserving collinearity. F.P. stands for frozen-planet and A.S. for asymmetric stretch.

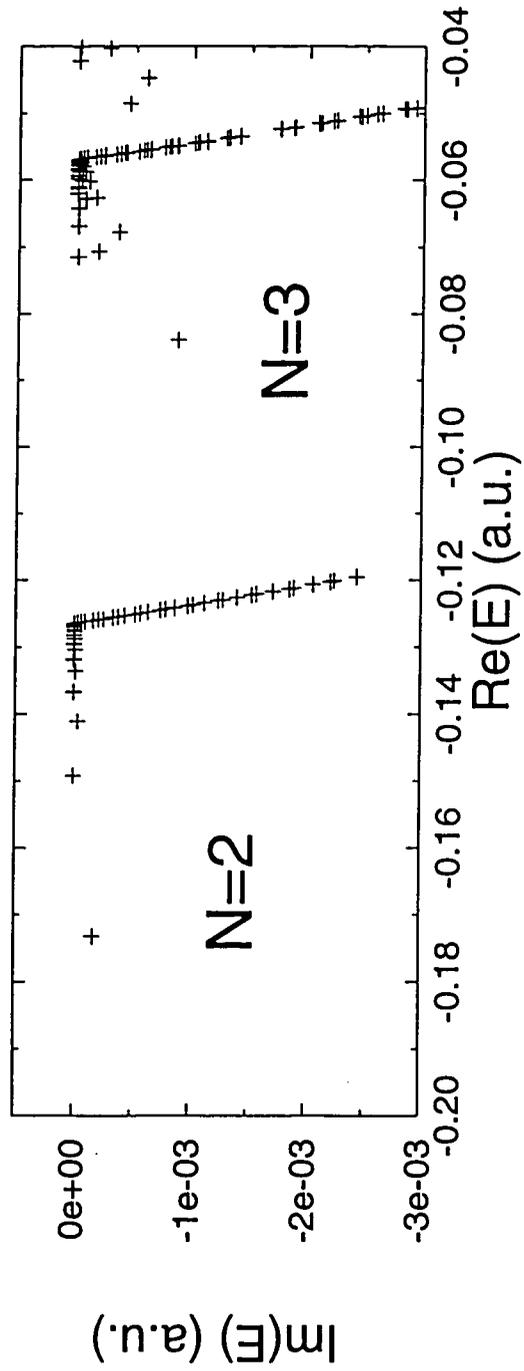
name	reduced action $S_p/2\pi$	Stability
F.P.	0.7458	stable
Langmuir	0.6761	stable
Wannier	1.7500	inf. unstable
A.S.	0.9145	unstable
A.S.	1.8091	unstable
A.S.	2.6631	unstable
A.S.	2.6951	unstable

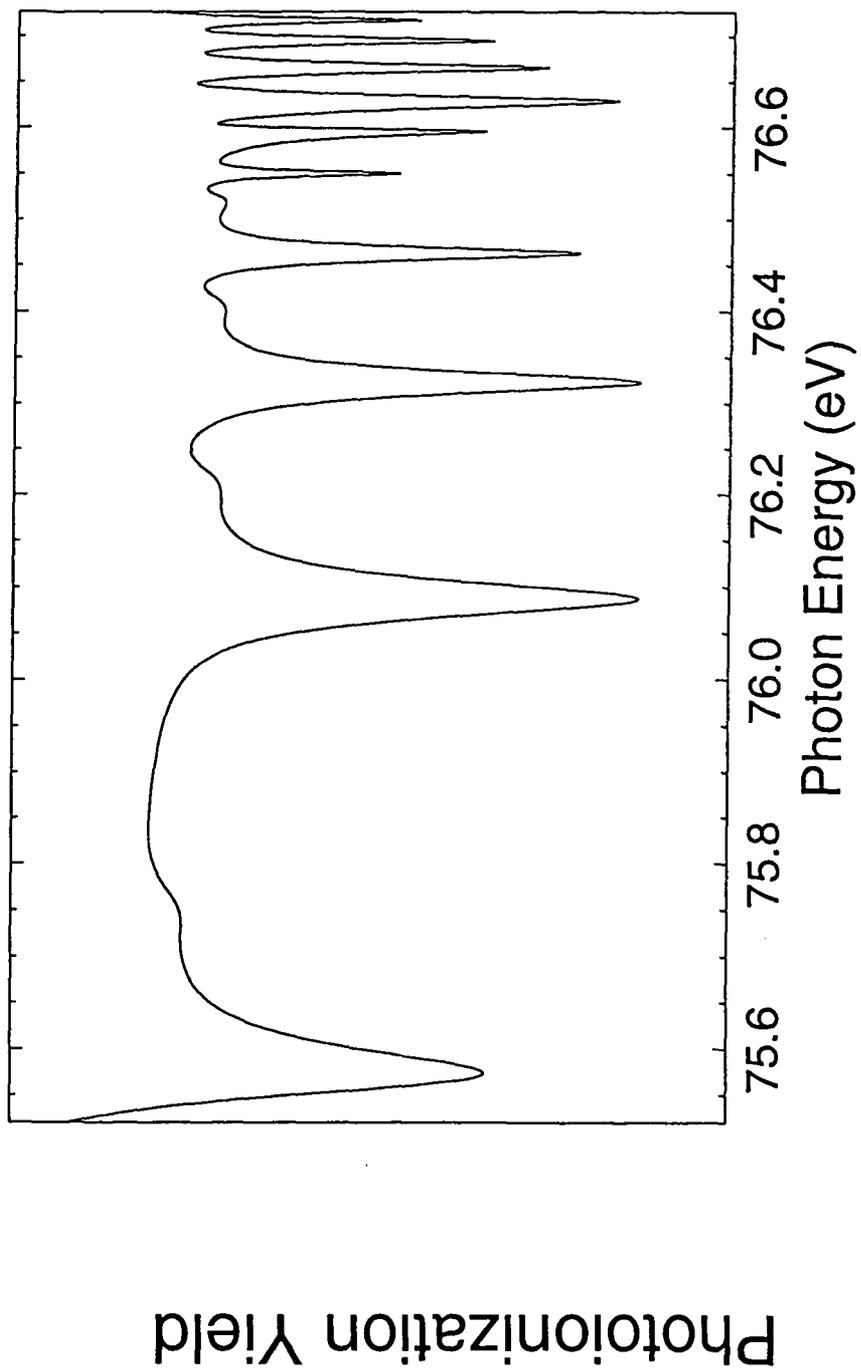
TABLE II. Theoretical values of resonances energies E , linewidths Γ , reduced linewidths Γ^* , reduced probabilities of transition P^* and Fano q -parameters for the two principal series below the $N = 5$ threshold ($5, 3_n$ and $5, 1_n$). Γ and Γ^* are in meV. The reduced probabilities values are given in percentage relatively to the $2, 0_n$ series. There are sensible changes of the properties for the states with greater energy than 76.5915 eV, the energy of the interfering state $6, 4_6$.

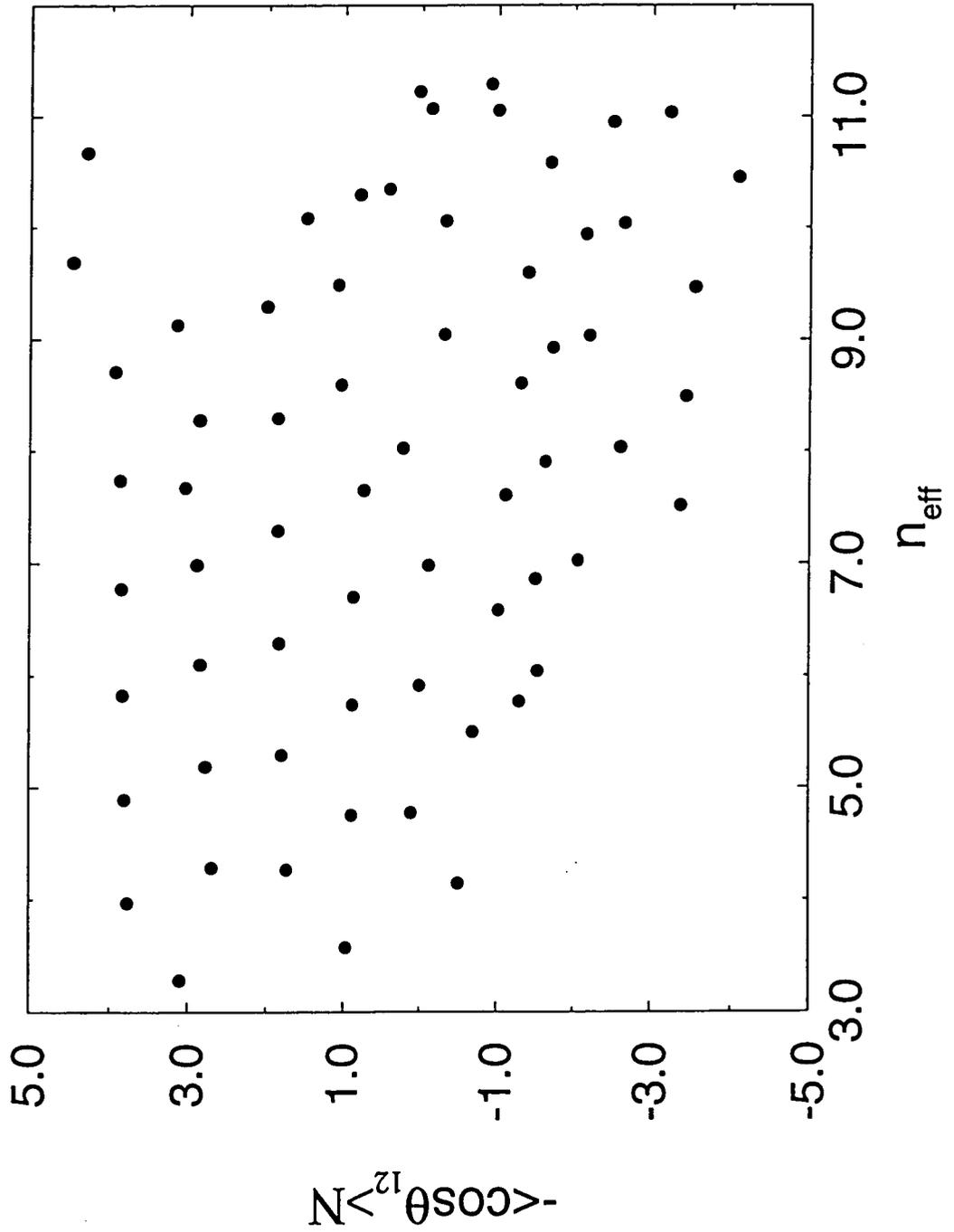
n	$E - E_g$ (eV)	Γ	Γ^*	P^*	q
$5, 3_n$					
5	75.5639	59.09	2090	1.767	-0.225
6	76.0840	42.49	3332	3.427	-0.022
7	76.3199	25.16	3501	3.747	-0.006
8	76.4605	12.41	2813	2.987	0.006
9	76.5479	3.02	1031	1.005	0.066
10	76.5953	3.51	1588	1.043	0.537
11	76.6278	11.89	6738	8.167	0.190
12	76.6633	7.88	5998	7.596	0.046
13	76.6926	4.97	5097	6.542	0.012
14	76.7151	3.28	4438	5.870	0.024
$5, 1_n$					
5	75.7590	88.82	4041	0.176	0.437
6	76.2237	57.25	6140	0.170	0.706
7	76.4131	38.10	7196	0.222	0.702
8	76.5234	22.48	6762	0.286	0.629
9	76.5941	11.16	5000	0.707	0.023
10	76.6422	4.35	2762	0.002	0.990
11	76.6754	0.64	550	0.006	0.737
12	76.6980	0.41	447	0.002	-1.880

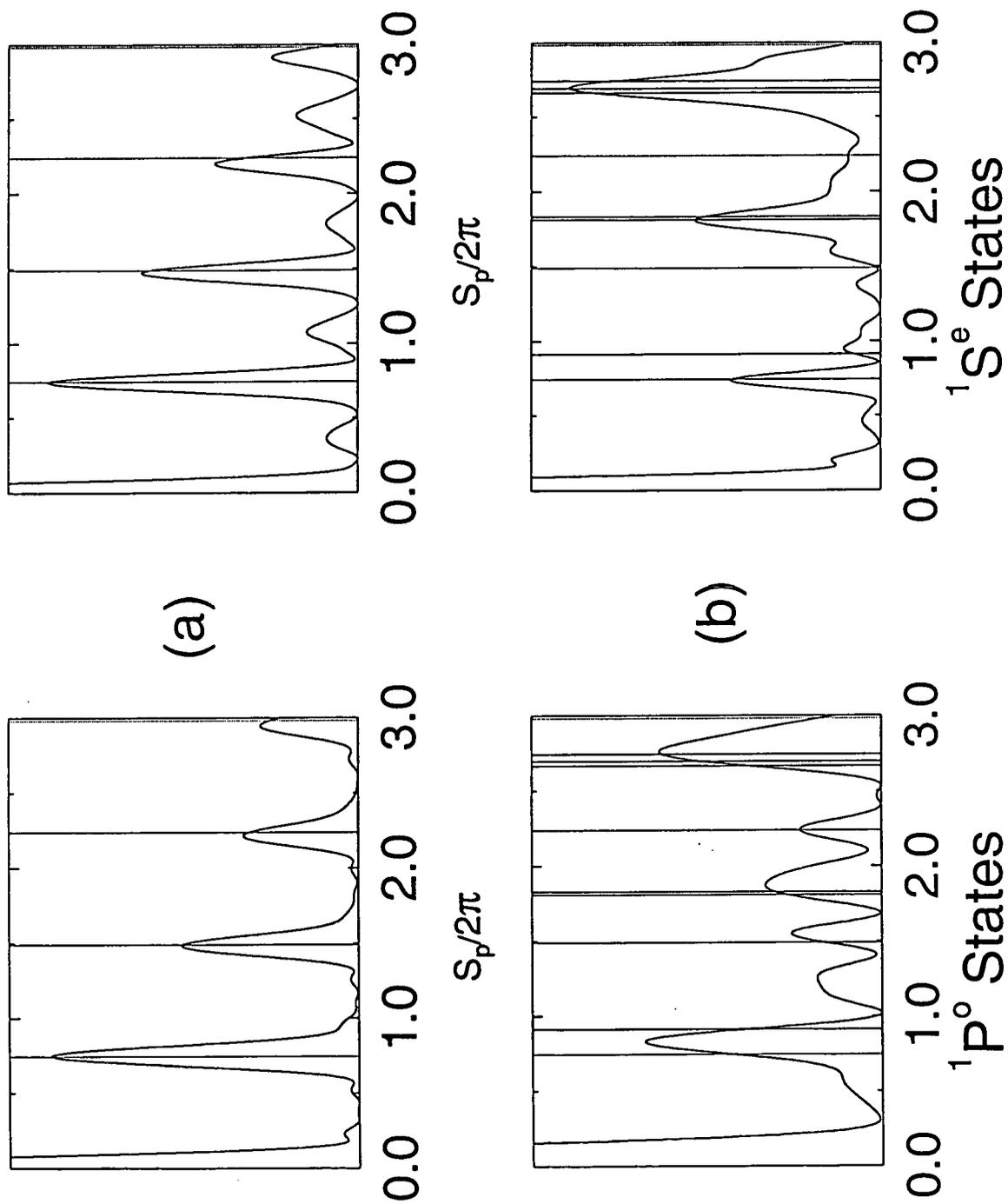


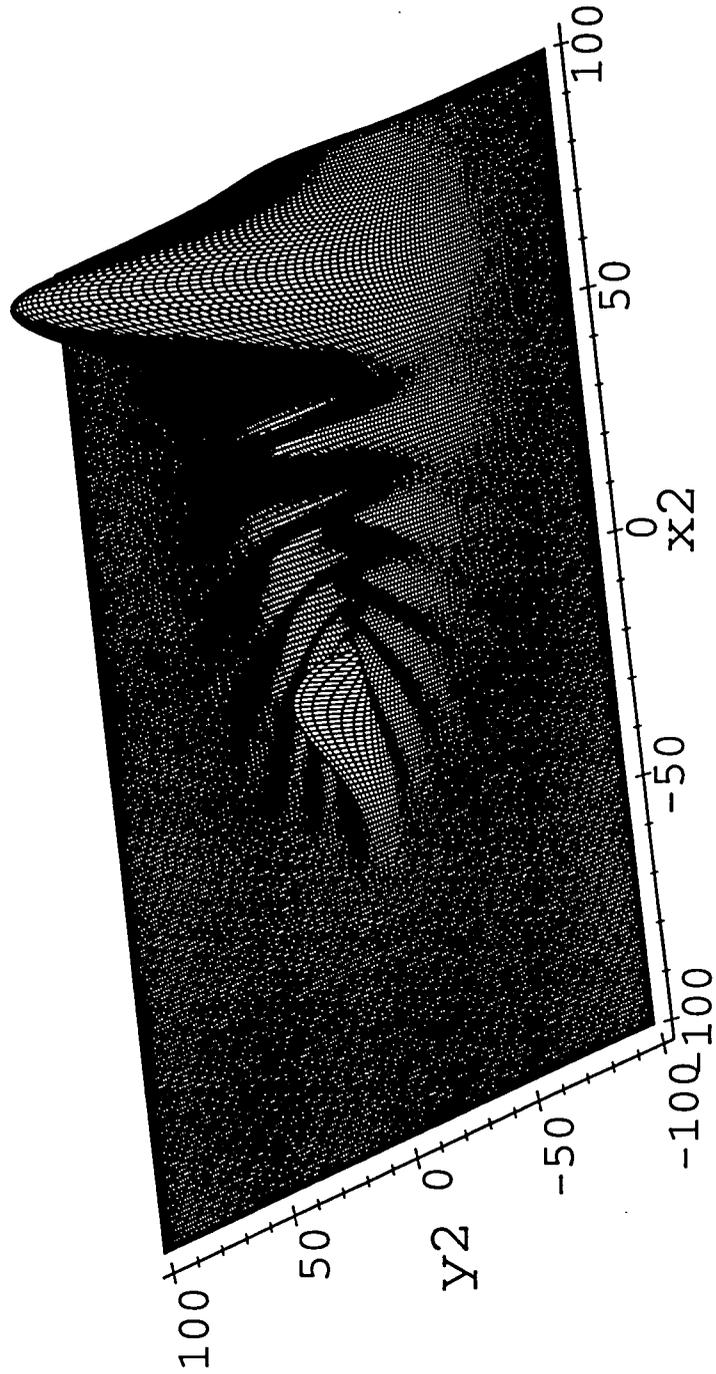


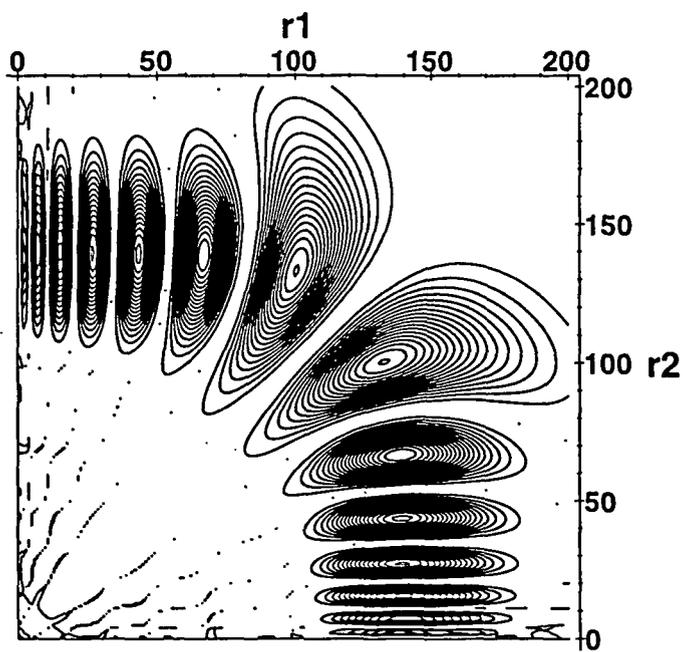
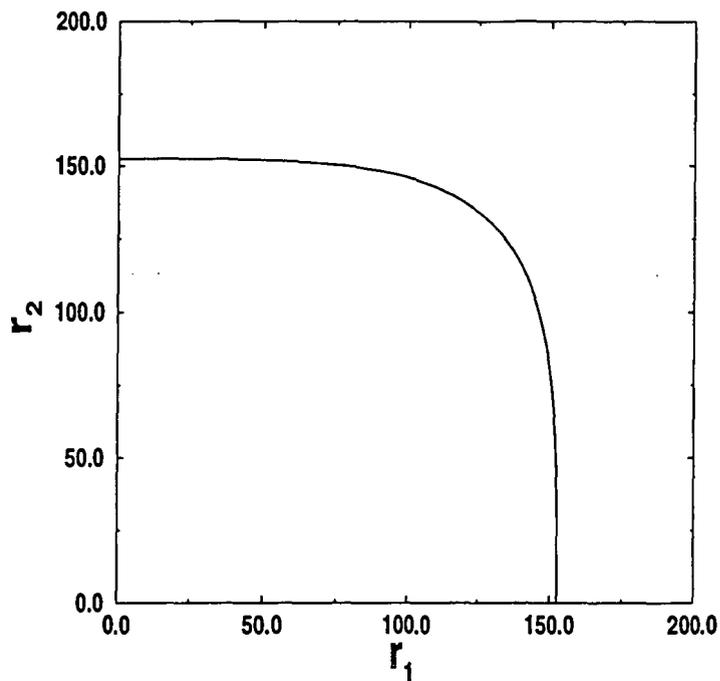












5.4 Dynamique des niveaux

L'étude précédente est faite pour une valeur de Z fixée. L'aspect chaotique des atomes à deux électrons peut être mis en évidence en considérant la variation des niveaux d'énergie en fonction du paramètre $1/Z$: la dynamique des niveaux. En effet, dans le cas d'un système régulier (quasi-intégrable), chaque état correspond à une ensemble particulier des différentes constantes du mouvement, et donc à une dynamique classique localisée en un endroit bien précis de l'espace des phases. De ce fait, les différents états propres du système ne se recouvrent (quasiment) pas et donc les niveaux d'énergies associés n'interagissent (quasiment) pas non plus : la dynamique des niveaux est "molle". Au contraire, dans le cas d'un système chaotique, la dynamique classique n'est plus localisée dans l'espace des phases et on s'attend donc à observer des états propres se recouvrant fortement et donc à une dynamique des niveaux complexe : anti-croisements larges et nombreux. Le paramètre $\lambda = 1/Z$ mesure l'amplitude de la répulsion coulombienne inter-électronique rapportée à celle de l'attraction avec le noyau : à $\lambda = 0$ le système est parfaitement séparable (deux électrons dans des états hydrogènoïdes indépendants) et au fur et à mesure que λ augmente le caractère chaotique du système devient plus important, la valeur maximale de λ possible pour encore avoir un système lié (possédant au moins un niveau discret) est $\lambda = 1$, correspondant à l'ion H^- (théoriquement la valeur de cette limite est $\lambda = 1.09766$ [104]). On s'attendrait donc à observer une dynamique des niveaux de plus en plus complexes lorsque $1/Z$ croît. Or, si c'est ce que l'on observe pour des états très excités $N = 6$, (voir chapitre 5.4.3), cela n'est pas le cas pour les états $N = 1$ et $N = 2$ (voir chapitre 5.4.1). Or ce changement qualitatif de la dynamique des niveaux lorsque l'on se rapproche du seuil de double ionisation ne peut pas être dû à un changement de la dynamique classique puisque d'après l'invariance d'échelle (voir chapitre 5.2.1), la dynamique classique est aussi chaotique quelque soit l'énergie $E < 0$. C'est donc un effet purement quantique qui peut expliquer cette transition régulier \rightarrow complexe, dont on peut donner une explication semi-classique. L'argument repose aussi sur la loi d'échelle de la dynamique coulombienne. Considérons pour cela une trajectoire classique (pour l'énergie $E = -1$) et son voisinage (perpendiculaire à cette trajectoire) dans l'espace des phases. Soit $\delta V = \delta^2 q \delta^2 p$ le volume typique de ce voisinage. La dynamique classique à une énergie $E < 0$ se déduisant de celle à l'énergie -1 par le changement d'échelle suivant :

$$(5.16) \quad \begin{cases} \mathbf{r}_i \rightarrow \frac{1}{-E} \mathbf{r}_i \\ \mathbf{p}_i \rightarrow \sqrt{-E} \mathbf{p}_i \end{cases}$$

le volume δV est donc dilaté par un facteur $1/(\sqrt{-E})^4$. En conséquence le nombre de cellules quantiques élémentaires (de taille $(2\pi\hbar)^4$) que l'on peut placer dans ce volume est multiplié par $1/(\sqrt{-E})^4$ ou autrement dit la mécanique quantique moyenne la dynamique classique sur une échelle $1/(\sqrt{-E})^4$ fois plus petite et est ainsi beaucoup plus sensible aux détails de celle-ci, en particulier aux structures fines dues aux chaos. Ainsi, plus on s'approche du seuil de double ionisation, plus les effets du chaos classique dans la dynamique quantique seront apparents, ce que l'on observe dans les séries $N = 6$ et $N = 7$.

