

Éléments matriciels de l'hamiltonien entre les états monoexcités et biexcités singulets

JÍŘÍ ČÍŽEK

Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, Paris

Reçu Juillet 11, 1966

On a dérivé les formules pour les éléments matriciels de l'hamiltonien entre les états singulets monoexcités et les états biexcités singulets et pour les éléments matriciels de l'hamiltonien entre les états biexcités singulets. Les formules sont convenables pour l'usage sur ordinateur.

Formulas are derived for matrix elements of the hamiltonian between monoexcited singlet states and biexcited singlet states and for matrix elements of the hamiltonian between the biexcited states themselves. The formulas are suitable for computer calculations.

Es werden Formeln für die Matrixelemente eines Hamiltonoperators zwischen den einmal angeregten Singulettzuständen und den zweimal angeregten Singulettzuständen sowie den zweimal angeregten Singulettzuständen untereinander abgeleitet. Die Formeln eignen sich für die Anwendung einer vollautomatischen Rechenmaschine.

Considérons un hamiltonien, qui décrit un système d'électrons en mouvement dans un champ de noyaux atomiques fixés, dans lequel les effets magnétiques et relativistes sont négligés:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{k}(r_i) + \sum_{i < j} \hat{v}(r_i, r_j), \quad (1)$$

où $\hat{k}(r_i)$ représente l'opérateur somme de l'énergie cinétique et potentielle du i -ème électron et $\hat{v}(r_i, r_j)$ l'opérateur de répulsion coulombienne entre l' i -ème et le j -ème électron. Nous désignons les coordonnées du i -ème électron de la manière suivante: $r_i =$ coordonnées d'espace et $s_i =$ coordonnées de spin. L'ensemble de toutes les coordonnées est désigné par x_i .

Nous considérons un système orthonormal complet de spinorbitales

$$|A\rangle, \quad A = 1, 2, 3 \dots \quad (2)$$

où chaque spinorbitale est formée par le produit

$$|A\rangle = |a\rangle |\alpha\rangle, \quad (3)$$

où $|a\rangle$ représente l'orbitale et $|\alpha\rangle$ la fonction de spin.

Nous allons supposer que parmi les spinorbitales (2) existent n spinorbitales

$$|A'_1\rangle, \quad |A'_2\rangle, \dots |A'_n\rangle, \quad (4)$$

telles que le déterminant

$$|\Phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det [|A'_1\rangle |A'_2\rangle \dots |A'_n\rangle] \quad (5)$$

représente une approximation acceptable pour la fonction d'onde qui décrit l'état fondamental de l'hamiltonien (1).

Dans la suite nous allons désigner les spinorbitales qui sont parmi (4) par des lettres une fois primées, et les spinorbitales qui ne se trouvent pas parmi (4) par des lettres deux fois primées.

Par l'expression

$$\left| \begin{matrix} B''_1 B''_2 \dots B''_j \\ B'_1 B'_2 \dots B'_j \end{matrix} \right\rangle \quad (6)$$

nous comprenons un déterminant qui est dérivées de $|\Phi\rangle$ par substitution de la spinorbitale $|B''_i\rangle$ à la spinorbitale $|B'_i\rangle$, $i = 1, 2, \dots, j$.

Dans la méthode de l'interaction de configuration la fonction d'onde qui décrit l'état fondamental ainsi que les états excités de l'hamiltonien (1) est cherchée sous la forme d'une combinaison linéaire de l'expression (5) et des expressions (6). Pour des raisons de la réalisation numérique on utilise d'habitude dans l'expressions (6) seulement les déterminants monoexcités et biexcités.

Soit

$$\begin{aligned} \langle C_1 | \hat{k} | B_1 \rangle &= \sum_{s_1} \int \langle C_1 | x_1 \rangle \hat{k}(r_1) \langle x_1 | B_1 \rangle dx_1 \\ &= \langle \gamma_1 | \beta_1 \rangle \langle c_1 | \hat{k} | b_1 \rangle, \end{aligned} \quad (7)$$

où

$$\langle c_1 | \hat{k} | b_1 \rangle = \int \langle c_1 | r_1 \rangle \hat{k}(r_1) \langle r_1 | b_1 \rangle dr_1. \quad (8)$$