On peut donc distinguer grossièrement trois régimes différents : le régime quasi-régulier ($N=1,2$), le régime transitoire ($N = 3, 4, 5$) et le régime chaotique ($N \geq 6$). Cette séparation étant à moduler quand λ devient proche de la valeur 1. L'étude qui suit est basée sur les états $^1S^e$. Elle se généralise très probablement à d'autres états de moment angulaire total faible (P, D). Le problème des états de moment angulaire très élevé reste ouvert (la dynamique est vraisemblablement plus régulière). L'approche qui est développée dans les paragraphes qui suivent est essentiellement qualitative et a pour ambition de faire ressortir les traits généraux de la dynamique des niveaux, en mettant tout particulièrement en valeur le caractère mixte du système. Une approche quantitative consisterait à étudier, par exemple, des statistiques de courbures de niveaux ou de largeurs d'anticroisements, ce qui malheureusement représente une trop grosse quantité de travail et une difficulté trop grande pour être menée à bien dans le cadre de ce travail de thèse.

5.4.1 Le régime régulier

Ce régime correspond à une situation essentiellement perturbative, où peu de croisements ou anticroisements de niveaux se produisent. Le cas extrême est la série discrète $N = 1$, dont la régularité est donnée par la figure 5.6. Cette figure montre les variations du nombre quantique effectif n_{eff} de l'électron externe avec le paramètre λ . n_{eff} est défini de façon générale par l'expression suivante :

$$(5.17) \quad n_{\text{eff}} = \frac{1 - \frac{1}{Z}}{\sqrt{-2\text{Re}(E) - \frac{1}{N^2}}}$$

où E est l'énergie (complexe) d'un niveau donné. Cette formule provient directement de l'approximation électrons séparés : un électron interne dans un l'état coulombien N et un électron externe "lointain", soumis au potentiel coulombien de charge effective $1 - 1/Z$.

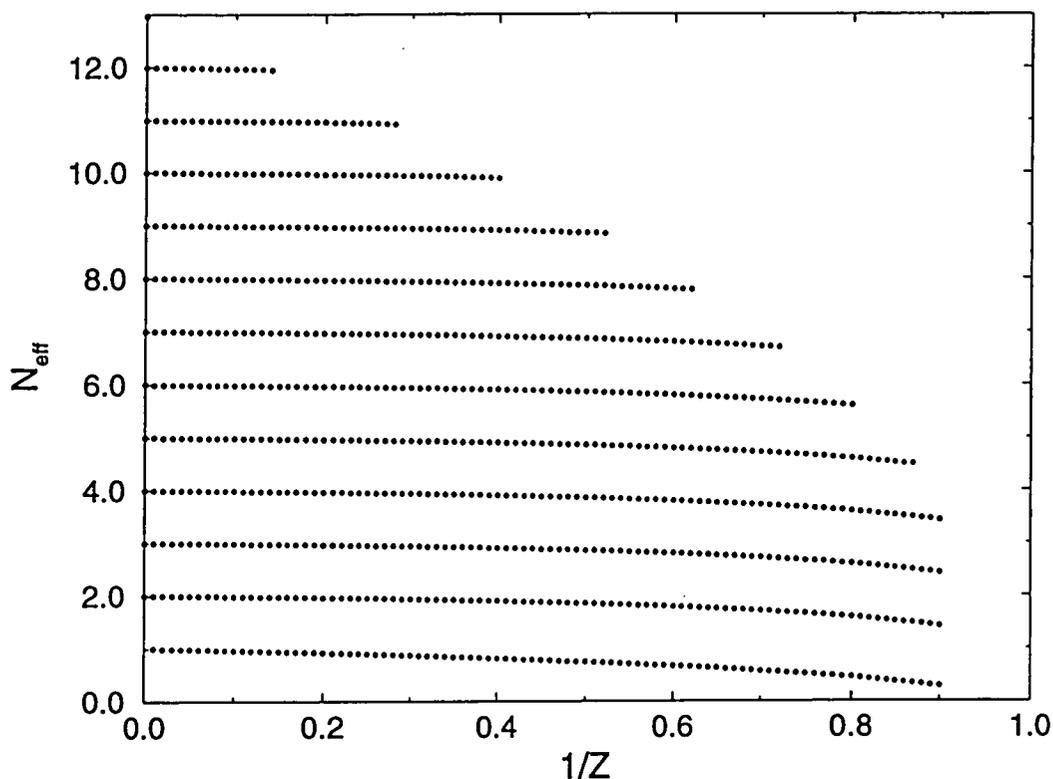


FIG. 5.6 - $n_{\text{eff}} = (1 - 1/Z) / \sqrt{-2E - 1}$ en fonction de $\lambda = 1/Z$ pour chaque état de la série (discrète) $N = 1$ (états 1S). La dynamique des niveaux montre une régularité importante, qui n'est altérée que pour des valeurs de λ proche de 1. Dans cette situation, l'image d'un électron interne dans un état hydrogène $n_1 = 1$ et d'un électron externe dans un potentiel coulombien de charge effective $1 - 1/Z$ est une très bonne approximation du système.

La régularité montrée par la figure 5.6 est étonnante. Il faut vraiment aller vers des valeurs de λ proche de 1 pour commencer à voir une déviation des nombres quantiques n_{eff} , (défaut quantique ≈ 0.4 pour $1/Z = 0.5$). Pour des valeurs plus faibles de λ l'interaction entre les niveaux est absente, ce qui est une conséquence de l'absence de niveaux dégénérés (à L donné) pour $\lambda = 0$. Par exemple, les états 1S , montrés par la figure 5.6 sont construits en première approximation à partir d'états $n_1 = 1, l_1 = 0$ et $n_2, l_2 = l_1 = 0$. En conséquence, l'opérateur $\hat{A} = 2\lambda r_1 \cos \theta_{12} + l_2^2$ introduit par Herrick (voir chapitre 2) est identiquement nul pour cette série : il n'y a aucun mélange entre niveaux de l ou de n différents à cet ordre.

Cette situation propre à la série $N = 1$ change pour la série $N = 2$, pour laquelle le mélange entre états de l différents devient possible (les niveaux sont deux fois dégénérés), comme le montre la figure 5.7. Néanmoins, la structure du spectre reste extrêmement régulière jusqu'à une valeur de λ légèrement supérieure à celle de l'hélium ($\lambda = 1/2$). Le régime reste pour ce domaine essentiellement perturbatif, comme dans le cas de la série $N = 1$. Au delà de $\lambda \approx 0.6$ les effets d'ordre supérieur et de mélange entre niveaux de n différents apparaissent, donnant lieu à une courbure des niveaux plus accrue. Mais contrairement à ce que laisse penser la figure 5.7, la dynamique reste très régulière, comme le montre la figure 5.8, où la valeur moyenne du $\cos \theta_{12}$ est donnée en fonction de λ . On voit très nettement deux groupements autour des valeurs ± 0.5 , correspondant aux deux valeurs possible de $-K/N$, prévues par la théorie de Herrick (pour les états S , on a nécessairement $T = 0$ et donc K peut prendre les valeurs $N - 1, N - 3, \dots, -(N - 3), -(N - 1)$, soit $K = \pm 1$ pour $N = 2$). Ainsi, les corrélations angulaires entre les deux électrons sont quasiment fixées à $\lambda = 0$ et seule la structure "radiale" évolue notablement. On remarque de plus sur cette figure que les anticroisements correspondent à des échanges de la structure angulaire. La série $N = 2$ étant formée de résonances, il est intéressant de regarder le comportement des largeurs ($= -2\text{Im}(E)$) en fonction de λ (voir figure 5.9). Les anticroisements de niveaux correspondent donc aussi à des "échanges" de largeur, mais surtout ils engendrent une stabilisation des résonances, puisqu'on observe que la plus petite largeur après l'échange est jusqu'à trois ordres de grandeur plus faible que la plus petite largeur avant l'anticroisement. On peut en donner une explication qualitative : près de l'anticroisement, on peut approcher la dynamique des niveaux par celle d'un système formé de deux états discrets dégénérés, couplés entre eux et au continuum [105]. La stabilisation d'un des deux états est alors interprétée comme un phénomène d'interférence destructive entre le couplage direct au continuum et le couplage indirect via l'autre état. Ici, le phénomène est particulièrement spectaculaire car, une seule voie d'ionisation étant ouverte, l'une des largeurs doit s'annuler exactement (ce

que l'on a pu vérifier numériquement).

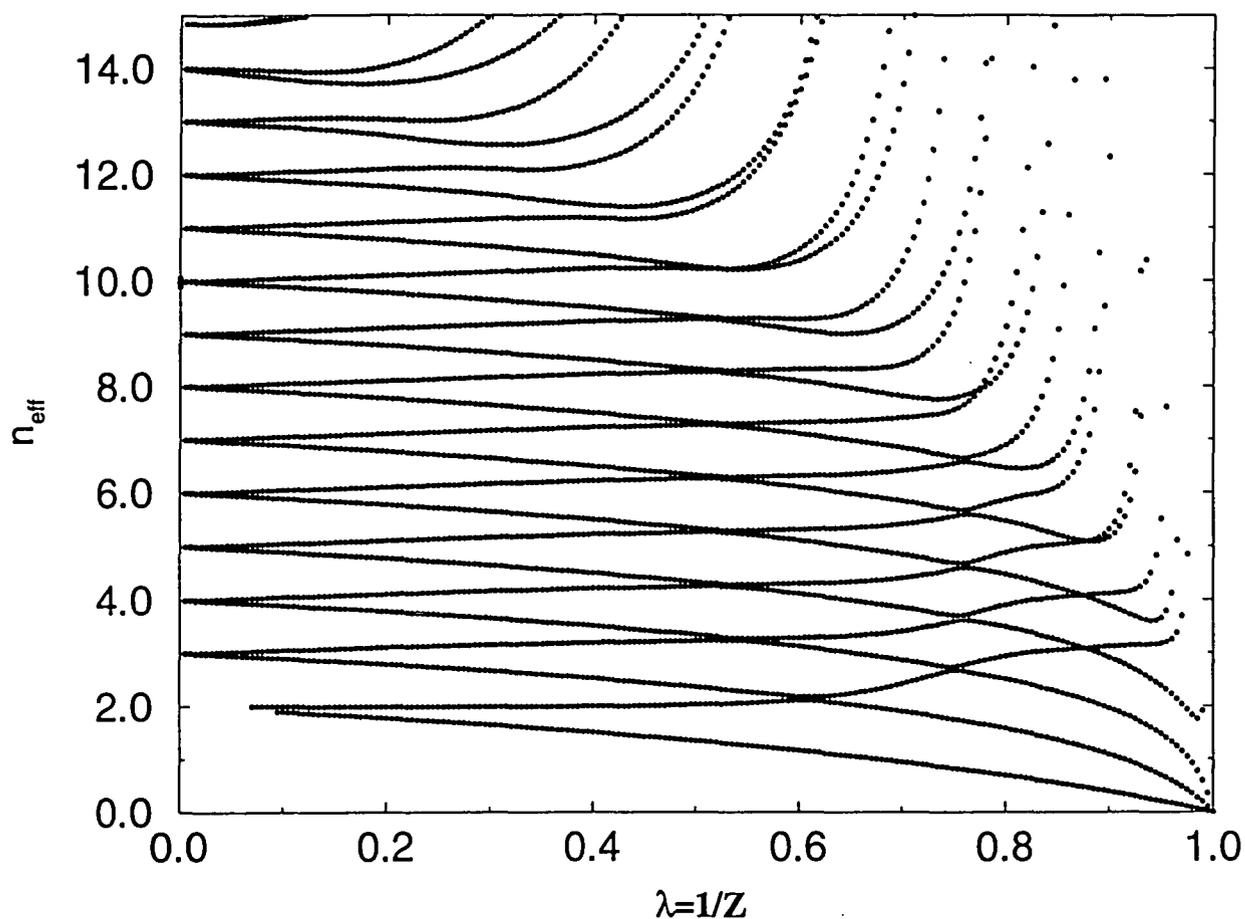


FIG. 5.7 - $n_{\text{eff}} = (1 - 1/Z)/\sqrt{-2E - 1/4}$ en fonction de $1/Z$ pour chaque état de la série $N = 2$. Cette série est encore très régulière et ce jusqu'à des valeurs de $1/Z$ importantes, mais les premiers anticroisements de niveaux apparaissent non loin de la valeur correspondant à l'atome d'hélium. Ces anticroisements correspondent à des mélanges entre des niveaux de nombres quantiques n_2 et l_2 différents. (Les niveaux qui s'incurvent vers le haut de la figure correspondent à des états non convergés).

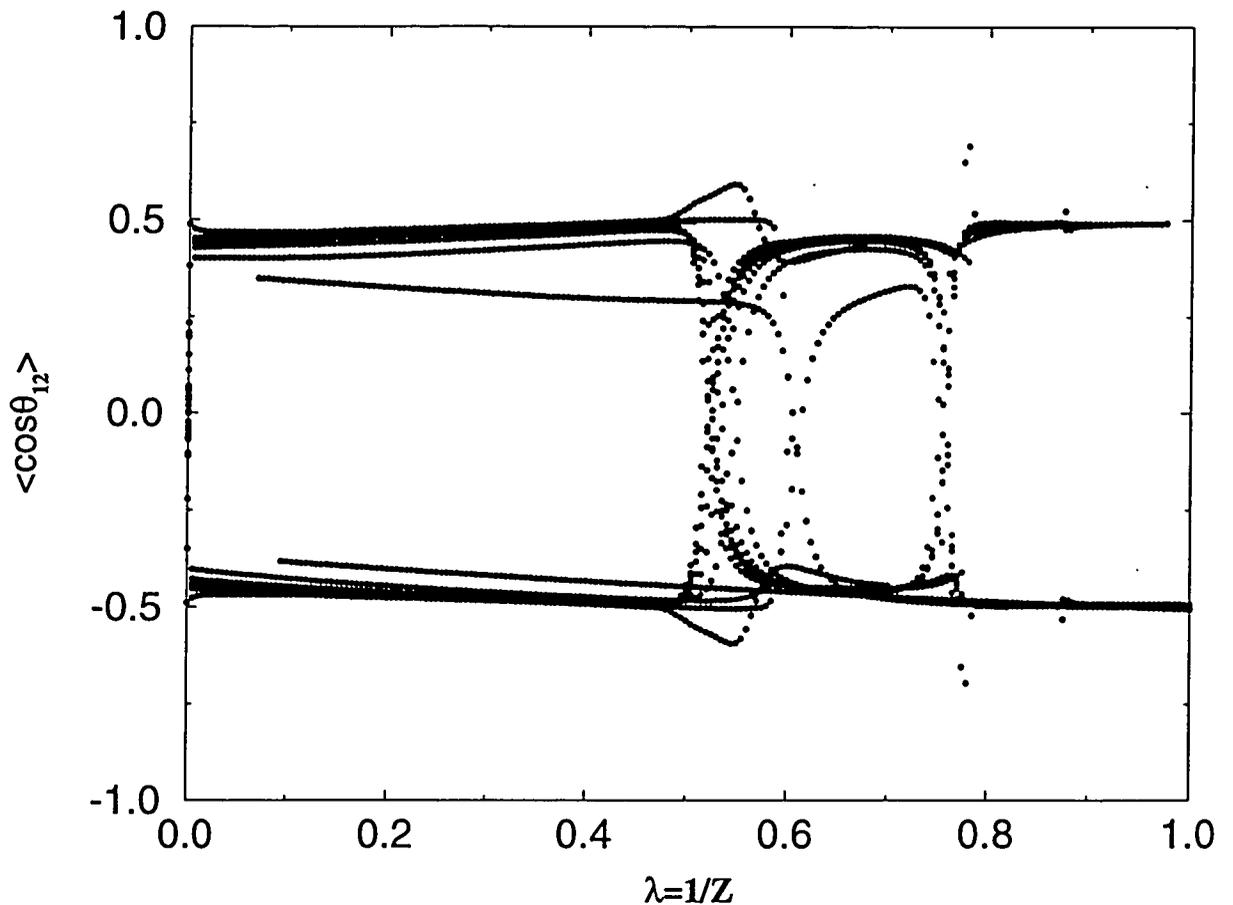


FIG. 5.8 - Valeur moyenne de l'opérateur $\cos \theta_{12}$ pour les états de la série $N = 2$ en fonction de $1/Z$. Cette figure montre clairement la validité de la théorie introduite par Herrick: les niveaux se répartissent entre deux valeurs de $\langle \cos \theta_{12} \rangle = \pm 0.5$ correspondant aux deux valeurs de $-K/N$ permises ($K = \pm 1$) (voir équation 2.18). On observe de plus que les anticroisements de niveaux correspondent à des échanges de la valeur de $\langle \cos \theta_{12} \rangle$.

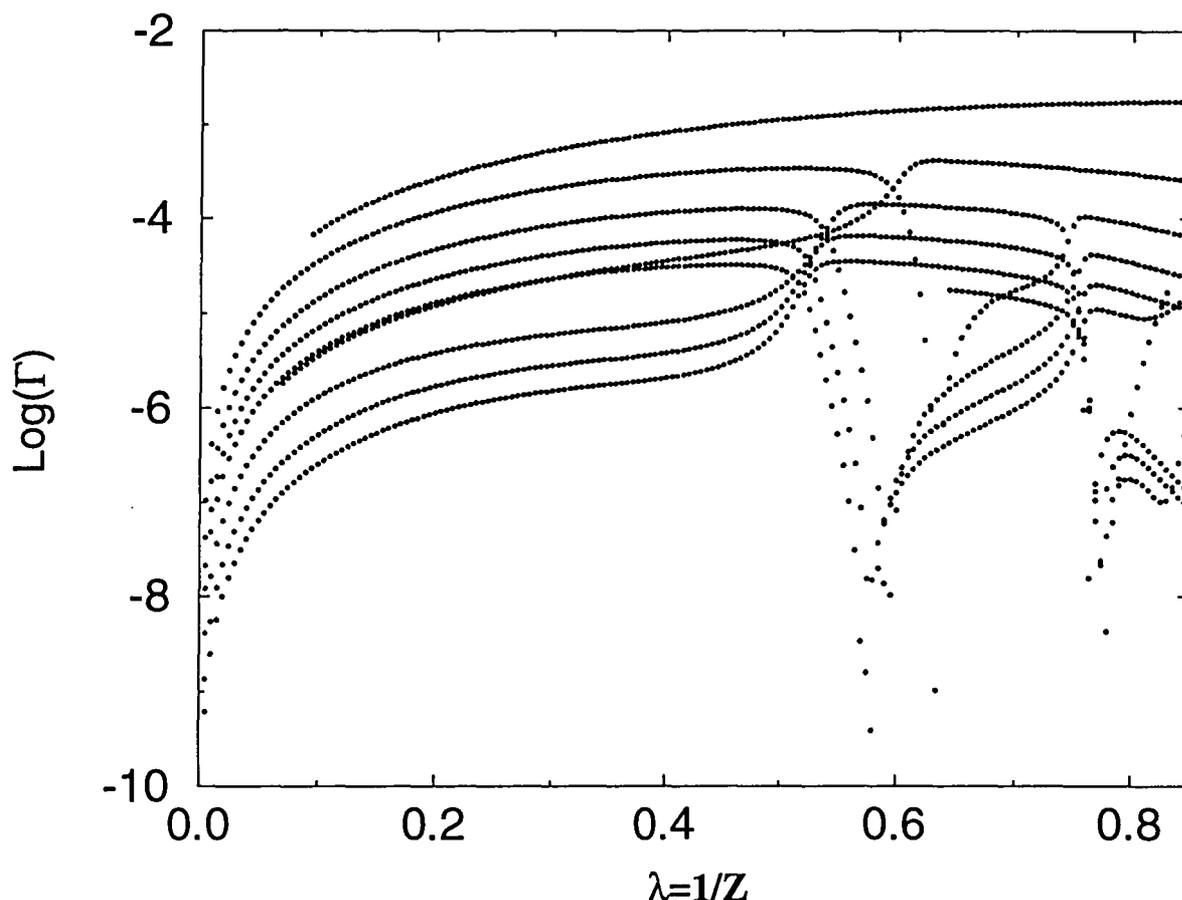


FIG. 5.9 - $\log(\Gamma)$ en fonction de $1/Z$ pour la série $N = 2$, où Γ est la largeur de chaque état auto-ionisant. Pour les faibles valeurs de $1/Z$ le comportement est régulier. Plus $1/Z$ croît, plus la répulsion entre les deux électrons est susceptible d'ioniser l'un des deux électrons, ce qui explique l'augmentation moyenne des largeurs avec $1/Z$. Néanmoins, on constate que lors d'un anticroisement, il y a "échange" des largeurs et une stabilisation : il y a près de trois ordres de grandeurs entre la plus petite des deux largeurs avant l'anticroisement et la plus petite des deux après. Le fait que les anticroisements se produisent pour des valeurs de $1/Z$ proches de celle de l'hélium expliquent en partie les états de très longue durée de vie.

5.4.2 Le régime intermédiaire

La distinction entre le régime régulier et le régime intermédiaire est plutôt qualitative et se base sur le fait qu'à partir de $N = 3$, il est possible d'observer le recouvrement entre des séries issues de seuils différents. Pour la série $N = 3$, ce recouvrement ne se fait que pour des valeurs de λ inférieures à ≈ 0.3 . En particulier, il n'y a plus recouvrement pour l'atome d'hélium. La figure 5.10 montre le comportement des niveaux de la série $N = 3$ au passage d'un multiplet issu de la série $N = 4$. Les niveaux de gris donnent la valeur moyenne de l'opérateur $\cos \theta_{12}$ pour chaque état. On constate tout d'abord, comme pour les séries précédentes, que dans chaque multiplet les sous-états sont bien ordonnés selon cette valeur moyenne, comme le prévoit la théorie développée par Herrick, le sous-état le plus haut en énergie correspondant à une probabilité plus forte de trouver les deux électrons du même côté du noyau (et donc d'interagir). Ainsi, les sous-états du multiplet $n = 4$ de la série $N = 4$, correspondent aux états $K = 3, 1, -1, -3$. Il est assez remarquable que le niveau $K = -3$ semble traverser les premiers états de la série $N = 3$ sans quasiment aucune interaction, au contraire des trois autres sous-niveaux.

Il est d'ailleurs très intéressant de suivre ce niveau, puisqu'il va engendrer après l'interaction avec le niveau $K = -1$ issu du multiplet $N = 4, n = 5$, un des premiers états du type "frozen-planet" (voir figure 5.11). Ce même phénomène se reproduit de façon systématique non seulement pour les autres multiplets de la série $N = 4$, mais aussi pour toutes les séries supérieures, comme on le montrera dans le paragraphe suivant. Les figures qui suivent montrent l'évolution de la fonction d'onde du niveau $N = 4, n = 4, K = -3$ en fonction de $1/Z$ et son interaction avec le niveau $N = 4, n = 5, K = -1$. Pour être plus précis, ces deux états vont effectuer un anticroisement autour de la valeur $1/Z = 0.4$ (voir figure 5.11) et "échanger" leurs propriétés (comme la valeur moyenne de $\cos \theta_{12}$ par exemple). Nous serons donc amenés à échanger les notations entre ces deux états, pour garder la signification du nombre K en particulier.

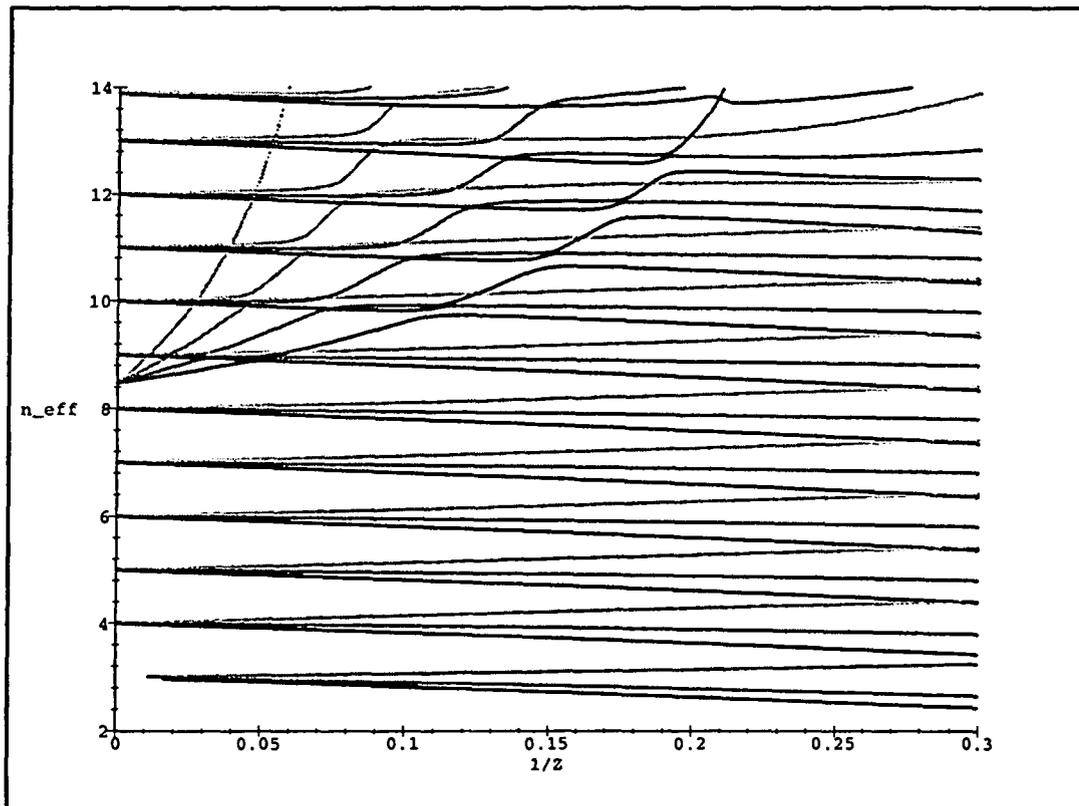


FIG. 5.10 - $n_{\text{eff}} = (1 - 1/Z) / \sqrt{-2E - 1/9}$ en fonction de $1/Z$ pour chaque état de la série $N = 3$. Cette figure est l'exemple type du recouvrement entre deux séries convergeant vers des seuils différents. Ici, ce sont les niveaux issus du multiplet $N = 4, n = 4$ qui interagissent avec les niveaux de la série $N = 3$. Les niveaux de gris indiquent la valeur moyenne de l'opérateur $\cos \theta_{12}$. La levée de dégénérescence correspond à celle d'un multiplet hydrogénoïde par un champ électrique. Les niveaux les plus hauts en énergie correspondent aux états Stark pour lesquels le dipôle atomique est orienté dans le sens du champ. Ici, cela correspond à des états pour lesquels la probabilité de trouver les deux électrons du même côté du noyau est la plus importante. Ces états sont en fait les précurseurs des états "frozen-planet" de la série $N = 4$ observés (numériquement) pour l'atome d'hélium.

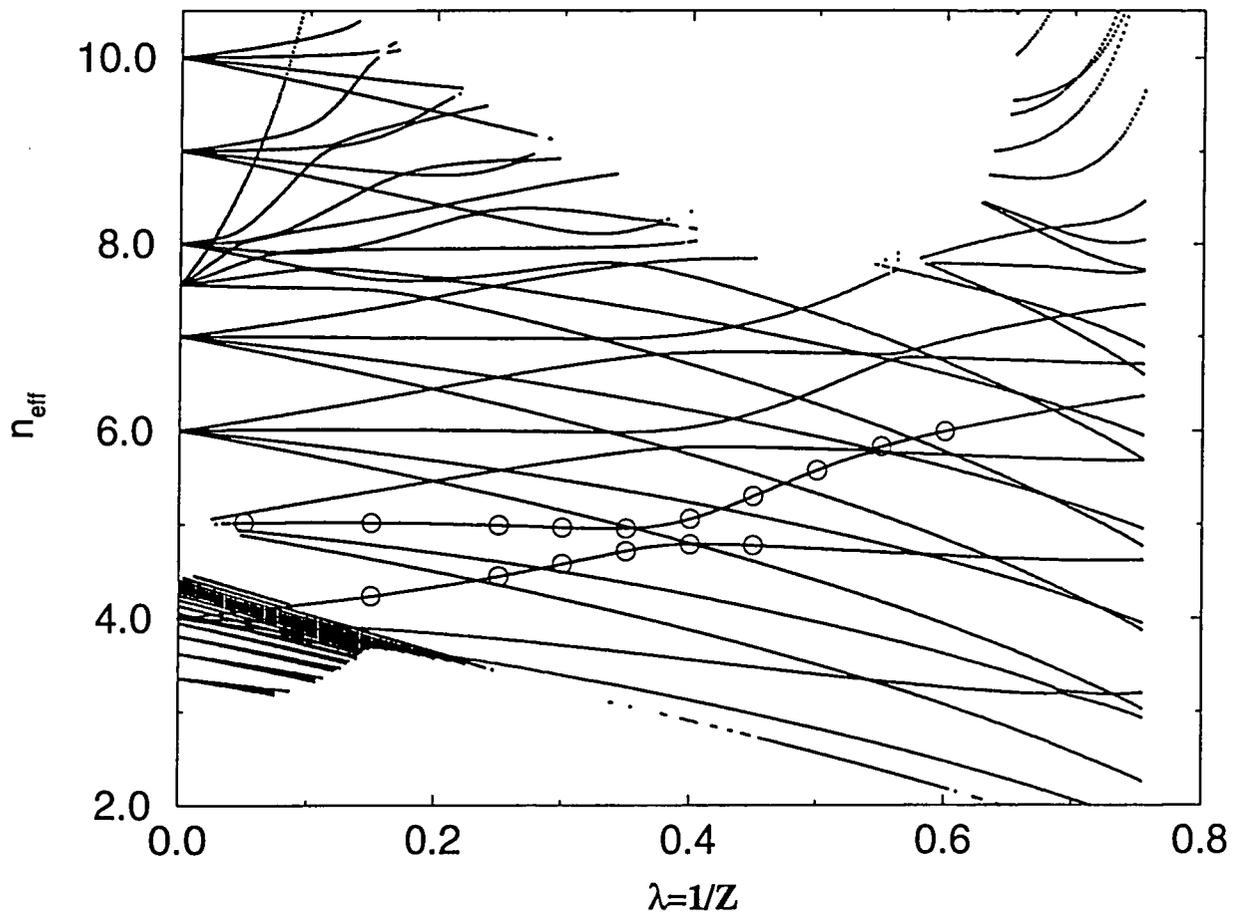


FIG. 5.11 - $n_{\text{eff}} = (1 - 1/Z)/\sqrt{-2E - 1/16}$ en fonction de $1/Z$ pour chaque état de la série $N = 4$. Les niveaux serrés autour de $n_{\text{eff}} = 4$ appartiennent à la série $N = 3$. On a marqué d'un point les niveaux dont on montre les fonctions d'ondes dans les figures suivantes.

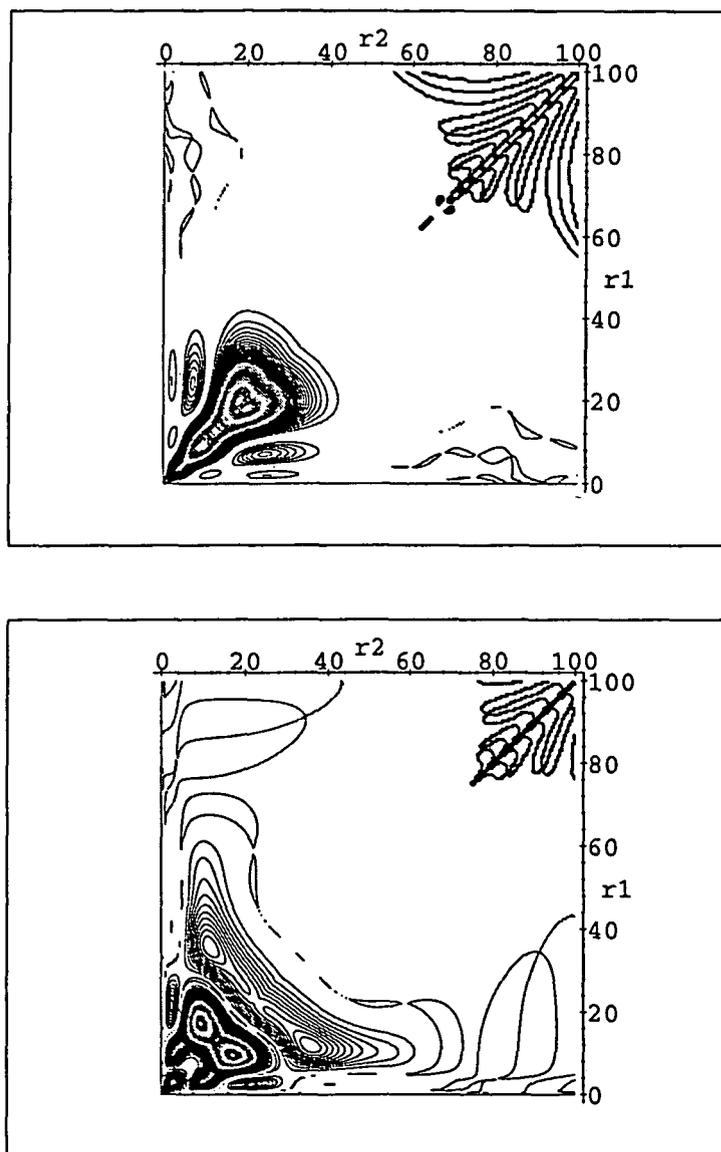


FIG. 5.12 - $|\Psi|^2(r_1, r_2, \theta_{12} = 0)$ (les deux électrons sont alignés, du même côté du noyau) pour les états $N = 4, n = 4, K = -3$ (en haut) et $N = 4, n = 5, K = -1$ (en bas). La valeur de $1/Z$ vaut 0.05. Le régime est perturbatif, ce qui explique la probabilité importante de trouver les deux électrons au même endroit. Les valeurs moyennes de $\cos \theta_{12}$ sont respectivement 0.479 et 0.178. Les courbes en haut à droite des deux figures sont dues aux erreurs d'arrondis numériques et sont sans signification physique.

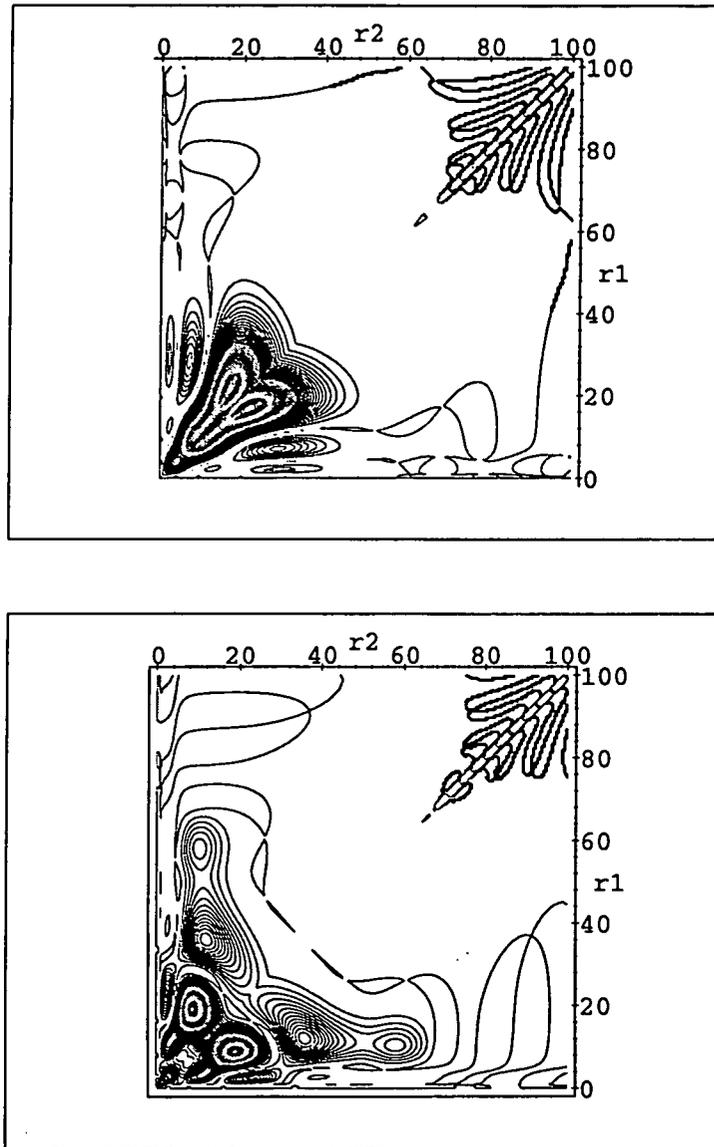


FIG. 5.13 - $|\Psi|^2(r_1, r_2, \theta_{12} = 0)$ pour les états $N = 4, n = 4, K = -3$ (en haut) et $N = 4, n = 5, K = -1$ (en bas). La valeur de $1/Z$ vaut 0.15. Le régime est encore perturbatif, mais on commence à observer la séparation entre les deux électrons. Les valeurs moyennes de $\cos \theta_{12}$ sont respectivement 0.449 et 0.169.

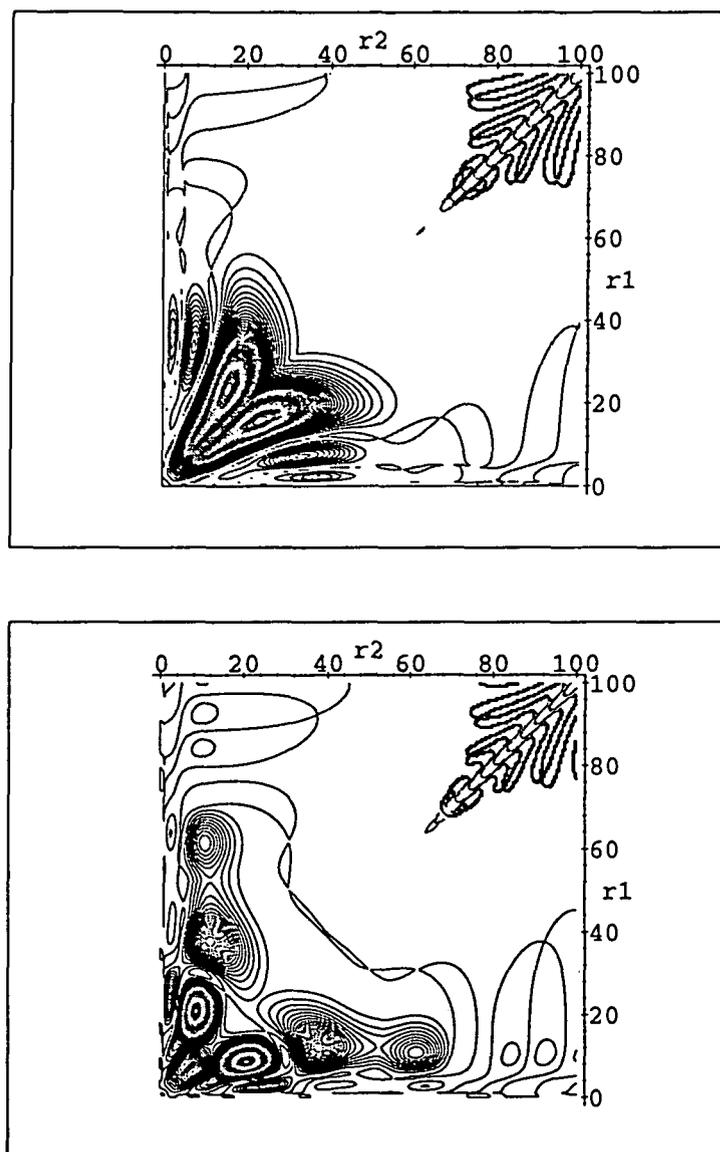


FIG. 5.14 - $|\Psi|^2(r_1, r_2, \theta_{12} = 0)$ pour les états $N = 4, n = 4, K = -3$ (en haut) et $N = 4, n = 5, K = -1$ (en bas). La valeur de $1/Z$ vaut 0.25. Les valeurs moyennes de $\cos \theta_{12}$ sont respectivement 0.430 et 0.167. Cette valeur de $1/Z$ correspond au début de l'anticroisement entre les deux niveaux.

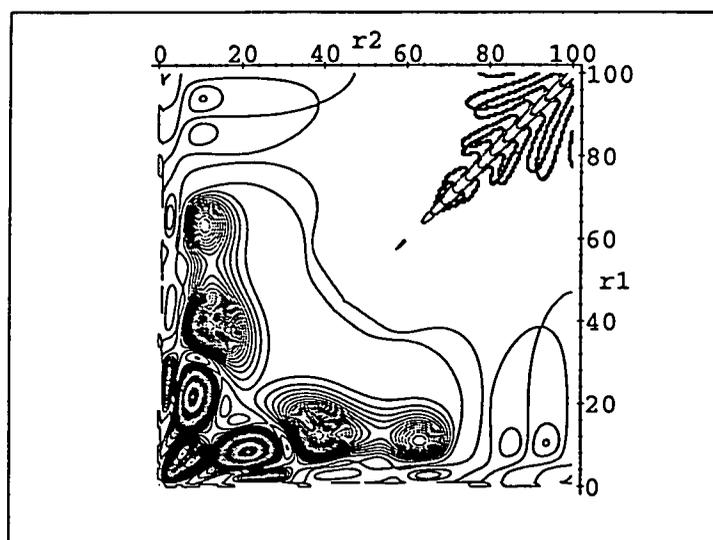
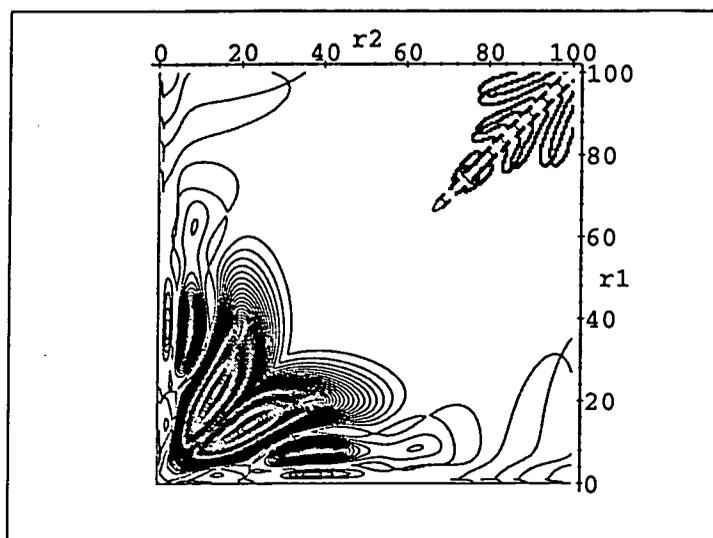


FIG. 5.15 - $|\Psi|^2(r_1, r_2, \theta_{12} = 0)$ pour les états $N = 4, n = 4, K = -3$ (en haut) et $N = 4, n = 5, K = -1$ (en bas). La valeur de $1/Z$ vaut 0.3. Les valeurs moyennes de $\cos \theta_{12}$ sont respectivement 0.415 et 0.170. Les largeurs sont respectivement $6.2E - 5$ et $4.4E - 3$ unités atomiques.