Soit aussi

$$\begin{aligned} \langle C_1 C_2 | \hat{v} | B_1 B_2 \rangle &= \sum_{s_1} \sum_{s_2} \iint \langle C_1 | x_1 \rangle \langle C_2 | x_2 \rangle \hat{v}(r_1, r_2) \langle x_1 | B_1 \rangle \langle x_2 | B_2 \rangle dx_1 dx_2 \\ &= \langle \gamma_1 | \beta_1 \rangle \langle \gamma_2 | \beta_2 \rangle \langle c_1 c_2 | \hat{v} | b_1 b_2 \rangle, \end{aligned} \quad (9)$$

où

$$\langle c_1 c_2 | \hat{v} | b_1 b_2 \rangle = \iint \langle c_1 | r_1 \rangle \langle c_2 | r_2 \rangle \hat{v}(r_1, r_2) \langle r_1 | b_1 \rangle \langle r_2 | b_2 \rangle dr_1 dr_2 \quad (10)$$

en utilisant la notation

$$\begin{aligned} |B_i\rangle &= |b_i\rangle |\beta_i\rangle, \\ |C_i\rangle &= |c_i\rangle |\gamma_i\rangle, \end{aligned} \quad (11)$$

respectivement

$$\langle x_i | B_i \rangle = \langle r_i | b_i \rangle \langle s_i | \beta_i \rangle, \quad (12)$$

où partout $i = 1, 2$.

Désignons encore

$$\langle C_1 C_2 | \hat{v} | B_1 B_2 \rangle_A = \langle C_1 C_2 | \hat{v} | B_1 B_2 \rangle - \langle C_1 C_2 | \hat{v} | B_2 B_1 \rangle, \quad (13)$$

$$\langle C_1 | \hat{f} | B_1 \rangle = \langle C_1 | \hat{k} | B_1 \rangle + \sum_{A'} \langle C_1 A' | \hat{v} | B_1 A' \rangle_A. \quad (14)$$

Selon les règles de SLATER on peut dériver

$$\left\langle \Phi \left| \hat{H} - \langle \hat{H} \rangle \right| \begin{matrix} B_1'' \\ B_1' \end{matrix} \right\rangle = \langle B_1' | \hat{f} | B_1'' \rangle, \quad (15)$$

$$\begin{aligned} & \left\langle \begin{matrix} C_1'' \\ C_1' \end{matrix} \left| \hat{H} - \langle \hat{H} \rangle \right| \begin{matrix} B_1'' \\ B_1' \end{matrix} \right\rangle = \langle C_1'' B_1' | \hat{v} | C_1' B_1'' \rangle_A + \\ & + \langle C_1' | B_1' \rangle \langle C_1'' | \hat{f} | B_1'' \rangle - \langle C_1'' | B_1'' \rangle \langle C_1' | \hat{f} | C_1' \rangle, \end{aligned} \quad (16)$$

$$\left\langle \Phi \left| \hat{H} - \langle \hat{H} \rangle \right| \begin{matrix} B_1'' B_2'' \\ B_1' B_2' \end{matrix} \right\rangle = \langle B_1' B_2' | \hat{v} | B_1'' B_2'' \rangle_A, \quad (17)$$

où

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle. \quad (18)$$

Ces formules sont bien connues. Un peu plus compliqués sont les cas suivants:

$$\begin{aligned} & \left\langle \begin{matrix} C_1'' \\ C_1' \end{matrix} \left| \hat{H} - \langle \hat{H} \rangle \right| \begin{matrix} B_1'' B_2'' \\ B_1' B_2' \end{matrix} \right\rangle \\ & = \sum_{\kappa=1}^2 (-1)^{\bar{\kappa}} \langle C_1' | B_{\kappa}' \rangle \langle C_1'' B_{\kappa}'' | \hat{v} | B_1'' B_2'' \rangle_A + \\ & + \sum_{\kappa, \omega=1}^2 (-1)^{\bar{\kappa} + \bar{\omega}} \langle C_1' | B_{\kappa}' \rangle \langle C_1'' | B_{\omega}'' \rangle \langle B_{\kappa}'' | \hat{f} | B_{\omega}'' \rangle - \\ & - \sum_{\kappa=1}^2 (-1)^{\bar{\kappa}} \langle C_1'' | B_{\kappa}'' \rangle \langle B_1' B_2' | \hat{v} | C_1' B_{\kappa}'' \rangle_A. \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} & \left\langle \begin{matrix} C_1'' C_2'' \\ C_1' C_2' \end{matrix} \left| \hat{H} - \langle \hat{H} \rangle \right| \begin{matrix} B_1'' B_2'' \\ B_1' B_2' \end{matrix} \right\rangle \\ & = \sum_{\kappa=1}^2 (-1)^{\bar{\kappa}} \langle C_1' | B_{\kappa}' \rangle \langle C_2' | B_{\kappa}' \rangle \langle C_1'' C_2'' | \hat{v} | B_1'' B_2'' \rangle_A + \\ & + \sum_{\kappa, \omega, \tau=1}^2 (-1)^{\bar{\kappa} + \bar{\omega} + \bar{\tau}} \langle C_{\kappa}'' | B_{\omega}'' \rangle \langle C_{\tau}' | B_{\nu}' \rangle \langle C_{\kappa}'' B_{\nu}'' | \hat{v} | C_{\tau}' B_{\omega}'' \rangle_A + \\ & + \sum_{\kappa=1}^2 (-1)^{\bar{\kappa}} \langle C_1'' | B_{\kappa}'' \rangle \langle C_2'' | B_{\kappa}'' \rangle \langle B_1' B_2' | \hat{v} | C_1' C_2'' \rangle_A + \\ & + \sum_{\kappa, \omega, \tau=1}^2 (-1)^{\bar{\kappa} + \bar{\omega} + \bar{\tau}} \langle C_1' | B_{\kappa}' \rangle \langle C_2' | B_{\kappa}' \rangle \langle C_{\omega}'' | B_{\tau}'' \rangle \langle C_{\omega}'' | \hat{f} | B_{\tau}'' \rangle - \\ & - \sum_{\kappa, \omega, \tau=1}^2 (-1)^{\bar{\kappa} + \bar{\omega} + \bar{\tau}} \langle C_1'' | B_{\kappa}'' \rangle \langle C_2'' | B_{\kappa}'' \rangle \langle B_{\tau}' | C_{\omega}' \rangle \langle B_{\tau}' | \hat{f} | C_{\omega}' \rangle, \end{aligned} \quad (20)$$

où

$$\bar{\kappa} = \kappa - (-1)^{\kappa}, \bar{\omega} = \omega - (-1)^{\omega}, \bar{\tau} = \tau - (-1)^{\tau}, \bar{\nu} = \nu - (-1)^{\nu}.$$

Notons, que les formules (15), (16), (17), (19) et (20) peuvent être dérivées en employant le formalisme des opérateurs de création et de destruction et le théorème de Wick [1].

Nous nous limitons sur le cas d'un nombre pair d'électrons. Nous allons supprimer en plus que les spinorbitales (4) ont la forme

$$\begin{aligned} |A'_1\rangle &= |a'_1\rangle \left| \frac{1}{2} \right\rangle, \\ |A'_2\rangle &= |a'_1\rangle \left| -\frac{1}{2} \right\rangle, \\ &\vdots \\ |A'_n\rangle &= |a'_n\rangle \left| -\frac{1}{2} \right\rangle, \end{aligned} \tag{21}$$

où la fonction de spin $\left| \frac{1}{2} \right\rangle$ respectivement $\left| -\frac{1}{2} \right\rangle$ décrivent l'orientation positive respectivement négative du spin.

Selon (21) nous pouvons transformer (14)

$$\langle C_1 | \hat{f} | B_1 \rangle = \langle \gamma_1 | \beta_1 \rangle \langle c_1 | \hat{f} | b_1 \rangle, \tag{22}$$

où

$$\langle c_1 | \hat{f} | b_1 \rangle = \langle c_1 | \hat{k} | b_1 \rangle + \sum_{a'} (2 \langle c_1 a' | \hat{v} | b_1 a' \rangle - \langle c_1 a' | \hat{v} | a' b_1 \rangle). \tag{23}$$