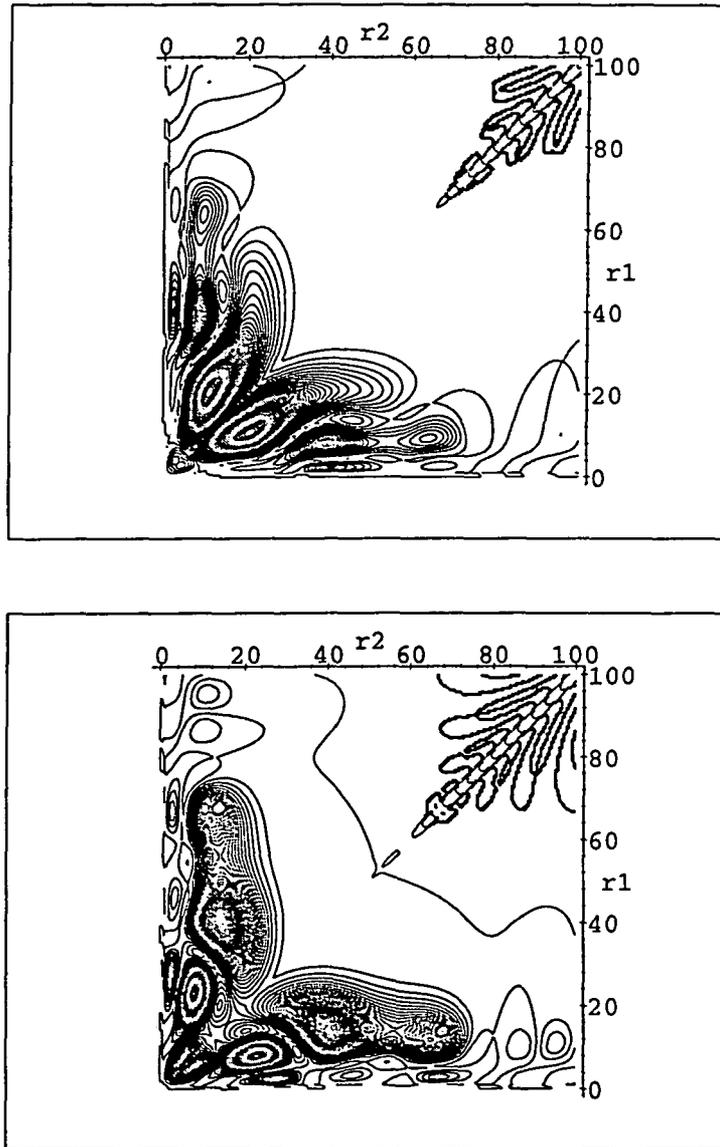


FIG. 5.16 - $|\Psi|^2(r_1, r_2, \theta_{12} = 0)$ pour les états $N = 4, n = 4, K = -3$ (en haut) et $N = 4, n = 5, K = -1$ (en bas). La valeur de $1/Z$ vaut 0.35. Les valeurs moyennes de $\cos \theta_{12}$ sont respectivement 0.388 et 0.208. Les largeurs sont respectivement $1.7E-4$ et $3.0E-3$. L'échange entre les deux états a commencé, comme le prouve la variation des valeurs moyennes de $\cos \theta_{12}$.

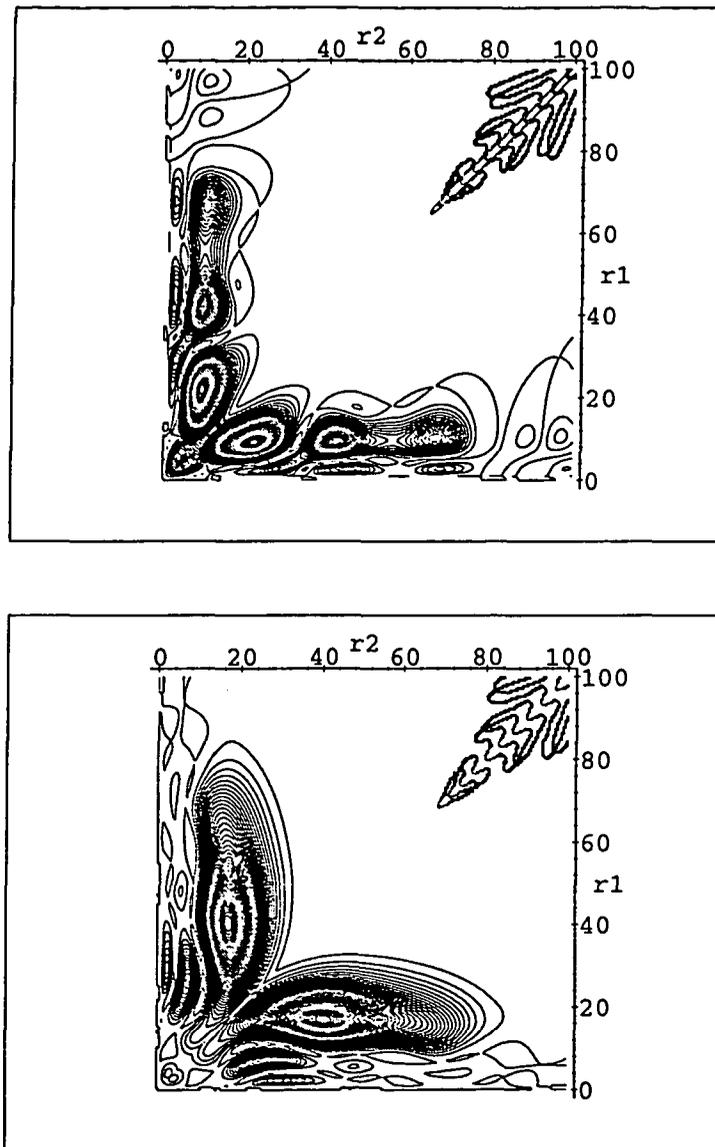


FIG. 5.17 - $|\Psi|^2(r_1, r_2, \theta_{12} = 0)$ pour les états $N = 4, n = 4, K = -3$ (en haut) et $N = 4, n = 5, K = -1$ (en bas). La valeur de $1/Z$ vaut 0.4. Les valeurs moyennes de $\cos \theta_{12}$ sont respectivement 0.241 et 0.374. Les largeurs sont respectivement $3.6E - 4$ et $4.4E - 5$. L'échange entre les deux états a partiellement eu lieu comme le montre à la fois la structure des états et les différentes grandeurs associées.

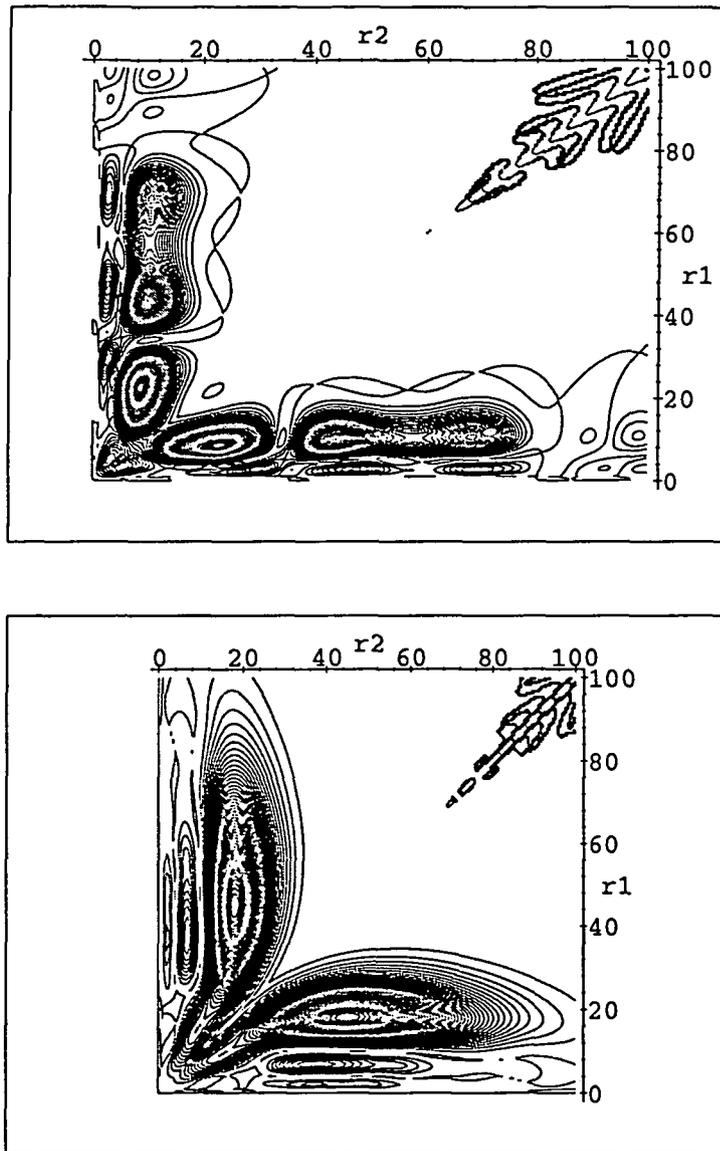


FIG. 5.18 - $|\Psi|^2(r_1, r_2, \theta_{12} = 0)$ pour les états $N = 4, n = 5, K = -1$ (en haut) et $N = 4, n = 4, K = -3$ (en bas). Ce sont les états obtenus par continuité avec les précédents, mais clairement, pour rester en accord avec la notation introduite par Herrick, les nombres quantiques ont dû être échangés. La valeur de $1/Z$ vaut 0.45. Les valeurs moyennes de $\cos \theta_{12}$ sont respectivement 0.185 et 0.463. Les largeurs sont respectivement $3.0E-4$ et $3.8E-6$. L'effet de stabilisation commence se manifester : la largeur de l'état $K = -3$ est bien plus faible que les deux largeurs pour $1/Z = 0.4$ et de plus, la corrélation angulaire est plus forte. Ces propriétés sont des conséquences de l'existence de l'orbite périodique "frozen-planet" stable, le long de laquelle l'état vient se localiser.

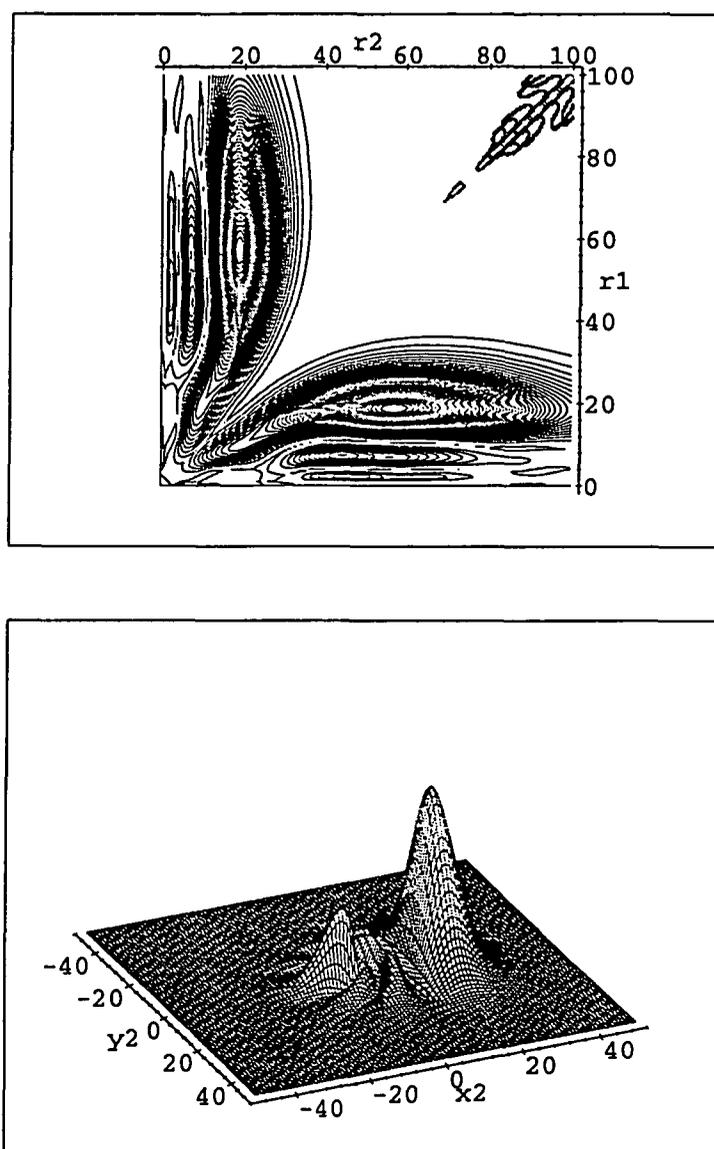


FIG. 5.19 - Etat "frozen-planet" $N = 4, n = 4, K = -3$ (3,0,0) dans la notation de la référence [51] de l'atome d'hélium ($1/Z = 0.5$). La figure du haut donne la densité de probabilité pour $\theta_{12} = 0$ fixé et celle du bas donne la probabilité de présence de l'électron interne, l'électron externe étant fixé à la valeur $r_1 = 56$ unités atomiques, sur l'axe $(0, X)$ (ce qui correspond au maximum de la densité de probabilité à θ_{12} fixé). Le noyau se trouve à la position $(0,0)$. La probabilité de trouver l'électron interne du même côté que le noyau est la plus importante. La valeur moyenne de $\cos \theta_{12}$ vaut 0.534 et la largeur vaut $5.8E - 06$. Ainsi, la corrélation angulaire s'est accrue par rapport à celle de l'état $N = 4, n = 4, K = -3$ pour $1/Z = 0.45$. Les structures que l'on peut observer sur la figure du haut à $r_1 \approx 56$ a.u. correspondent au mouvement de l'électron interne.

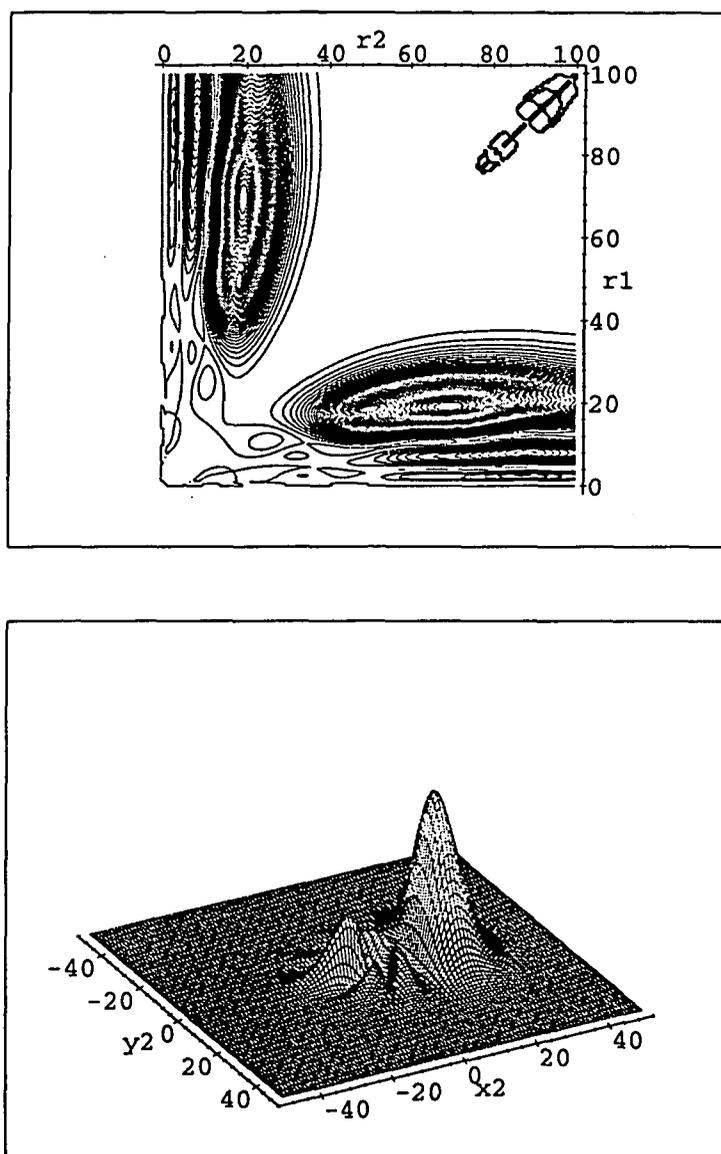


FIG. 5.20 - Mêmes figures que précédemment, mais pour $1/Z = 0.55$. La valeur moyenne de $\cos \theta_{12}$ vaut 0.664 et la largeur $7.0E - 6$. Pour la figure du bas, l'électron externe est fixé à la valeur $r_1 = 68$ u.a. L'électron interne est de plus en plus polarisé sur l'axe noyau-électron externe et sa fonction d'onde présente une parenté très claire avec un état Stark de l'atome d'hydrogène. Cette forte corrélation est due à l'anticroisement supplémentaire effectué avec l'état $N = 4, n = 6, K = -1$ pour une valeur de $1/Z \simeq 0.53$, ayant lui-même anticroisé avec l'état $N = 4, n = 5, K = -3$ ($1/Z \simeq 0.38$) pour donner un autre état "frozen-planet", correspondant à une excitation radiale de l'électron externe supplémentaire ((3, 0, 1) dans les notations de la référence [51]).

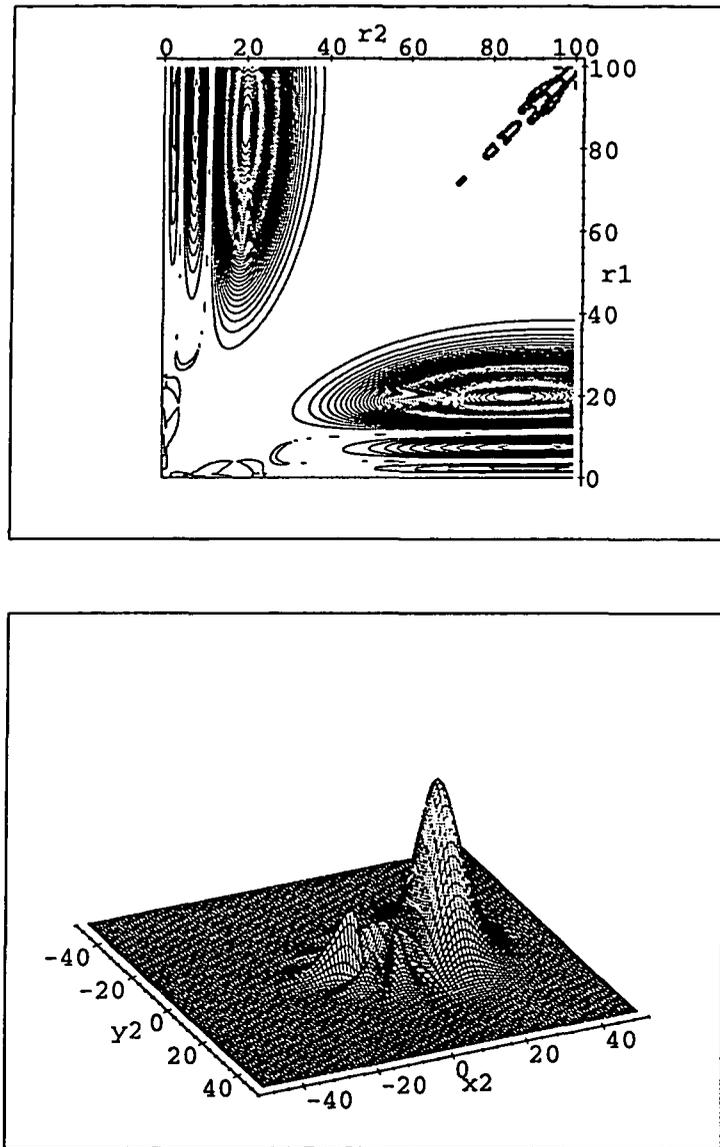


FIG. 5.21 - Mêmes figures que précédemment, mais pour $1/Z = 0.6$. La valeur moyenne de $\cos \theta_{12}$ vaut 0.686 et la largeur $6.6E - 8$. Pour la figure du bas, l'électron externe est fixé à la valeur $r_1 = 90$ u.a. Une deuxième stabilisation s'est produite, due au deuxième anticroisement, ce qui se manifeste clairement dans la largeur de cet état et par une légère augmentation de la corrélation angulaire.

L'évolution décrite dans les figures précédentes est directement observable dans les figures 5.22 et 5.23, où l'on a tracé les variations de $\langle \cos \theta_{12} \rangle$ et Γ en fonction de $1/Z$. Les deux stabilisations sont très marquées pour les largeurs (4 ordres de grandeur plus faibles!) et se manifestent clairement par les deux échanges consécutifs des valeurs de $\langle \cos \theta_{12} \rangle$, donnant finalement lieu à des états dont les corrélations angulaires entre les deux électrons sont très fortes (les trois premiers anticroisements correspondent aux trois premiers états du type "frozen-planet" (3,0,0),(3,0,1) et (3,0,2) dans la notation de la référence [51]). Ainsi, c'est la présence d'anticroisements larges près de la valeur $1/Z = 0.5$ de l'hélium qui permet d'expliquer la présence d'états auto-ionisants de très longue durée de vie. D'un point de vue classique, c'est l'existence d'une orbite périodique stable (et dont la stabilité est maximale au voisinage de l'atome d'hélium) qui permet de comprendre d'une part l'aspect des fonctions d'ondes associées et leur longue durée de vie (l'auto-ionisation doit se faire par effet tunnel).

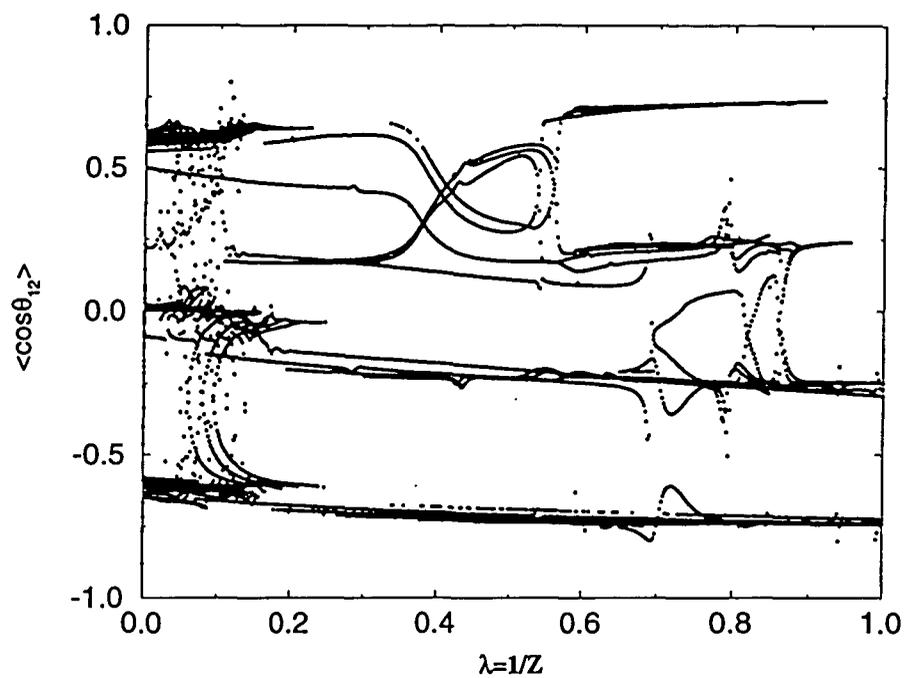


FIG. 5.22 - $\langle \cos \theta_{12} \rangle$ en fonction de $1/Z$ pour la série $N = 4$. La théorie introduite par Herrick est toujours valide, les niveaux sont bien groupés autour de 4 valeurs différentes. D'autre part, on constate bien que les anticroisements de niveaux correspondent à des échanges des corrélations angulaires entre les deux électrons.

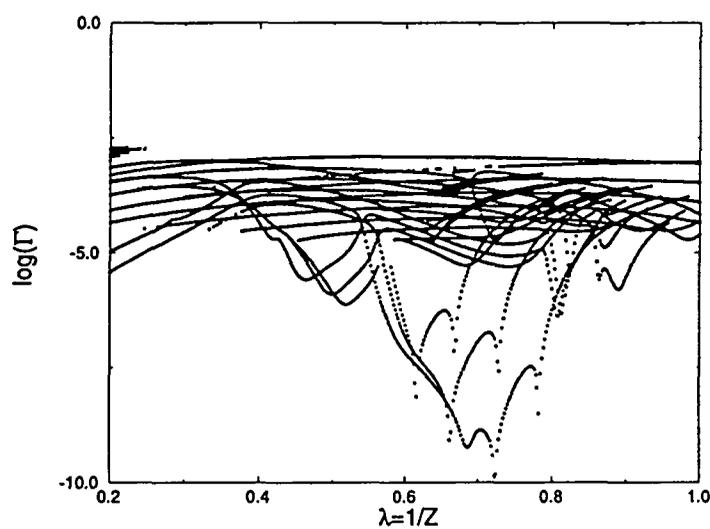


FIG. 5.23 - $\log(\Gamma)$, où Γ est la largeur de chaque état en fonction de $1/Z$ pour la série $N = 4$. Ici encore, on observe que les anticroisements larges de niveaux correspondent à des échanges de propriétés entre les états associés. De plus, la stabilisation après un anticroisement est parfaitement visible (jusqu'à 4 ordres de grandeur gagnés!).

5.4.3 Le régime chaotique

A partir de la série $N = 6$, les effets du chaos commencent à être plus marqués, comme on peut le voir sur la figure 5.24 qui montre la région $0 \leq \lambda \leq 0.3$ pour les séries $N = 6$. On distingue très clairement les multiplets $N = 7, n = 7, 8, 9$ et $N = 8, n = 8$ interagissant avec la série $N = 6$. En particulier, l'interaction entre les différentes séries s'est très nettement intensifiée : les anticroisements entre le niveau supérieur du multiplet $N = 7, n = 7$ et les niveaux issus de la série $N = 6$ sont bien plus larges que ceux que l'on a pu observer sur la figure 5.10 entre les niveaux du multiplet $N = 4, n = 4$ et les niveaux de la série $N = 3$. Ces effets d'interaction vont aller en s'amplifiant puisque pour $N \geq 9$ (et pour $\lambda = 0.5$), on observe même le phénomène de double recouvrement (i.e. la série N est perturbée par les deux séries $N + 1$ et $N + 2$, voir référence [53]).

Là encore, il est intéressant de suivre ce sous-niveau ($N = 7, n = 7, K = -6$), pour observer la construction de l'état "frozen-planet" (6,0,0) dans la notation de la référence [51]. Les mêmes phénomènes d'anticroisements et de stabilisation se manifestent, mais pour des valeurs plus faibles de $1/Z$, ce qui est la conséquence des multiples anticroisements avec les états de la série $N = 6$. Les figures qui suivent montrent l'évolution des deux états ($N = 7, n = 7, K = -6$) et ($N = 7, n = 8, K = -4$) qui anticroisent près de la valeur $1/Z = 0.25$. On a marqué dans la figure 5.25 par des points les états dont on montre les fonctions d'ondes.

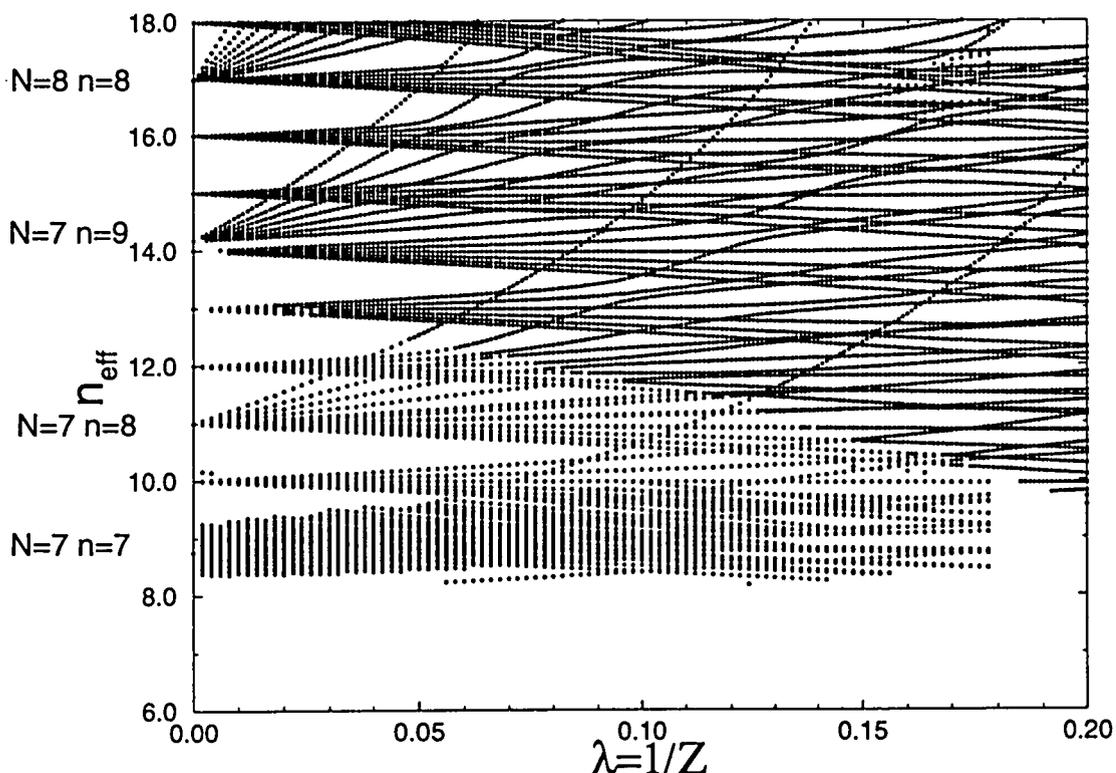


FIG. 5.24 - $n_{\text{eff}} = (1 - 1/Z)/\sqrt{-2E - 1/36}$ en fonction de $1/Z$ pour la série $N = 6$. L'effet des séries supérieures est de plus en plus marqué, notamment le sous-niveau $N = 7, n = 7, K = -6$ (partant de $n_{\text{eff}} = 8.76$) ne passe plus à travers la série $N = 6$, mais il est fortement perturbé. Ce niveau donnera pour des valeurs plus importantes de $1/Z$ un état du type "frozen-planet". En outre, on peut observer le phénomène de double recouvrement : le multiplet partant de $n_{\text{eff}} \simeq 17$ est issu de la série $N = 8$.

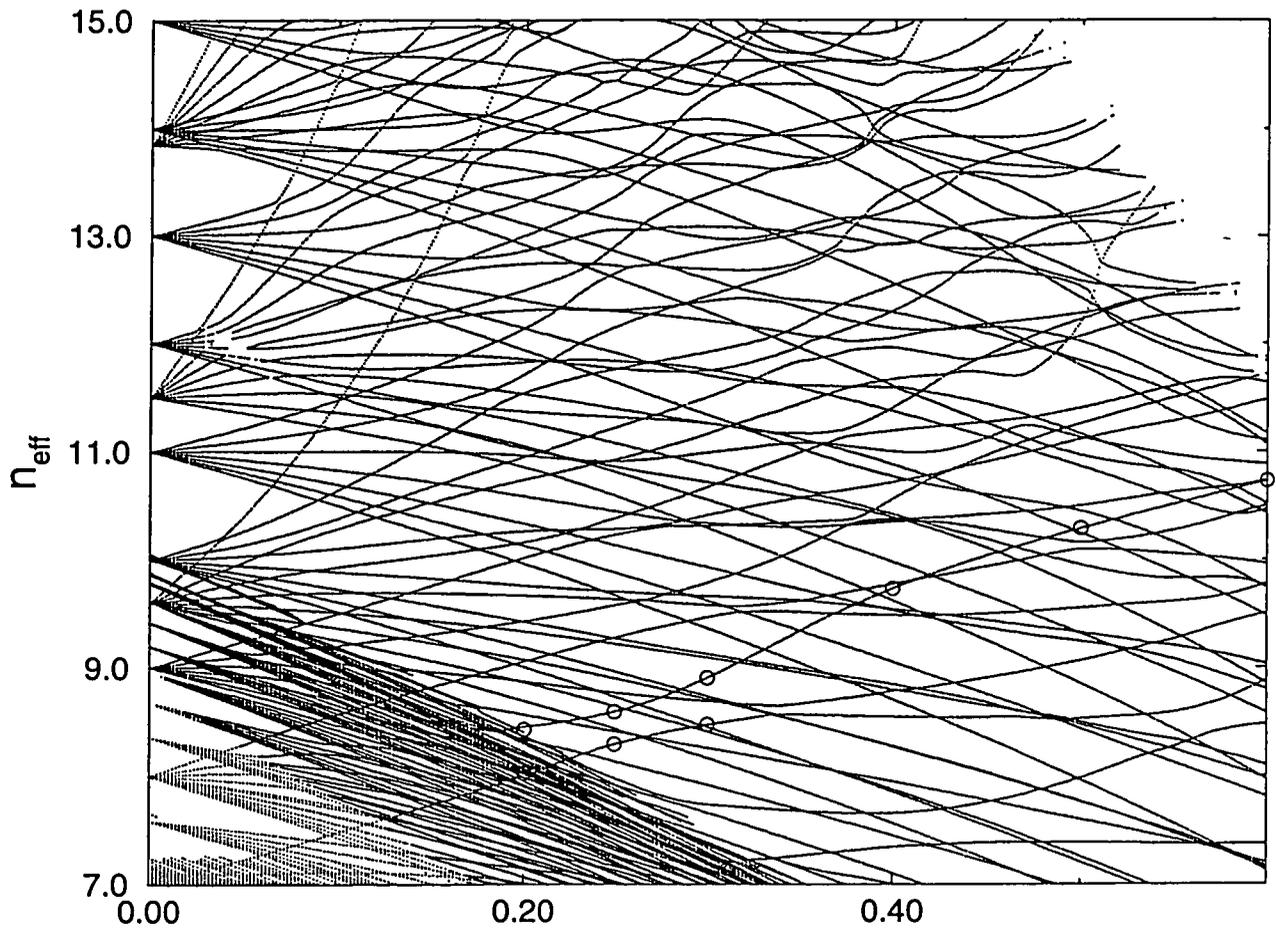


FIG. 5.25 - $n_{\text{eff}} = (1 - 1/Z) / \sqrt{-2E - 1/49}$ en fonction de $1/Z$ pour chaque état de la série $N = 7$. La dynamique des niveaux est devenue extrêmement complexe, ce qui traduit l'apparition des effets du chaos dans la dynamique chaotique. Néanmoins, il est possible de mettre en évidence le même type de construction des états "frozen-planet" en suivant par exemple le sous-niveau $N = 7, n = 7, K = -6$. Les gros points indiquent les états dont on montre les fonctions d'onde dans la suite. Ils correspondent aux états $N = 7, n = 7, K = -6$ et $N = 7, n = 8, K = -4$.

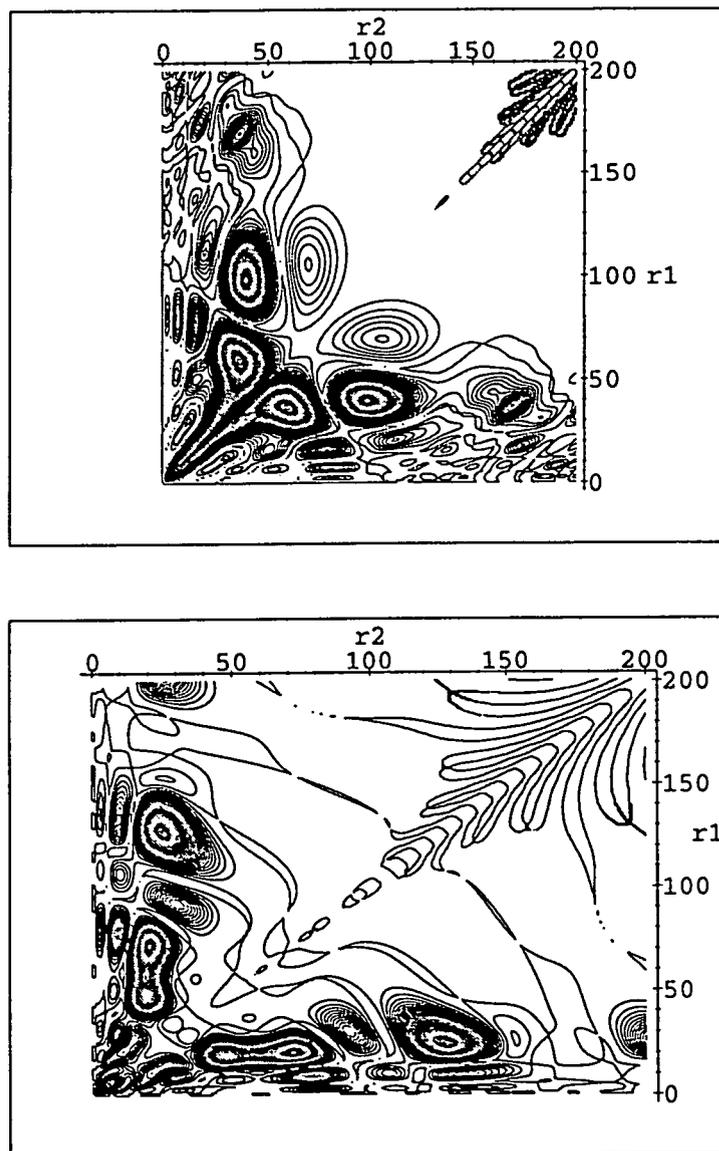


FIG. 5.26 - $|\Psi|^2(r_1, r_2, \theta_{12} = 0)$ pour les états $N = 7, n = 7, K = -6$ (en haut) et $N = 7, n = 8, K = -4$ (en bas). La valeur de $1/Z$ est 0.2. Les valeurs moyennes de $\cos \theta_{12}$ sont respectivement 0.436 et 0.169. Les largeurs sont respectivement $6.8E - 7$ et $4.8E - 6$. L'échange entre les deux états commence.

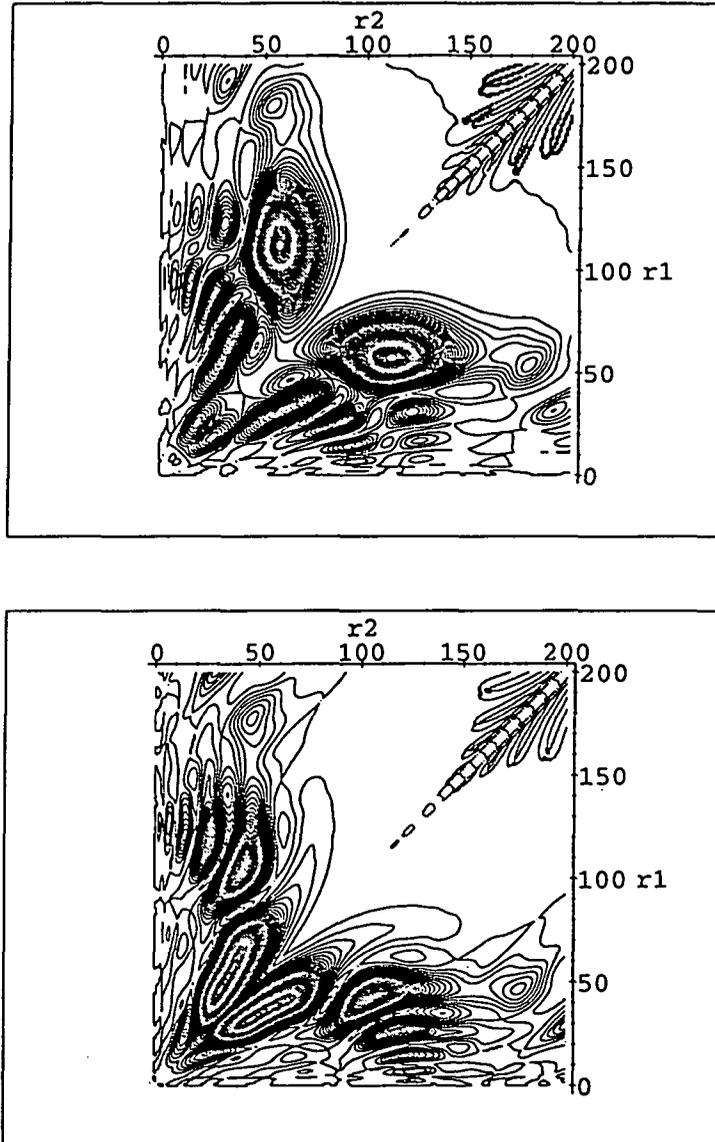


FIG. 5.27 - $|\Psi|^2(r_1, r_2, \theta_{12} = 0)$ pour les états $N = 7, n = 7, K = -6$ (en haut) et $N = 7, n = 8, K = -4$ (en bas). La valeur de $1/Z$ est 0.25. Les valeurs moyennes de $\cos \theta_{12}$ sont respectivement 0.417 et 0.446. Les largeurs sont respectivement $7.6E - 5$ et $7.6E - 5$. L'équilibre entre ces propriétés est caractéristique de l'échange entre ces deux états. On est au milieu de l'anticroisement.

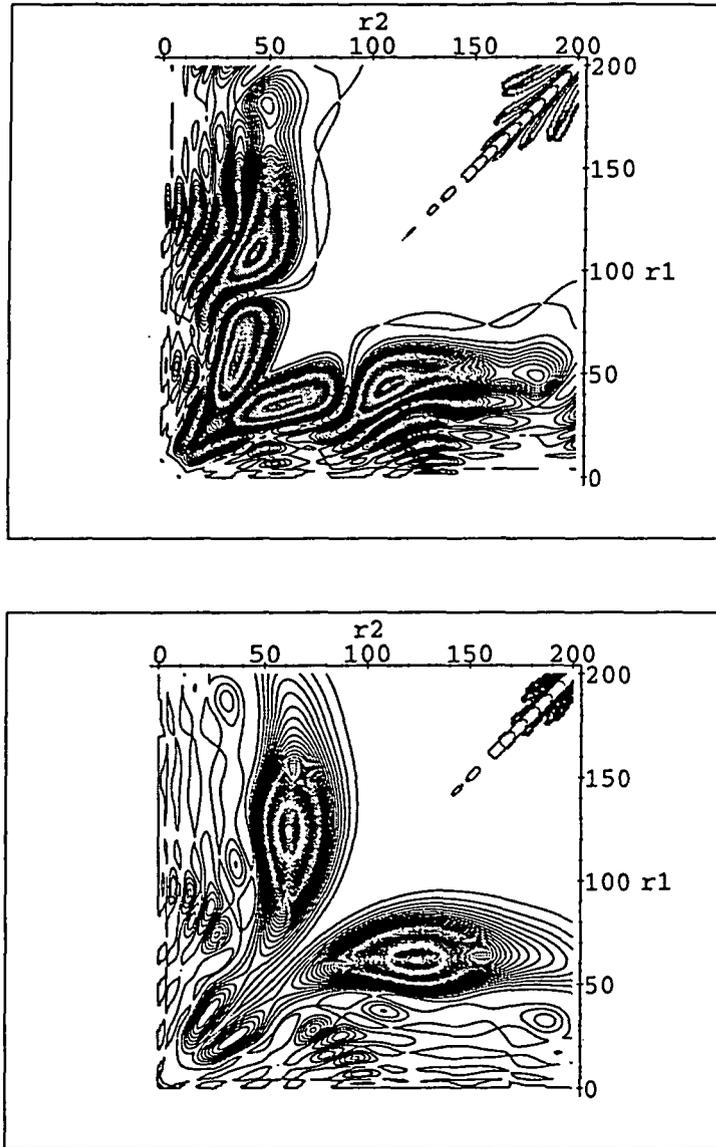


FIG. 5.28 - $|\Psi|^2(r_1, r_2, \theta_{12} = 0)$ pour les états $N = 7, n = 8, K = -4$ (en haut) et $N = 7, n = 7, K = -6$ (en bas). Les états sont en continuité avec ceux de la figure précédente, mais pour être consistant avec la notation d'Herrick, les nombres quantiques ont été échangés entre les deux états. La valeur de $1/Z$ est 0.3. Les valeurs moyennes de $\cos \theta_{12}$ sont respectivement 0.430 et 0.505. Les largeurs sont respectivement $1.2E - 4$ et $2.0E - 5$. Une fois encore on observe le phénomène de stabilisation après l'anticroisement.