Selon (21) le déterminant $|\Phi\rangle$ est un état singulet. Formons des états singulets des déterminants monoexcités et biexcités

$$\left| \begin{matrix} a'' \\ a' \end{matrix} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\alpha'_1 \alpha''_1} \langle \alpha'_1 | \alpha''_1 \rangle \left| \begin{matrix} a''_1 \alpha''_1 \\ a'_1 \alpha'_1 \end{matrix} \right\rangle, \tag{24}$$

$$\begin{aligned} \left| \begin{matrix} a''_1 a''_2 \\ a'_1 a'_2 \end{matrix} \right\rangle_a &= [(8a - 4) (1 + a') (1 + a'')]^{-\frac{1}{2}} \times \\ &\times \sum_{\substack{\alpha''_1 \alpha''_2 \\ \alpha'_1 \alpha'_2}} [\langle \alpha'_1 | \alpha''_1 \rangle \langle \alpha'_2 | \alpha''_2 \rangle + (-1)^a \langle \alpha'_1 | \alpha''_2 \rangle \langle \alpha'_2 | \alpha''_1 \rangle] \left| \begin{matrix} a''_1 \alpha''_1 & a''_2 \alpha''_2 \\ a'_1 \alpha'_1 & a'_2 \alpha'_2 \end{matrix} \right\rangle, \end{aligned} \tag{25}$$

où $a' = \langle a'_1 | a'_2 \rangle$, $a'' = \langle a''_1 | a''_2 \rangle$. L'indexe a parcourt les valeurs 1,2. Le deuxième état singulet est différent de zero seulement quand $a' = a'' = 0$.

Selon la définition (25) on peut écrire

$$\left| \begin{matrix} a''_1 a''_2 \\ a'_1 a'_2 \end{matrix} \right\rangle_a = \left| \begin{matrix} a''_2 a''_1 \\ a'_1 a'_2 \end{matrix} \right\rangle_a = -(-1)^a \left| \begin{matrix} a''_1 a''_2 \\ a'_1 a'_2 \end{matrix} \right\rangle_a. \tag{26}$$

Si nous utilisons (15), (16), (17), on peut dériver

$$\langle \Phi | \hat{H} - \langle \hat{H} \rangle | \begin{matrix} b''_1 \\ b'_1 \end{matrix} \rangle = \sqrt{2} \langle b'_1 | \hat{f} | b''_1 \rangle, \tag{27}$$

$$\begin{aligned} \langle \begin{matrix} c''_1 \\ c'_1 \end{matrix} | \hat{H} - \langle \hat{H} \rangle | \begin{matrix} b''_1 \\ b'_1 \end{matrix} \rangle &= 2 \langle c''_1 b'_1 | \hat{v} | c'_1 b''_1 \rangle - \\ - \langle c''_1 b'_1 | \hat{v} | b''_1 c'_1 \rangle &+ \langle c'_1 | b'_1 \rangle \langle c''_1 | \hat{f} | b''_1 \rangle - \langle c''_1 | b''_1 \rangle \langle c'_1 | \hat{f} | b'_1 \rangle, \end{aligned} \tag{28}$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{H} - \langle \hat{H} \rangle | \begin{matrix} b''_1 b''_2 \\ b'_1 b'_2 \end{matrix} \rangle_b &= (2b - 1)^{\frac{1}{2}} [(1 + b') (1 + b'')]^{-\frac{1}{2}} \times \\ &\times [\langle b''_1 b''_2 | \hat{v} | b'_1 b'_2 \rangle - (-1)^b \langle b''_1 b''_2 | \hat{v} | b'_2 b'_1 \rangle]. \end{aligned} \tag{29}$$

Les formules pour d'autres cas peuvent être dérivées en se servant des relations (19) et (20)

$$\begin{aligned}
& \left\langle \begin{matrix} c_1'' \\ c_1' \end{matrix} \middle| \widehat{H} - \langle \widehat{H} \rangle \middle| \begin{matrix} b_1'' b_2'' \\ b_1' b_2' \end{matrix} \right\rangle_b \\
&= \sum_{\kappa, \omega=1}^2 z_{\kappa+\omega}^b \langle c_1' | b_{\kappa}' \rangle \langle c_1'' b_{\kappa}'' | \widehat{v} | b_{\omega}'' b_{\omega}'' \rangle + \\
&+ \sum_{\kappa, \omega=1}^2 z_{\kappa+\omega}^b \langle c_1' | b_{\kappa}' \rangle \langle c_1'' | b_{\omega}'' \rangle \langle b_{\kappa}' | \widehat{f} | b_{\omega}'' \rangle - \\
&- \sum_{\kappa, \omega=1}^2 z_{\kappa+\omega}^b \langle c_1'' | b_{\kappa}'' \rangle \langle b_{\omega}' b_{\omega}' | \widehat{v} | c_1' b_{\kappa}' \rangle,
\end{aligned} \tag{30}$$

où

$$z_{\mu}^b = (-1)^{\mu(b-1)} (2b-1)^{\frac{1}{2}} [2(1+b')(1+b'')]^{-\frac{1}{2}}, \tag{31}$$