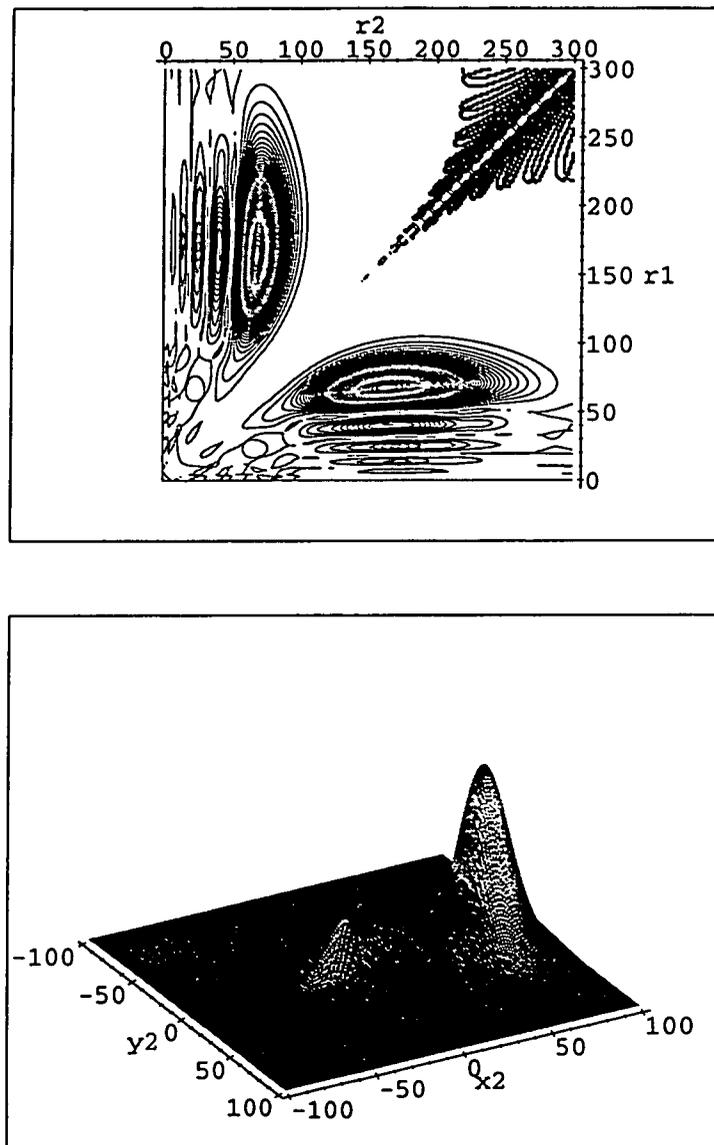


FIG. 5.29 - Etat "frozen-planet" $N = 7, n = 7, K = -6$ (6,0,0 dans la notation de la référence [51]) pour la valeur $1/Z = 0.4$. La figure du haut donne la densité de probabilité pour $\theta_{12} = 0$ fixé et celle du bas donne la probabilité de présence de l'électron interne, l'électron externe étant fixé à la valeur $r_1 = 170$ unités atomiques, sur l'axe $(0, X)$ (ce qui correspond au maximum de la densité de probabilité à θ_{12} fixé). Le noyau se trouve à la position $(0, 0)$. La probabilité de trouver l'électron interne du même côté que le noyau est la plus importante. La valeur moyenne de $\cos \theta_{12}$ vaut 0.721 et la largeur vaut $1.1E - 6$.

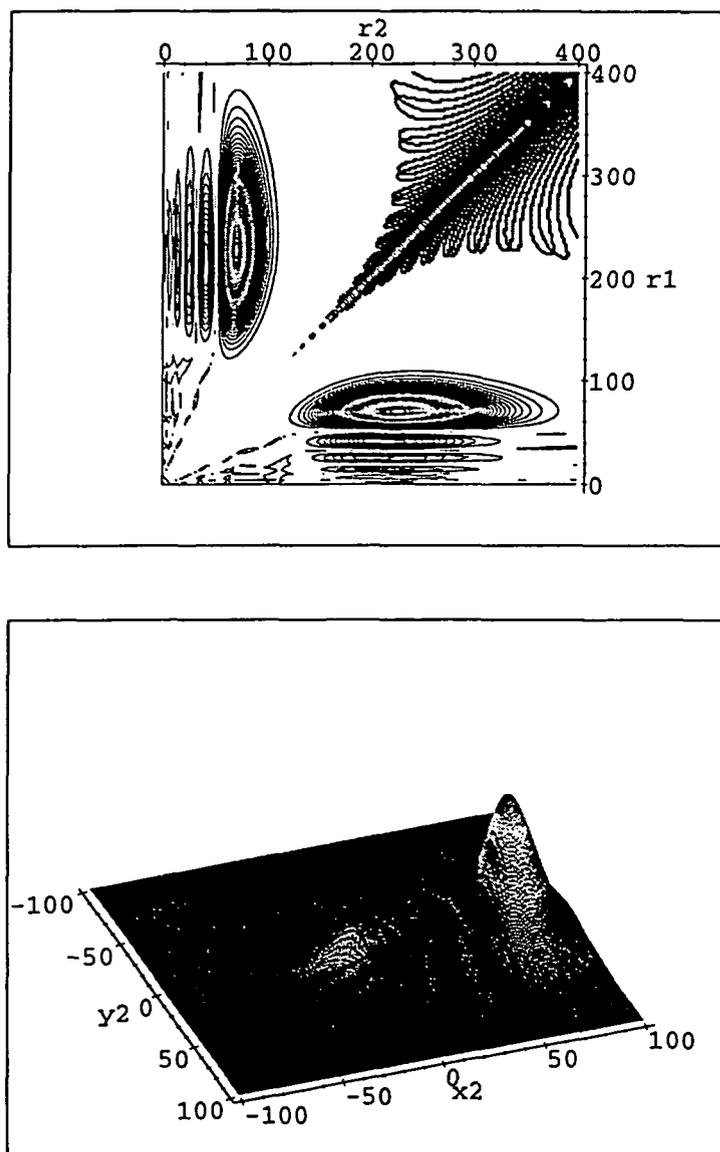


FIG. 5.30 - Etat "frozen-planet" $N = 7, n = 7, K = -6$ (6, 0, 0 dans la notation de la référence [51]) pour la valeur $1/Z = 0.5$ (atome d'hélium). La figure du haut donne la densité de probabilité pour $\theta_{12} = 0$ fixé et celle du bas donne la probabilité de présence de l'électron interne, l'électron externe étant fixé à la valeur $r_1 = 250$ unités atomiques (qui correspond à la valeur classique autour de laquelle cet électron oscille). Le noyau se trouve à la position (0, 0). La valeur moyenne de $\cos \theta_{12}$ vaut 0.776 et la largeur vaut $1.0E - 7$.

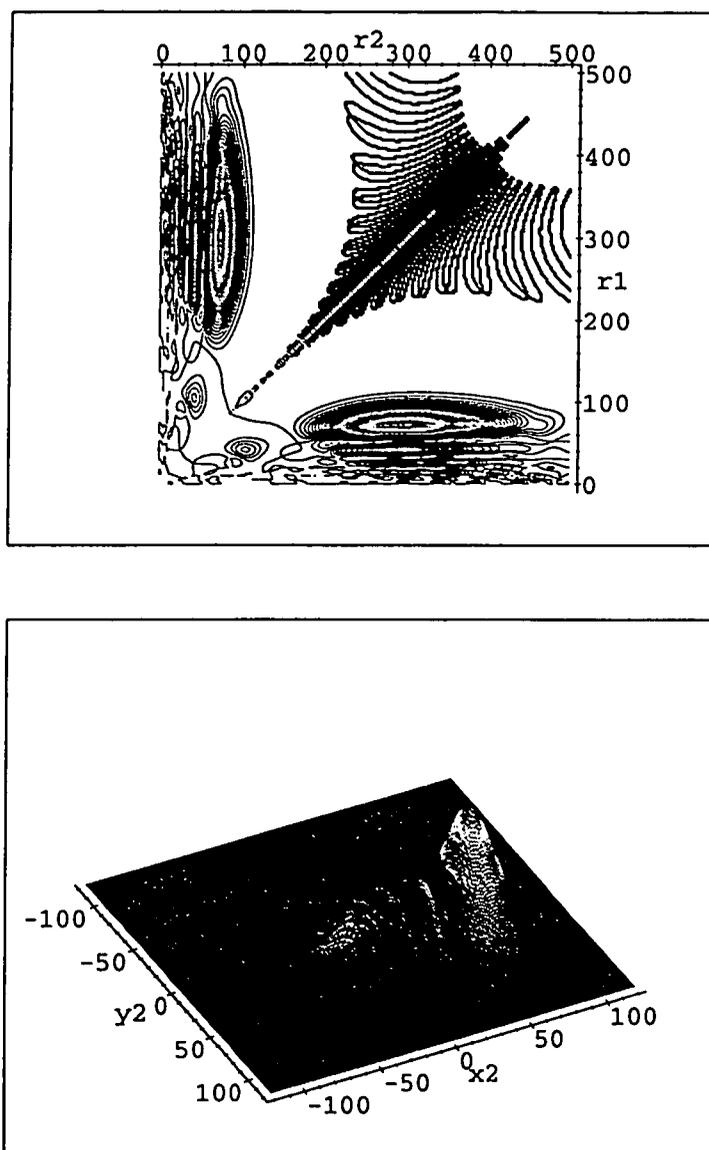


FIG. 5.31 - Etat "frozen-planet" $N = 7, n = 7, K = -6$ (6,0,0 dans la notation de la référence [51]) pour la valeur $1/Z = 0.6$. La figure du haut donne la densité de probabilité pour $\theta_{12} = 0$ fixé et celle du bas donne la probabilité de présence de l'électron interne, l'électron externe étant fixé à la valeur $r_1 = 300$ unités atomiques, sur l'axe $(0, X)$. Le noyau se trouve à la position $(0, 0)$. La valeur moyenne de $\cos \theta_{12}$ vaut 0.854 et la largeur vaut $7.8E - 7$.

De même que pour la série $N = 4$, les anticroisements de niveaux se traduisent donc par des échanges de corrélation angulaire et par une stabilisation (diminution importante des largeurs) de l'état "frozen-planet", cette dernière étant mise en valeur par la figure 5.32 pour la série $N = 7$.

La figure 5.33 est aussi extrêmement intéressante, puisqu'elle montre que, malgré la complexité de la dynamique des niveaux, la théorie introduite par Herrick reste valide. Cette figure donne la valeur moyenne de $\cos \theta_{12}$ en fonction de $1/Z$ pour la série $N = 6$. Mis à part les valeurs de $1/Z$ pour lesquelles il se produit des anticroisements de niveaux, les états se répartissent régulièrement autour de six valeurs, en accord avec la prédiction donnée par Herrick. Finalement des deux nombres quantiques N et K , c'est N qui cesse le premier d'être un bon nombre quantique (mélange entre séries issues de seuils différents), tandis que K reste un bon nombre quantique pour des états très excités. Semi-classiquement, le fait que K reste un bon nombre quantique est directement relié au fait que les deux classes de trajectoires colinéaires (eZe et Zee) sont stables par rapport à une perturbation brisant l'alignement. Le nombre quantique N est, quant à lui, relié à la dynamique radiale (r_1 et r_2). C'est le fait que cette dynamique radiale est chaotique dans le cas des trajectoires du type eZe qui explique que N cesse d'être un bon nombre quantique. Ce comportement est un exemple de la complexité de l'atome d'hélium (plus généralement des atomes à deux électrons) liée au fait que la dynamique classique n'est jamais entièrement chaotique et qu'il subsiste toujours des zones de l'espace des phases régulières. Cela peut-être, comme pour les orbites eZe , une stabilité dans une certaine direction, ou bien une orbite entièrement stable (l'orbite "frozen-planet" en est un exemple), ou bien encore il se peut que le long d'une orbite donnée, il existe des zones où le mouvement est quasi-intégrable: intermittence [106] (par exemple lorsque l'un des deux électrons s'éloigne à des grandes distances du noyau et de l'autre électron). Un tel système est dit mixte (coexistence de chaos et de régularité). Alors que dans le cas d'un système entièrement chaotique, les propriétés statistiques de la dynamique des niveaux peuvent être bien décrites par la théorie des matrices aléatoires [107, 108] dans le cas des atomes à deux électrons les aspects non-universels de la dynamique des niveaux ne peuvent être compris que grâce à la dynamique classique. En outre, l'aspect régulière ou chaotique de la dynamique classique influence la durée de vie des états quantiques: un état "localisé" le long d'une trajectoire stable le restera plus longtemps et de ce fait s'ionisera au bout d'un temps plus long. Ainsi, les états dont la valeur moyenne de $\cos \theta_{12}$ est proche de -1 , plus influencés par les orbites du type "asymmetric stretch" (instable), présentent généralement des largeurs importantes. En pratique leur durée de vie est égale à quelques périodes classiques. Ceci est un autre point qui rend plus compliquée l'étude

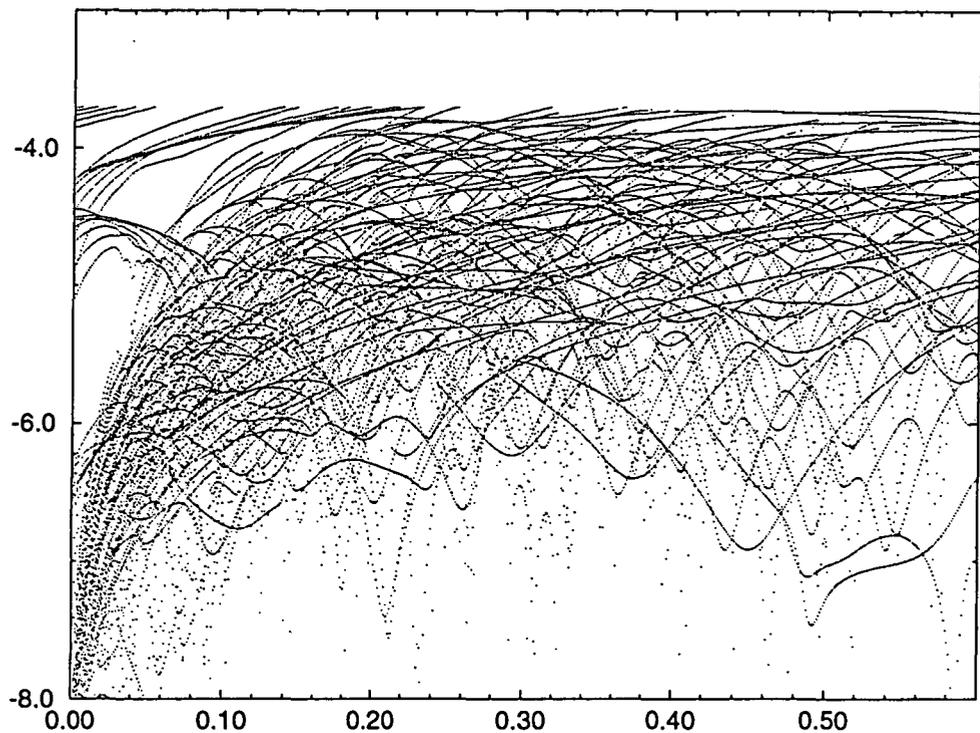


FIG. 5.32 - $\log(\frac{\Gamma}{2})$ en fonction de $1/Z$ pour la série $N = 7$, où Γ est la largeur de chaque état. La dynamique de ces largeurs est extrêmement complexe, mais on observe clairement pour certaines valeurs de $1/Z$ une nette stabilisation de certains états. Cette stabilisation est généralement consécutive à un anticroisement large entre deux niveaux, conduisant à l'apparition d'un état localisé le long de l'orbite "frozen-planet".

de la dynamique des niveaux (donc de l'atome d'hélium), puisque les effets du chaos sur l'énergie des niveaux est limitée par la largeur de ces mêmes niveaux. Il est clair qu'une étude plus approfondie de cette relation entre la dynamique classique mixte d'un système ouvert et la dynamique des niveaux est nécessaire.

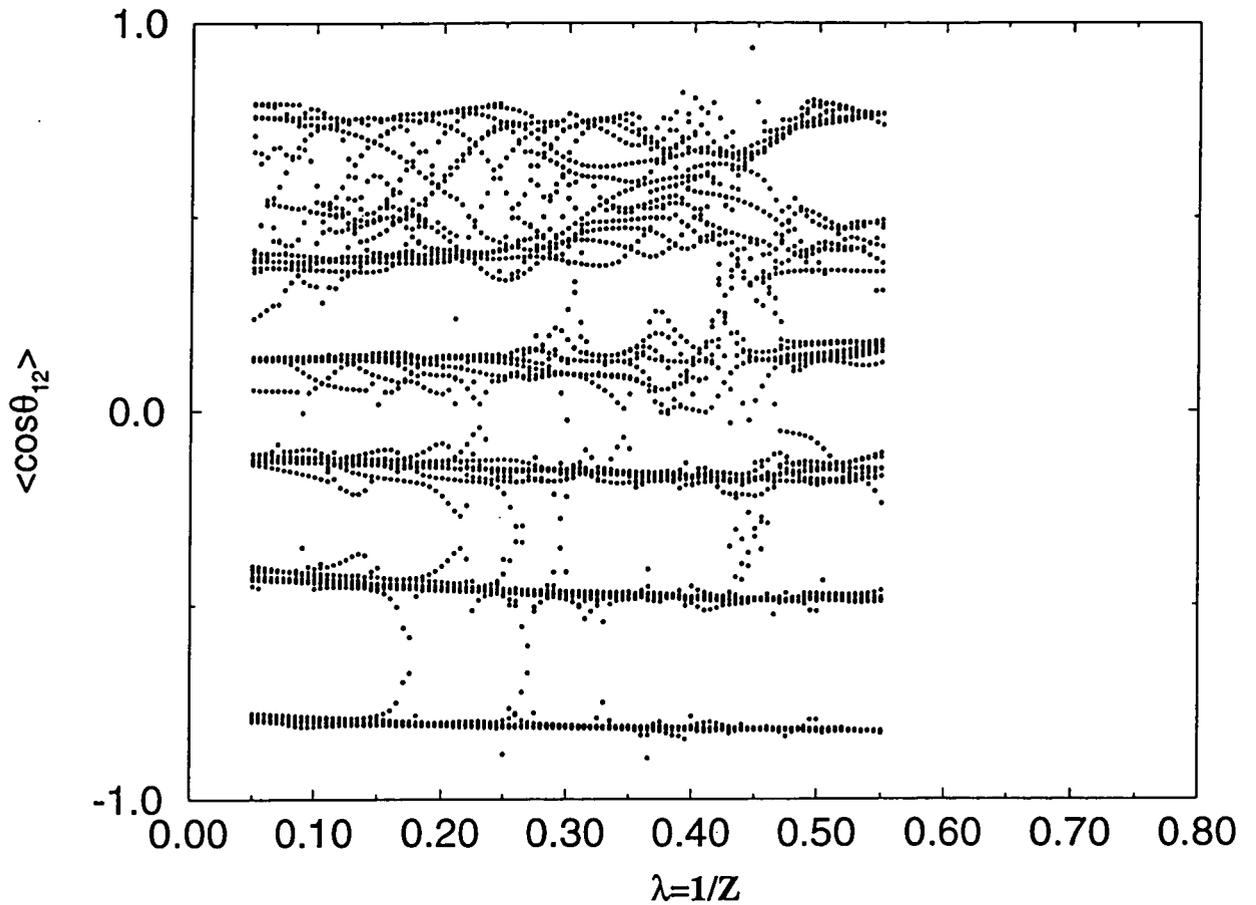


FIG. 5.33 - Valeur moyenne de $\cos \theta_{12}$ en fonction de $1/Z$ pour la série $N = 6$. La théorie introduite par Herrick reste étonnamment valide, ce qui s'explique par le fait que toutes les orbites colinéaires sont stables par rapport à des perturbations supprimant l'alignement des trois particules.

6. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Au cours de ce travail de thèse, nous avons pu faire ressortir de nombreux aspects de la complexité du problème coulombien à trois corps. La première difficulté est de résoudre de manière exacte le problème quantique. Nous avons alors pu mettre en évidence la puissance de la théorie des groupes pour préparer le problème initial à une résolution numérique efficace. Cette efficacité a pu être vérifiée sur différents exemples (atome d'hélium, ion moléculaire H_2^+) par comparaison directe avec des résultats expérimentaux. Puis nous avons étudié certaines conséquences de la dynamique classique chaotique pour le système quantique dans le cas des atomes à deux électrons. Nous avons pu ainsi mettre en évidence le rôle fondamental des orbites colinéaires (configurations Zee et eZe) pour les états stationnaires de moment angulaire total nul ($^1S^e$) et de moment angulaire total égal à un ($^1P^o$), ces derniers étant directement accessibles à l'expérience. Enfin, dans le cadre de la dynamique des niveaux, nous avons montré de façon qualitative comment les états d'une durée de vie très longue se construisaient par suite de multiples anticroisements et se localisaient le long de l'orbite périodique stable "Frozen Planet".

Même si au cours de ce travail de thèse, de nombreux points ont pu être abordés, le problème coulombien à trois corps en mécanique quantique est loin d'être entièrement résolu et ce travail de thèse s'ouvre sur de nombreuses perspectives, dont nous donnons quelques exemples :

- quantification semi-classique des états de moment angulaire total non nul, calcul semi-classique de la section efficace de photo-ionisation.
- approfondir la dynamique des niveaux en apportant des résultats quantitatifs (statistique de l'écart entre les niveaux voisins, des largeurs des états auto-ionisants, des tailles d'anticroisements).
- un autre aspect du lien quantique-classique : localisation des états dans l'espace des phases (représentation de Husimi). Eventuellement ce tra-

vail pourra être fait sur le problème unidimensionnel pour travailler à des valeurs de \hbar beaucoup plus faibles.

- Dynamique temporelle: propagation exacte et semi-classique de paquets d'onde, comportement aux temps longs dans les domaines de recouvrement fort de résonances (décroissance algébrique?).
- comparaison avec les expériences: corrections relativistes et d'électrodynamique quantique, états de moment angulaire plus élevé (\mathbf{D} , \mathbf{F}).
- perspective métrologique: mesure du rapport masse de l'électron/masse du proton.

ANNEXE

A Hamiltonien effectif des états P^e

En injectant la fonction d'onde $\Psi_{10}^e = \sin \theta \sin \phi \Phi^e$ dans les équations (3.23) et (3.24), on obtient pour Φ^e les hamiltoniens effectifs suivants :

$$(7.1) \quad \mathbf{H}_{M=\infty} = - \left\{ \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} + \left(\frac{\zeta^2}{R^2} + \frac{1}{4} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \left(\frac{\rho^2}{R^2} + \frac{1}{4} \right) \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} - \frac{2}{R^2} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} + 1 \right) \left(\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} + \frac{1}{2} \right) - \frac{2}{R^2} - \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\zeta^2}{R^2} - \frac{\rho^2}{R^2} + \frac{1}{4} \right) \right\} + V(R, \rho, \zeta)$$

$$(7.2) \quad \mathbf{H}_{\text{pol}} = -\frac{1}{2M} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} - \frac{1}{\rho^2} \right\}$$

(7.3)

B Factorisation des états P^o

L'idée de la factorisation est basée sur la forme des fonctions d'ondes obtenues en utilisant la théorie de l'addition des moment cinétiques. On montre d'abord que le changement de fonction 3.38 est général.

On peut illustrer la factorisation complète 3.40 dans le cas particulier intégrable ($\frac{1}{2} = 0$). On a alors deux atomes d'hydrogène indépendants. La base non couplée est du type :

$$|n_1 l_1 m_1\rangle \otimes |n_2 l_2 m_2\rangle$$

On veut se placer dans la base couplée :

$$|n_1 n_2 l_1 l_2, L M\rangle$$

Dans notre cas, on s'intéresse à $L = 1, M = 0, |l_1 - l_2| = 1$ (états impairs). On considère le cas particulier ($n_1 = 3, l_1 = 2$) et ($n_2 = 2, l_2 = 1$) (état $3d2p$), mais on peut montrer que c'est tout-à-fait général. Les coefficients de Clebsch-Gordan nous donnent dans ce cas :

$$\begin{aligned} |n_1 n_2 2 1 1 0\rangle = & -\sqrt{\frac{2}{5}} |n_1 2 0\rangle \otimes |n_2 1 0\rangle \\ & + \sqrt{\frac{3}{10}} \left(|n_1 2 1\rangle \otimes |n_2 1 - 1\rangle + |n_1 2 - 1\rangle \otimes |n_2 1 1\rangle \right) \end{aligned}$$

Après quelques calculs, on obtient la fonction d'onde suivante :

$$|3 2 2 1 1 0\rangle \propto (3z_1(x_1x_2 + y_1y_2) + z_2(3z_1^2 - r_1^2)) e^{-\frac{r_1}{3} - \frac{r_2}{2}}$$

Or, on a justement :

$$\begin{cases} z_1 = \left(\zeta + \frac{R}{2}\right) \cos \theta - \rho \sin \theta \cos \phi \\ z_2 = \left(\zeta - \frac{R}{2}\right) \cos \theta - \rho \sin \theta \cos \phi \end{cases}$$

On retrouve alors exactement la forme donnée par le changement de fonction (3.38) avec $F = 3(x_1x_2 + y_1y_2)e^{-\frac{r_1}{3} - \frac{r_2}{2}}$ et $G = (3z_1^2 - r_1^2)e^{-\frac{r_1}{3} - \frac{r_2}{2}}$. Il est clair que G et F sont indépendantes. Si maintenant on considère la combinaison $3d2p \pm 2p3d$, on obtient :

$$\begin{aligned} \Psi^\pm \propto & (3z_1(x_1x_2 + y_1y_2) + z_2(3z_1^2 - r_1^2)) e^d \\ & \pm (3z_2(x_1x_2 + y_1y_2) + z_1(3z_2^2 - r_2^2)) e^e \end{aligned}$$

avec

$$e^d = e^{-\frac{r_1}{3} - \frac{r_2}{2}} \quad e^e = e^{-\frac{r_1}{2} - \frac{r_2}{3}}$$

On réécrit cette fonction d'onde de manière à faire apparaître la factorisation :

$$\begin{aligned} \Psi^\pm \propto & z_1(3(x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2)e^d \mp r_2^2e^e) \\ & \pm z_2(3(x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2)e^e \mp r_1^2e^d) \end{aligned}$$

Dans ce cas, en posant $F^\pm = 3(x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2)e^d \mp r_2^2e^e$, on a bien la forme annoncée $\Psi^\pm = z_1F^\pm \pm z_2\tilde{F}^\pm$ (changer ζ en $-\zeta$ est équivalent à échanger les rôles de r_1 et r_2).

Plus généralement, un état P^0 ($M = 0$) va s'écrire comme combinaison linéaire des états suivants :

$$(7.4) \quad |n_1 n_2\rangle \otimes |l l + 1 L 0\rangle \quad \text{et} \quad |n_2 n_1\rangle \otimes |l + 1 l L 0\rangle$$

Or $|l, l + 1, L, 0\rangle$ s'écrit :

$$(7.5) \quad \sum_{m=-l}^l \langle l, m, l + 1, -m | l, l + 1, L, 0\rangle |l m\rangle \otimes |l + 1 - m\rangle$$

soit encore en représentation $|\theta_1 \phi_1 \theta_2, \phi_2\rangle$:

$$(7.6) \quad \sum_{m=-l}^l \langle l m l + 1 - m | l l + 1 L 0\rangle Y_l^m(\theta_1, \phi_1) Y_{l+1}^{-m}(\theta_2, \phi_2)$$

après quelques calculs, on arrive à l'expression suivante :

$$(7.7) \quad \sum_{m=0}^l C(l, l + 1, m) P_l^m(\theta_1) P_{l+1}^m(\theta_2) \cos m(\phi_1 - \phi_2)$$

où les $C(l, l + 1, m)$ sont des coefficients et $P_i^j(\theta)$ sont les polynômes de Legendre généralisés [109]. La propriété de ces polynômes qui nous intéresse est que si $i - j$ est impair, il est possible de mettre $\cos \theta$ en facteur dans P_i^j . En remarquant que dans l'expression (7.7), l'un des deux termes $l - m$ ou $l + 1 - m$ est impair, on pourra toujours factoriser soit $\cos \theta_1$, soit $\cos \theta_2$. De plus, comme on a $l \geq m$, cela signifie que si on a factorisé $\cos \theta_1$ alors nécessairement, on a $l \geq 1$, soit encore $l_1 \geq 1$. Et de plus, on a nécessairement $l_2 = l + 1 \geq 1$. Comme une fonction hydrogéoïde de moment angulaire l se met sous la forme $r^l R_{nl}(r)$, les deux conditions précédentes nous assurent que si l'on a pu factoriser par $\cos \theta_1$ alors il est aussi possible de factoriser par r_1 et de même pour la factorisation en $\cos \theta_2$. Finalement, on peut toujours factoriser par $r_1 \cos \theta_1$ ou $r_2 \cos \theta_2$ dans chaque terme de l'expression (7.7), c'est-à-dire par z_1 ou z_2 . On peut donc réécrire cette expression sous la forme :

$$(7.8) \quad z_1 A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + z_2 B(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

et en symétrisant (ou antisymétrisant) cette expression, on obtient pour les états P^o :

$$(7.9) \quad \Psi_{\pm} = z_1 [A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \pm B(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)] \pm z_2 [A(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \pm B(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]$$

ce qui est presque le résultats annoncé. On peut montrer que $A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \pm B(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ ne dépend que de (r_1, r_1, θ_{12}) à partir du même calcul, mais cela suppose de regarder en détail les expressions précédentes et cela sort du cadre de cette annexe.

C Termes cinétiques des états P^o

$$\begin{aligned} -T_{P^o}^d &= -\left(\zeta + \frac{R}{2}\right)^2 + \rho^2 \Big) T_S + \left(\zeta + \frac{R}{2}\right) \frac{\partial}{\partial R} \\ &\quad + \frac{1}{2} \left(\zeta + \frac{R}{2} + 2\frac{\rho^2}{R}\right) \frac{\partial}{\partial \zeta} + \frac{1}{2} \left(\rho - 2\frac{\zeta\rho}{R}\right) \frac{\partial}{\partial \rho} \\ -T_{P^o}^e &= -\left(\zeta^2 - \frac{R^2}{4} + \rho^2\right) T_S - \left(\zeta + \frac{R}{2}\right) \frac{\partial}{\partial R} \\ &\quad + \frac{1}{2} \left(\zeta + \frac{R}{2} - 2\frac{\rho^2}{R}\right) \frac{\partial}{\partial \zeta} + \frac{1}{2} \left(\rho + \frac{\zeta\rho}{R}\right) \frac{\partial}{\partial \rho} \end{aligned}$$

où T_S est la partie cinétique de H_S .

D Groupe dynamique de l'atome d'hydrogène et le problème à trois corps

On écrit l'hamiltonien total sous la forme $H_0 + \lambda V$, où $V = 1/r_{12}$ et $\lambda = 1/Z$. La difficulté provient du fait que r_{12} s'écrit comme la racine carrée de l'expression $r_1^2 + r_2^2 - 2\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2$. Or si cette expression peut être parfaitement exprimée en fonction des opérateurs des groupes dynamiques $SO(4, 2)$ de chaque électron et donc engendre a priori des règles de sélection, ce n'est plus le cas pour r_{12} (quand on calcul la racine carrée d'un opérateur, on perd en général toutes les règles de sélection).

On peut contourner cette difficulté par le calcul suivant. On part de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$(7.10) \quad \left(H_0 + \lambda \frac{1}{r_{12}} \right) |\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

que l'on réécrit sous la forme suivante :

$$(7.11) \quad r_{12} (H_0 - E) |\psi\rangle = -\lambda |\psi\rangle$$

multipliant cette équation à droite par $r_{12} (H_0 - E)$, on obtient une nouvelle équation :

$$(7.12) \quad r_{12} (H_0 - E) r_{12} (H_0 - E) |\psi\rangle = \lambda^2 |\psi\rangle$$

qui est réécrite de la façon suivante :

$$(7.13) \quad \{ r_{12}^2 (H_0 - E) (H_0 - E) + r_{12} [H_0, r_{12}] (H_0 - E) \} |\psi\rangle = \lambda^2 |\psi\rangle$$

Ce qui est alors remarquable, c'est que non seulement l'opérateur r_{12}^2 s'exprime parfaitement en terme des groupes $SO(4, 2)$, mais aussi l'opérateur $r_{12} [H_0, r_{12}]$. Cette équation de Schrödinger pourrait donc être le point de départ d'une théorie de groupe dynamique du problème coulombien à trois corps à partir du groupe dynamique coulombien à deux corps.

Mais, si on a pu obtenir une approche plus satisfaisante au point de vue théorique, numériquement cette approche sera probablement moins efficace que l'approche type coordonnées périmétriques, car les matrices que l'on obtiendrait seront nettement plus larges.

E Hamiltoniens dans la base sturmienne

Dans la suite, S_i^u signifie $S_i^{\alpha_u}$ pour $u = (x, y, z)$ et $i = (1, 2, 3)$ et avec $\alpha = \alpha_x = 2\alpha_y = 2\alpha_z$. On pose aussi $U^x = S_1^x + S_3^x$, ${}_i S^x = (S_1^x + S_3^x)({}_i S_2^x) + ({}_i S_2^x)(S_1^x + S_3^x)$ et les expressions équivalentes pour y et z . On a alors :

$$\begin{aligned}
-\mathbf{H}_S = & \frac{1}{\alpha} \left(16 (U^{z^2} + U^{y^2}) (S_1^x - S_3^x) + 8 (U^y + U^z) (S_1^{x^2} - S_3^{x^2}) \right. \\
& + 4 (U^{x^2} + 2U^x U^z + 2U^{z^2}) (S_1^y - S_3^y) + 8 (U^x + U^z) (S_1^{y^2} - S_3^{y^2}) \\
& + 4 (U^{x^2} + 2U^x U^y + 2U^{y^2}) (S_1^z - S_3^z) + 8 (U^x + U^y) (S_1^{z^2} - S_3^{z^2}) \\
& \left. - 4(iS^x)(iS_2^y + iS_2^z) - 8(iS^y)(iS_2^x) - 8(iS^z)(iS_2^x) \right) \\
& + \frac{32}{\alpha^2} (U^x + U^y + U^z) (U^y + U^z) - \frac{1}{Z} \frac{8}{\alpha^2} (U^x + 2U^y) (U^x + 2U^z) \\
& + E \frac{16}{\alpha^3} (U^x + 2U^y) (U^x + 2U^z) (U^y + U^z)
\end{aligned}$$

Les termes de masse finie s'écrivent :

$$\begin{aligned}
-\mathbf{H}_{S_{\text{pol}}} = & \frac{1}{\alpha 2M} \left(16 (U^{y^2} + U^{z^2} + 2U^y U^z) (S_1^x - S_3^x) + 8 (U^y + U^z) (S_1^{x^2} - S_3^{x^2}) \right. \\
& + 8U^{z^2} (S_1^y - S_3^y) + 8U^z (S_1^{y^2} - S_3^{y^2}) + 8U^{y^2} (S_1^z - S_3^z) + 8U^y (S_1^{z^2} - S_3^{z^2}) \\
& \left. - 8(iS^y)(iS_2^z) - 8(iS^z)(iS_2^y) \right)
\end{aligned}$$

Les expressions des hamiltoniens \mathbf{P}^o sont plus compliquées. On peut les décomposer en plusieurs parties de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}_{\mathbf{P}^o}^{\pm} = & \frac{1}{\alpha^3} (\mathbf{T}^d \pm (\mathbf{T}^{eh} + \mathbf{T}^{ea})) - \frac{1}{\alpha^4} (\mathbf{V}_1^d \pm \mathbf{V}_1^e) \\
& + \frac{1}{Z} \frac{1}{\alpha^4} (\mathbf{V}_2^d \pm \mathbf{V}_2^e) - E \frac{1}{\alpha^5} (\mathbf{B}^d \pm \mathbf{B}^e)
\end{aligned}$$

Les indices d signifie que cet opérateur agit sur $F(x, y, z)$ et e sur $\tilde{F} = F(x, z, y)$. On introduit les notations suivantes :

$$\begin{aligned}
iT^x &= U^x (iS_2^x) U^x & iR^x &= U^x (iS^x) U^x \\
V^x &= U^x (S_1^x - S_3^x) U^x & W^x &= U^x (S_1^{x^2} - S_3^{x^2}) U^x
\end{aligned}$$

et les expressions équivalentes pour y et z . On a alors :

$$\begin{aligned}
-\mathbf{T}^d = & 256 (U^y U^z + U^y U^z) (S_1^x - S_3^x) \\
& + 128 (2U^y U^z + U^y U^z + 3U^y U^z) (S_1^{x^2} - S_3^{x^2}) \\
& + 16 (U^{x^4} + 2U^{x^3} U^z + 2U^{x^2} U^z) (S_1^y - S_3^y) \\
& + 32 (3U^{x^3} + 5U^{x^2} U^z + 4U^x U^z) (S_1^{y^2} - S_3^{y^2}) \\
& + 16 (U^{x^4} + 6U^{x^3} U^y + 14U^{x^2} U^y + 16U^x U^y + 8U^y) (S_1^z - S_3^z) \\
& + 32 (U^{x^3} + 5U^{x^2} U^y + 8U^x U^y + 4U^y) (S_1^{z^2} - S_3^{z^2}) \\
& + 64 (3U^{y^2} + 2U^y U^z + U^z) V^x + 64 (3U^{x^2} + 4U^x U^z + 2U^z) V^y \\
& + 32 (U^y + U^z) W^x + 128 (U^x + U^z) W^y \\
& - 128 U^{y^2} (iS_2^z)(iS^z) - 128 (iR^y)(iS_2^z) - 64 U^{y^2} (iS^x)(iS_2^z) \\
& - 64 U^y (iS^x)(iS^z) - 192 (iS^x)(iT^y) - 16 (iR^x)(iS_2^y + iS_2^z) \\
& - 32 (iT^x)(iS^z) - 96 (iT^x)(iS^y) - 128 U^y (iT^x)(iS_2^z) \\
& - 128 U^x U^y U^z + 32 U^{x^2} U^y - 256 U^{y^2} U^z - 64 U^{x^2} U^z - 128 U^x U^z \\
& - 256 U^y U^z
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
-\mathbf{T}^{eh} = & -256 (U^{y^3} U^z + U^y U^z) (S_1^x - S_3^x) + 128 (U^{y^3} + U^z) (S_1^{x^2} - S_3^{x^2}) \\
& + 128 (U^{y^2} + U^y U^z + U^z) V^x + 32 (U^y + U^z) W^x \\
& + 16 (U^{x^4} + 4U^{x^3} U^z + 6U^{x^2} U^z + 4U^x U^z) (S_1^y - S_3^y) \\
& + 32 (2U^{x^3} + 3U^{x^2} U^z - 4U^z) (S_1^{y^2} - S_3^{y^2}) + 64 (U^{x^2} - U^x U^z - 2U^z) V^y \\
& + 16 (U^{x^4} + 4U^{x^3} U^y + 6U^{x^2} U^y + 4U^x U^y) (S_1^z - S_3^z) \\
& + 32 (2U^{x^3} + 3U^{x^2} U^y - 4U^y) (S_1^{z^2} - S_3^{z^2}) + 64 (U^{x^2} - U^x U^y - 2U^y) V^z \\
& + 256 U^y (iS_2^z)(iT^z) + 256 U^z (iS_2^z)(iT^y) - 64 (iS^x)(iT^y + iT^z) \\
& - 64 U^z (iT^x)(iS_2^y) - 64 U^y (iT^x)(iS_2^z) - 64 (iT^x)(iS^y + iS^z)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
-\mathbf{T}^{ea} = & 128 (U^{z^3} - U^{y^3} + 2U^y U^z - 2U^z U^y) (iS_2^z) + 64 (U^{z^2} - U^{y^2}) (iS^x) \\
& + 32 (U^z - U^y)(iT^x) + 64 U^x (U^z (iS^y) - U^y (iS^z)) + 64 U^x (iT^y - iT^z) \\
& + 64 U^x (U^{y^2} (iS_2^z) - U^{z^2} (iS_2^y)) + 48 U^{x^2} (iS^y - iS^z) \\
& + 96 U^{x^2} (U^z (iS_2^y) - U^y (iS_2^z)) + 32 U^{x^3} (iS_2^y - iS_2^z) \\
& + 128 U^{y^3} (iS_2^z) - 128 U^{z^3} (iS_2^y) + 64 U^{y^2} (iS^z) - 64 U^{z^2} (iS^y)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_1^d &= 128U^{x3}U^y + 128U^{x3}U^z + 640U^{x2}U^{y2} + 768U^{x2}U^yU^z + 128U^{x2}U^z \\ &+ 1024U^xU^{y3} + 1536U^xU^{y2}U^z + 512U^xU^yU^{z2} \\ &+ 512U^{y4} + 1024U^{y3}U^z + 512U^{y2}U^{z2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_1^c &= 128U^{x3}(U^y + U^z) + 384U^{x2}(U^y + U^z)^2 + 256U^xU^yU^z(U^y + U^z) \\ &+ 256U^x(U^{y3} + U^{z3}) - 512U^yU^z(U^y + U^z)^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_2^d &= 32U^{x4} + 64U^{x3}U^z + 192U^{x3}U^y + 384U^{x2}U^yU^z + 384U^{x2}U^{y2} \\ &+ 768U^xU^{y2}U^z + 256U^xU^{y3} + 512U^{y3}U^z \end{aligned}$$

$$V_2^c = 32U^{x4} + 128U^{x3}(U^y + U^z) + 128U^{x2}(U^y + U^z)^2 - 512U^{y2}U^{z2}$$

$$\begin{aligned} B^d &= 64U^{x4}(U^y + U^z) + 384U^{x3}U^{y2} + 512U^{x3}U^yU^z + 128U^{x3}U^{z2} \\ &+ 768U^{x2}U^y(U^y + U^z)^2 + 512U^xU^{y2}(U^{y2} + 4U^yU^z + 3U^{z2}) \\ &+ 1024U^{y3}U^z(U^y + U^z) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B^c &= 64U^{x4}(U^y + U^z) + 256U^{x3}(U^y + U^z)^2 + 256U^{x2}(U^y + U^z)^3 \\ &- 1024U^{y2}U^{z2}(U^y + U^z) \end{aligned}$$

De même le terme de masse finie se met sous la forme :

$$H_{P^0 \text{ pol}}^\pm = \frac{1}{2M} \frac{1}{\alpha^3} (\mathbf{T}_{\text{pol}}^d \pm (\mathbf{T}_{\text{pol}}^{eh} + \mathbf{T}_{\text{pol}}^{ea}))$$

avec

$$\begin{aligned}
-\mathbf{T}_{\text{pol}}^d &= 512U^y{}^2(U^y + U^z)^2(S_1^x - S_3^x) \\
&+ 256(3U^y{}^3 + 5U^y{}^2U^z + 2U^yU^z{}^2)(S_1^{x^2} - S_3^{x^2}) \\
&+ 128(3U^y{}^2 + 4U^yU^z + U^z{}^2)V^x + 64(U^y + U^z)W^x \\
&+ 64U^x{}^2U^z{}^2(S_1^y - S_3^y) + 64U^xU^z(U^x + 4U^z)(S_1^{y^2} - S_3^{y^2}) \\
&+ 256U^z(U^x + U^z)V^y + 256U^zW^y \\
&+ 64U^y{}^2(U^x{}^2 + 4U^xU^y + 4U^y{}^2)(S_1^z - S_3^z) \\
&+ 64U^y(U^x{}^2 + 2U^y{}^2)(S_1^{z^2} - S_3^{z^2}) \\
&- 64U^x{}^2(iS_2^z)(iS^y) - 64U^x{}^2(iS_2^y)(iS^z) \\
&- 128U^x(iS^y)(iS^z) - 256(iS^z)(iT^y) - 256(iS_2^z)(iR^y) - 512U^x(iS_2^z)(iT^y) \\
&- 256U^xU^yU^z - 512U^y{}^2U^z - 128U^xU^y{}^2 - 256U^xU^z{}^2 \\
&- 512U^yU^z{}^2 - 128U^x{}^2(U^y + U^z)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
-\mathbf{T}_{\text{pol}}^{ch} &= -512U^yU^z(U^y + U^z)^2(S_1^x - S_3^x) \\
&+ 256(U^y{}^3 + 2U^y{}^2U^z + 2U^yU^z{}^2 + U^z{}^3)(S_1^{x^2} - S_3^{x^2}) \\
&+ 256(U^y + U^z)^2V^x + 64(U^y + U^z)W^x + 64U^xU^z{}^2(U^x + 2U^z)(S_1^y - S_3^y) \\
&+ 64U^z(U^x{}^2 + 4U^xU^z - 4U^z{}^2)(S_1^{y^2} - S_3^{y^2}) + 128U^xU^zV^y \\
&+ 64U^xU^y{}^2(U^x + 2U^y)(S_1^z - S_3^z) \\
&+ 64U^y(U^x{}^2 + U^xU^y - 4U^y{}^2)(S_1^{z^2} - S_3^{z^2}) + 128U^xU^yV^z \\
&+ 256(iS^z)(iT^y) + 256(iS^y)(iT^z) - 128U^x(iS^y)(iS^z) - 64U^x{}^2(iS_2^z)(iS^y) \\
&- 64U^x{}^2(iS_2^y)(iS^z) - 256U^x(iS_2^z)(iT^y) - 256U^x(iS_2^y)(iT^z) \\
&- 1024U^yU^z(U^y + U^z) - 256U^xU^yU^z - 192U^x(U^y{}^2 + U^z{}^2) \\
&- 128U^x{}^2(U^y + U^z)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
-\mathbf{T}_{\text{pol}}^{ca} &= 256U^y{}^2(iS^z) - 256U^z{}^2(iS^y) - 256U^z(iT^y) + 256U^y(iT^z) \\
&+ 64(U^z{}^2 - U^y{}^2)(iS^x) + 256(U^z - U^y)(U^z{}^2 + U^y{}^2)(iS_2^x) \\
&- 256U^y{}^3(iS_2^z) + 256U^z{}^3(iS_2^y) + 256U^xU^y{}^2(iS_2^z) - 256U^xU^z{}^2(iS_2^y) \\
&+ 128U^xU^y(iS^z) - 128U^xU^z(iS^y)
\end{aligned}$$