Dans les formules (29) et (30) l'indice b peut prendre les valeurs 1, 2.

$$\begin{aligned}
& \left\langle \begin{matrix} c_1'' c_2'' \\ c_1' c_2' \end{matrix} \middle| \widehat{H} - \langle \widehat{H} \rangle \middle| \begin{matrix} b_1'' b_2'' \\ b_1' b_2' \end{matrix} \right\rangle_b \\
&= \sum_{\kappa, \omega=1}^2 u_{\kappa+\omega}^{c,b} \langle c_1' | b_{\kappa}' \rangle \langle c_2' | b_{\omega}' \rangle \langle c_1'' c_2'' | \widehat{v} | b_{\omega}'' b_{\omega}'' \rangle + \\
&+ \sum_{\kappa, \omega, \tau, \nu=1}^2 v_{\kappa+\tau, \omega+\nu}^{c,b} \langle c_{\kappa}'' | b_{\omega}'' \rangle \langle c_{\tau}' | b_{\nu}' \rangle \langle c_{\kappa}'' b_{\nu}'' | \widehat{v} | c_{\tau}' b_{\omega}'' \rangle - \\
&- \sum_{\kappa, \omega, \tau, \nu=1}^2 u_{\kappa+\tau+\omega+\nu}^{c,b} \langle c_{\kappa}'' | b_{\omega}'' \rangle \langle c_{\tau}' | b_{\nu}' \rangle \langle c_{\kappa}'' b_{\nu}'' | \widehat{v} | b_{\omega}'' c_{\tau}' \rangle + \\
&+ \sum_{\kappa, \omega=1}^2 u_{\kappa+\omega}^{c,b} \langle c_1'' | b_{\kappa}'' \rangle \langle c_2'' | b_{\kappa}'' \rangle \langle b_1' b_2' | \widehat{v} | c_{\omega}' c_{\omega}' \rangle + \\
&+ \sum_{\kappa, \omega, \tau=1}^2 u_{1+\kappa+\omega+\tau}^{c,b} \langle c_1' | b_{\kappa}' \rangle \langle c_2' | b_{\omega}' \rangle \langle c_{\omega}'' | b_{\tau}'' \rangle \langle c_{\omega}'' | \widehat{f} | b_{\tau}'' \rangle - \\
&- \sum_{\kappa, \omega, \tau=1}^2 u_{1+\kappa+\omega+\tau}^{c,b} \langle c_1'' | b_{\kappa}'' \rangle \langle c_2'' | b_{\omega}'' \rangle \langle c_{\omega}' | b_{\tau}' \rangle \langle b_{\tau}' | \widehat{f} | c_{\omega}' \rangle,
\end{aligned} \tag{32}$$

où

$$\begin{aligned}
u_{\mu}^{c,b} &= A \delta_{c,b} (-1)^{\mu(b-1)}, \\
v_{\mu, \varrho}^{c,b} &= \frac{1}{2} A [(2c-1)(2b-1)]^{\frac{1}{2}} (-1)^{[\mu(c-1) + \varrho(b-1)]}, \\
A &= [(1+c')(1+c'')(1+b')(1+b'')]^{-\frac{1}{2}}
\end{aligned} \tag{33}$$

et les indices c, b peuvent prendre les valeurs 1, 2.

On peut comparer les formules (27), (28), (29), (30) et (32) avec les formules données dans les travaux [3, 4, 6] et [8]. D'ailleurs à propos des travaux [3] et [4] il nous semble que certaines formules contiennent des erreurs typographiques.

Les formules données dans ce travail ont été programmées pour l'ordinateur IBM 7094 et utilisées dans le calcul de l'énergie de corrélation dans la molécule d'azote [2]. On a aussi utilisé ces formules dans les travaux qui concernent les molécules de benzène [5] et d'éthylène [7].