Il faut faire un commentaire sur l'hermiticité des ces opérateurs. Un élément de matrice d'un des opérateurs précédents entre deux fonctions F_1 et F_2 va être de la forme :

$$\langle F_1 | \mathbf{O}^d | F_2 \rangle \pm \langle F_1 | (\mathbf{O}^{ch} + \mathbf{O}^{ca}) | \tilde{F}_2 \rangle$$

ou encore, en introduisant l'opérateur \mathbf{P} d'échange $y \leftrightarrow z$ (échange entre les deux électrons) :

$$\langle 1|O|2\rangle = \langle F_1|O^d \pm (O^{eh} + O^{ea})\mathbf{P}|F_2\rangle$$

L'élément de matrice du conjugué hermitique de cet opérateur est :

$$\langle 1|\dagger O|2\rangle = \langle F_1|\dagger O^d \pm (\dagger \mathbf{P}\dagger O^{eh} + \dagger \mathbf{P}\dagger O^{ea})|F_2\rangle \quad .$$

Or, on a les relations suivantes :

$$\dagger O^d = O^d \quad \dagger O^{eh} = O^{eh} \quad \dagger O^{ea} = -O^{ea} \quad \dagger \mathbf{P} = \mathbf{P}$$

Soit :

$$\begin{aligned} \langle 1|\dagger O|2\rangle &= \langle F_1|O^d \pm (\mathbf{P}O^{eh} - \mathbf{P}O^{ea})|F_2\rangle \\ &= \langle F_1|O^d \pm (\mathbf{P}O^{eh}\dagger \mathbf{P}\mathbf{P} - \mathbf{P}O^{ea}\dagger \mathbf{P}\mathbf{P})|F_2\rangle \end{aligned}$$

où l'on a introduit l'opérateur $\mathbb{1} = \dagger \mathbf{P}\mathbf{P}$. On peut voir directement sur les expressions données plus haut que $\mathbf{P}O^{eh}\dagger \mathbf{P} = O^{eh}$ et que $\mathbf{P}O^{ea}\dagger \mathbf{P} = -O^{ea}$, ce qui nous donne finalement :

$$\begin{aligned} \langle 1|\dagger O|2\rangle &= \langle F_1|O^d \pm (O^{eh} + O^{ea})\mathbf{P}|F_2\rangle \\ &= \langle 1|O|2\rangle \end{aligned}$$

Ces opérateurs sont donc bien hermitiens.

TABLE DES MATIÈRES

1. Introduction	1
2. Les propriétés quantiques	5
2.1 Constantes du mouvement, nombres quantiques exacts	5
2.2 Structure schématique du spectre	6
2.3 Premières observations	9
2.4 La classification d'Herrick	10
2.4.1 Les origines	10
2.4.2 Le groupe de symétrie dynamique $SO(4)$ de l'hydrogène	11
2.4.3 L'atome d'hélium: $SO(4)_1 \otimes SO(4)_2$	12
2.5 Nouvelle interprétation des nombres (K, T)	14
2.6 Du qualitatif au quantitatif	16
2.6.1 Les coordonnées hypersphériques	17
2.6.2 Les coordonnées du type Hylleraas	19
2.7 L'ère du chaos	20
3. Méthodes de résolution	23
3.1 Introduction	23
3.2 Symétries et réduction du problème	24
3.2.1 Invariance par translation	24
3.2.2 Invariance par rotation	26
3.2.3 Etats S ($L = 0$)	33
3.2.4 Etats P ($L = 1$)	34
3.2.5 Conclusion	37
3.3 Coordonnées périmétriques	38
3.3.1 Introduction	38
3.3.2 Réécriture des hamiltoniens S et P^o	38
3.3.3 Fonction Sturmienne	40
3.3.4 Conclusion	43
3.4 La méthode de la rotation complexe	43
3.4.1 Introduction	43
3.4.2 Mise en oeuvre	44

3.4.3	Application au calcul de grandeurs physiques	47
3.4.4	Le cas du problème à trois corps	51
3.5	Implémentation numérique	52
3.5.1	Taille de la base	52
3.5.2	Diagonalisation	52
3.5.3	Effets de la coupure de la base	54
4.	Comparaison avec l'expérience	59
4.1	L'atome d'hélium	59
4.1.1	Introduction	59
4.1.2	Reproduction du preprint "Photo-ionization of the helium atom close to the double ionization threshold: towards the Ericson regime"	60
4.2	L'ion hydrogène négatif	75
4.3	L'ion moléculaire H_2^+	76
4.3.1	Introduction	76
4.3.2	Reproduction du preprint "Highly Accurate Calculation of Energy Levels of the H_2^+ Molecular Ion"	78
5.	Le Chaos	99
5.1	Monde quantique \leftrightarrow monde classique	101
5.2	Propriétés de la dynamique classique	103
5.2.1	Loi d'échelle. Régularisation	103
5.2.2	Quelques orbites périodiques de l'hélium	106
5.3	"Scaled Spectroscopy"	111
5.3.1	Principe	111
5.3.2	Reproduction de l'article "Scaled Spectroscopy of $^1S^e$ and $^1P^o$ states"	113
5.4	Dynamique des niveaux	146
5.4.1	Le régime régulier	147
5.4.2	Le régime intermédiaire	154
5.4.3	Le régime chaotique	170
6.	Conclusion et perspectives	183
Annexe		185
A	Hamiltonien effectif des états P^e	185
B	Factorisation des états P^o	185
C	Termes cinétiques des états P^o	188
D	Groupe dynamique de l'atome d'hydrogène et le problème à trois corps	188

Table des matières	197
---------------------------	------------

E Hamiltoniens dans la base sturmienne	189
Bibliographie	199

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Poincaré H. *Les méthodes nouvelles de la mécanique céleste*. Gauthier-Villars, Paris, 1899.
- [2] Van Vleck J.H. *Philos. Mag.*, 44:842, 1922.
- [3] Ezra G.S. Richter K. Tanner G. and Wintgen D. *J. Phys. B*, 24:L413, 1991.
- [4] Martin C. Gutzwiller. *Chaos in Classical and Quantum Mechanics*, volume 1 of *Interdisciplinary Applied Mathematics*. Springer-Verlag, New York, 1990.
- [5] Madden R.P. and Codling K. *Phys. Rev. Lett.*, 10:516, 1963.
- [6] Domke M. Schulz K. Remmers G. Kaindl G. and D. Wintgen. *Phys. Rev. A (3)*, 53:1424, 1996.
- [7] Schulz K. Kaindl G. Domke M. Bozek J.D. Heimann P.A. Schlachter A.S. and Rost J.M. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3086, 1996.
- [8] Lablanquie P. Mazeau J. Andric L. Selles P. and Huetz A. *Phys. Rev. Lett.*, 74:2192, 1995.
- [9] Malegat L. Selles P. and Huetz A. *J. Phys. B*, 30:251, 1997.
- [10] Malegat L. Selles P. Lablanquie P. Mazeau J. and Huetz A. *J. Phys. B*, 30:263, 1997.
- [11] Harris P.G. Bryant H.C. Mohagheghi A.H. Reeder R.A. Sharifian H. Tang Y.C. Donahue J.B. Quick C.R. Rislove D.C. Smith W.W. Stewart J.E. *Phys. Rev. Lett.*, 65:309, 1990.
- [12] Aymar M. Greene C.H. and Luc-Koenig E. Multichannel Rydberg spectroscopy of complex atoms. *Rev. Modern Phys.*, 68:1015, 1996.
- [13] Frolov A.M. and Smith V.H. *J. Phys. B*, 29:L449, 1995.

- [14] Herrick D.R. *Adv. Chem. Phys.*, 52:1, 1983.
- [15] Einstein A. *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, 19:82, 1917.
- [16] Cooper J.W. Fano U. and Prats F. *Phys. Rev. Lett.*, 10:518, 1963.
- [17] Sinanoglu O. and Herrick D.R. *J. Chem. Phys.*, 62:886, 1975.
- [18] Herrick D.R. and Sinanoglu O. *Phys. Rev. A (3)*, 11:97, 1975.
- [19] Herrick D.R. *Phys. Rev. A (3)*, 12:413, 1978.
- [20] D. R. Herrick. *Phys. Rev. A (3)*, 17:1, 1978.
- [21] Herrick D.R. and Poliak R.D. *J. Phys. B*, 13:4533, 1980.
- [22] D. Delande. *Thèse de Doctorat d'état*. unpublished, Paris, 1988.
- [23] Englefield M.J. *Group theory and the Coulomb problem*. Wiley, New York, 1972.
- [24] Pauli W. *Z. Phys.*, 36:336, 1926.
- [25] Edmonds A.R. *Angular Momentum in Quantum Mechanics*. Ed. Princeton University, 1968.
- [26] Brink D.M. and Satchler G.R. *Angular Momentum*. Oxford, 1968.
- [27] Feagin J.M. and Briggs J.S. *Phys. Rev. Lett.*, 57:984, 1986.
- [28] Feagin J.M. and Briggs J.S. *Phys. Rev. A (3)*, 37:4599, 1988.
- [29] Rost J.M. and Briggs J.S. *J. Phys. B*, 21:L233, 1988.
- [30] Rost J.M. and Briggs J.S. *J. Phys. B*, 24:4293, 1991.
- [31] Essén H. *Internat. J. Quantum Chem.*, 12:721, 1977.
- [32] Macek J. *J. Phys. B*, 1:831, 1968.
- [33] Fano U. *Rep. Progr. Phys.*, 46:97, 1983.
- [34] Lin C.D. *Phys. Rev. A (3)*, 25:76, 1982.
- [35] Lin C.D. *Phys. Rev. A (3)*, 25:1535, 1982.
- [36] Lin C.D. *Phys. Rev. A (3)*, 26:1305, 1982.

- [37] Lin C.D. *Phys. Rev. A* (3), 27:22, 1983.
- [38] Lin C.D. *Phys. Rev. A* (3), 29:1019, 1984.
- [39] Watanabe S. and Lin C.D. *Phys. Rev. A* (3), 34:823, 1986.
- [40] Tang J.-Z. Watanabe S. and Matsuzawa M. *Phys. Rev. A* (3), 46:2437, 1992.
- [41] Tang J.-Z. Watanabe S. and Matsuzawa M. *Phys. Rev. A* (3), 46:3758, 1992.
- [42] Tang J.-Z. Watanabe S. Matsuzawa M. and Lin C.D. *Phys. Rev. Lett.*, 69:1633, 1992.
- [43] Tang J.-Z. Watanabe S. and Matsuzawa M. *Phys. Rev. A* (3), 48:841, 1993.
- [44] Ho Y.K. *Phys. Rev. A* (3), 34:4402, 1986.
- [45] Bhatia A.K. and Ho Y.K. *Phys. Rev. A* (3), 41:504, 1990.
- [46] Ho Y.K. *Phys. Rev. A* (3), 45:148, 1992.
- [47] Ho Y.K. *Phys. Rev. A* (3), 48:3598, 1993.
- [48] Ho Y.K. and Bhatia A.K. *Phys. Rev. A* (3), 48:3720, 1993.
- [49] Bhatia A.K. and Ho Y.K. *Phys. Rev. A* (3), 50:4886, 1994.
- [50] Richter K. Tanner G. and Wintgen D. *Phys. Rev. A* (3), 48:4182, 1993.
- [51] Richter K. Briggs J.S. Wintgen D. and Solov'ev E.A. *J. Phys. B*, 25:3929, 1992.
- [52] Richter K. and Wintgen D. *J. Phys. B*, 24:L565, 1991.
- [53] Bürgers A. and Rost J.M. *J. Phys. B*, 29:3825, 1996.
- [54] Wintgen D. and Delande D. *J. Phys. B*, 26:L399, 1993.
- [55] Judd B.R. *Angular Momentum for Diatomic Molecules*. Academic Press, 1975.
- [56] Cohen-Tannoudji C. Diu B. et Laloë F. *Mécanique Quantique Tome I & II*. Hermann, 1973.

- [57] James H.M. and Coolidge A.S. *Phys. Rev.*, 51:857, 1937.
- [58] Pekeris C.L. *Phys. Rev.*, 112:1649, 1958.
- [59] Abramowitz M. and Segun A. *Handbook of mathematical functions*. Dover Publications, 1968.
- [60] Gradshteyn I.S. Ryzhik I.M. *Table of integrals, series, and products*. Academic Press, 1980.
- [61] Y. K. Ho. *Phys. Rep.*, 99:1-68, 1983.
- [62] Balslev E. and Combes J.M. *Comm. Math. Phys.*, 22:280, 1971.
- [63] Simon B. *Anal. Math.*, 97:247, 1973.
- [64] Grémaud B. Buchleitner A. and Delande D. *J. Phys. B*, 27:2663, 1994.
- [65] Ericsson T. and Ruhe A. *Math. Comp.*, 35:1251, 1980.
- [66] Ericson T. *Phys. Rev. Lett.*, 5:430, 1960.
- [67] Liu C.R. and Starace A.F. *Phys. Rev. Lett.*, 62:407, 1989.
- [68] Tang J.Z. Wakabayashi Y. Matsuzawa M. Watanabe S. and Shimamura I. *Phys. Rev. A (3)*, 49:1021, 1994.
- [69] Bryant H.C. Dieterie B.D. Donahue J.B. Sharifian H. Tootoonchi H. Wolfe D.M. Gram P.A.M. and Yates-William M.A. *Phys. Rev. Lett.*, 38:228, 1977.
- ° [70] Bryant H.C. Clark D.A. Butterfield K.B. Frost C.A. Sharifian H. Tootoonchi H. Donahue J.B. Gram P.A.M. Hamm M.E. Hamm R.W. Pratt J.C. Yates M.A. and Smith W.W. *Phys. Rev. A (3)*, 27:2889, 1983.
- [71] Halka M. Bryant H.C. Johnstone C. Marchini B. Miller W. Mohagheghi A.H. Tang C.Y. Butterfield K.B. Clark D.A. Cohen S. Donahue J.B. Gram P.A.M. Gram R. Hamm W. Hsu A. MacArthur D.W. MacKerrow E.P. Quick C.R. Tiee J. and Rózsa. *Phys. Rev. A (3)*, 46:6942, 1992.
- [72] Farnham D.L. Van Dyck R.S. and Schwinberg P.B. *Phys. Rev. Lett.*, 75:3598, 1995.
- [73] Les Houches 1981. *Chaotic Behaviour of Deterministic Systems*, volume Session XXXVI. North-Holland, Amsterdam, 1981.

- [74] Gutzwiller M.C. *J. Math. Phys.*, 8:1979, 1967.
- [75] Gutzwiller M.C. *J. Math. Phys.*, 10:1004, 1969.
- [76] Gutzwiller M.C. *J. Math. Phys.*, 11:1791, 1970.
- [77] Gutzwiller M. C. *J. Math. Phys.*, 12:343, 1971.
- [78] Keller J. B. *Ann. Physics*, 4:180, 1958.
- [79] Keller J.B. and Rubinow S.I. *Ann. Physics*, 9:24, 1960.
- [80] Balian R. and Bloch C. *Ann. Physics*, 63:592, 1971.
- [81] Balian R. and Bloch C. *Ann. Physics*, 69:76, 1972.
- [82] Balian R. and Bloch C. *Ann. Physics*, 85:514, 1974.
- [83] Berry M. V. and Mount K. E. *Rep. Progr. Phys.*, 35:315, 1972.
- [84] Berry M.V. and Tabor M. *Proc. Phys. Soc. London*, 349:101, 1976.
- [85] Berry M. V. and Tabor M. *J. Phys. A*, 10:371, 1977.
- [86] Les Houches 1989. *Chaos and Quantum Physics*, volume Session LII. North-Holland, Amsterdam, 1989.
- [87] Casati G. and Chirikov V. *Quantum Chaos*. Cambridge University Press, 1995.
- [88] Ozorio de Almeida A.M. *Hamiltonian Systems: Chaos and Quantization*. Cambridge Monographs on Mathematical Physics. Cambridge University Press, Cambridge, 1988.
- [89] Porter C.E. *Statistical theories of spectra: fluctuations*. Academic Press, 1965.
- [90] Metha M.L. *Random matrices*. Academic Press, 1990.
- [91] Haake F. *Quantum signatures of chaos*. Springer, 1991.
- [92] Bohigas O. and Giannoni. *Lect. Notes Phys.*, 209:1, 1984.
- [93] Leopold J.G. and Percival I.C. *J. Phys. B*, 13, 1980.
- [94] Wintgen D. Richter K. and Tanner G. *Chaos*, 2:19, 1992.
- [95] Gaspard P. and Rice S.A. *Phys. Rev. A (3)*, 48:54, 1993.

- [96] Gaspard P. Alonso D. and Burghardt I. New ways of understanding semi-classical quantization. *Adv. Chem. Phys.*, XC:105, 1995.
- [97] Littlejohn R.J. *J. Math. Phys.*, 31:2952, 1990.
- [98] Creagh S.C. Robbins J.M. and Littlejohn R.G. *Phys. Rev. A* (3), 42:1907, 1990.
- [99] Robbins J.M. *Nonlinearity*, 4:343, 1991.
- [100] Lichtenberg A.J. and Lieberman M.A. *Regular and Stochastic Motion*, volume 38 of *Applied Mathematical Science*. Springer-Verlag, New York, 1983.
- [101] Siegel C.L. and Moser J.K. *Lectures on Celestial Mechanics*, volume 187. Springer-Verlag, New York, 1971.
- [102] Robbins J.M. *Phys. Rev. A* (3), 40:2128, 1989.
- [103] Brillouin L. *Le Journal de Physique et le Radium*, Série VI – Tome VII:353, 1926.
- [104] Baker J.D. Freund D.E. Nyden Hill R. and Morgan J.D. *Phys. Rev. A* (3), 41:1247, 1990.
- [105] Cohen-Tannoudji C. Dupont-Roc J. et Grynberg G. *Processus d'interaction entre photons et atomes*. InterEditions/Editions du CNRS, Paris, 1988.
- [106] Tanner G. and Wintgen D. *Phys. Rev. Lett.*, 75:2928, 1995.
- [107] Zakrzewski J. and Delande D. *Phys. Rev. A* (3), 47:1650, 1993.
- [108] Zakrzewski J. and Delande D. *Phys. Rev. A* (3), 47:1665, 1993.
- [109] Landau L. et Lifchitz E. *Mécanique quantique*. Editions MIR, Moscou, 1966.
- [110] Rost J.M. Gersbacher R. Richter K. Briggs J.S. and Wintgen D. *J. Phys. B*, 24:2455, 1991.

Résumé

Ce travail de thèse est consacré à l'étude du problème coulombien à trois corps en mécanique quantique (He , H^- , H_2^+). Ce travail de recherche se plaçant dans le cadre plus général du *chaos quantique*, nous nous intéressons principalement aux atomes à deux électrons et plus particulièrement aux états pour lesquels les deux électrons sont très excités et d'excitation comparable.

En premier lieu, nous montrons comment en tenant compte de toutes les symétries du système (géométriques et dynamiques) il est possible de calculer, sans aucune approximation, les états propres du problème quantique, y compris les états auto-ionisants. Nos résultats sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux les plus précis obtenus sur la section efficace de photo-ionisation de l'atome d'hélium. Dans le cas de l'ion moléculaire H_2^+ , nous montrons que nos calculs peuvent constituer une référence théorique précise pour de futures expériences de métrologie (mesure du rapport masse de l'électron/masse du proton).

Dans le cadre de l'étude du chaos, nous mettons en évidence la relation profonde entre la dynamique classique et la dynamique quantique dans le cas de l'atome d'hélium. Ainsi, à partir de nos résultats quantiques nous montrons que seuls deux types d'orbites périodiques contribuent à la dynamique quantique. Enfin, nous abordons de manière qualitative la dynamique des niveaux, expliquant ainsi la construction des états de l'atome d'hélium d'une très longue durée de vie, localisés le long d'une orbite périodique stable.

Mots-clés : Atomes à deux électrons, Symétries dynamiques, Résolution exacte, Chaos quantique, Théories semi-classiques.

Abstract

The subject of this work is the three body coulomb problem in quantum mechanics (He , H^- , H_2^+). This work is placed in the more general context of *quantum chaos*, so that we are mainly interested in highly doubly excited states of two electron atoms.

First we show how the full quantum problem can be solved without any approximation, using all symmetries of the system (geometrical and dynamical). The efficiency of our method is emphasized by showing the perfect agreement with the most recent experimental results on photo-ionization cross-section of the helium atom. We also show that, in the case of H_2^+ , our work can be a theoretical reference for future highly precise measurements of the ratio electron mass/proton mass.

Then, focusing on the chaotic aspect of the two electron atoms, we show that only two periodic orbits contribute to the quantum helium atom. Finally, looking at the level dynamics, we show how the long living states of helium are constructed through avoided crossings and localized along a stable orbit.

Key words : Two electron atoms, Dynamical symmetries, Exact resolution, Quantum chaos, Semi-classical theories.