Supplément

Pour le calcul des expressions (30) et (32) sans l'usage de l'ordinateur des tables sont données. Désignons les expressions dans les carreaux particuliers des tables par les symboles X_{ij}^1 resp. X_{ij}^2 . Dans la première table $i, j = 0, 1, 2$. Dans

Tableau 1. Table pour le calcul de l'élément matriciel de l'hamiltonien entre un état monoexcité singulet et un état biexcité singulet

| | | | |
|-----------------------------------|--|--|--|
| | $\langle c_1^* b_1^* \rangle (1+b)$ | $\langle c_1^* b_2^* \rangle (1-b)$ | 1 |
| $\langle c_1 b_1 \rangle (1+b)$ | $z_2 \langle b_2 b_2^* \rangle$ | $z_1 \langle b_2 b_1^* \rangle$ | $z_2 \langle c_1^* b_2^* b_1^* c_2^* \rangle$ $z_1 \langle c_1^* b_2^* b_2^* b_1^* \rangle$ |
| $\langle c_1 b_2 \rangle (1-b)$ | $z_1 \langle b_1 b_2^* \rangle$ | $z_2 \langle b_1 b_1^* \rangle$ | $z_2 \langle c_1^* b_1^* b_2^* b_1^* \rangle$ $z_1 \langle c_1^* b_1^* b_2^* b_2^* \rangle$ |
| 1 | $-z_2 \langle b_1 b_2 c_1^* b_2^* \rangle$ $-z_1 \langle b_2 b_1 c_1^* b_2^* \rangle$ | $-z_2 \langle b_2 b_1 c_1^* b_1^* \rangle$ $-z_1 \langle b_1 b_2 c_1^* b_1^* \rangle$ | 0 |

Tableau 2. Table pour le calcul de l'élément matriciel de l'hamiltonien entre les états biexcités singulets seuls

| | | | | | | |
|-----------------------------------|--|--|---|---|---|--|
| | $\langle c_1^* b_1^* \rangle (1+c)$ | $\langle c_1^* b_2^* \rangle (1-c)$ | $\langle c_1^* b_1^* \rangle (1+b)$ | $\langle c_1^* b_2^* \rangle (1-b)$ | $\langle c_2^* b_2^* \rangle (1-b)$ | 1 |
| $\langle c_1 b_2 \rangle (1+c)$ | 0 | 0 | $u_2 \langle c_2^* b_2^* \rangle$ | $u_1 \langle c_1^* b_2^* \rangle$ | $u_2 \langle c_1^* b_1^* \rangle$ | $u_2 \langle c_1^* c_2^* b_1^* b_2^* \rangle$ $u_1 \langle c_1^* c_2^* b_2^* b_1^* \rangle$ |
| $\langle c_1 b_2 \rangle (1-c)$ | 0 | 0 | $u_1 \langle c_2^* b_2^* \rangle$ | $u_2 \langle c_1^* b_2^* \rangle$ | $u_1 \langle c_1^* b_1^* \rangle$ | $u_1 \langle c_1^* c_2^* b_1^* b_2^* \rangle$ $u_2 \langle c_1^* c_2^* b_2^* b_1^* \rangle$ |
| $\langle c_1 b_1 \rangle (1+b)$ | $v_2^2 \langle c_2^* b_2 c_2^* b_2^* \rangle$ $-u_2 \langle c_2^* b_2 b_2^* c_2^* \rangle$ | $v_2^2 \langle c_2^* b_2 c_2^* b_2^* \rangle$ $-u_1 \langle c_2^* b_2 b_2^* c_2^* \rangle$ | $v_2^2 \langle c_2^* b_2 c_2^* b_2^* \rangle$ $-u_1 \langle c_2^* b_2 b_2^* c_2^* \rangle$ | $v_1^2 \langle c_2^* b_2 c_2^* b_2^* \rangle$ $-u_2 \langle c_2^* b_2 b_2^* c_2^* \rangle$ | $v_1^2 \langle c_2^* b_2 c_2^* b_2^* \rangle$ $-u_2 \langle c_2^* b_2 b_2^* c_2^* \rangle$ | 0 |
| $\langle c_1 b_2 \rangle (1-c)$ | $v_1^2 \langle c_2^* b_1 c_2^* b_2^* \rangle$ $-u_1 \langle c_2^* b_1 b_2^* c_2^* \rangle$ | $v_2^2 \langle c_2^* b_1 c_2^* b_2^* \rangle$ $-u_2 \langle c_2^* b_1 b_2^* c_2^* \rangle$ | $v_1^2 \langle c_2^* b_1 c_2^* b_2^* \rangle$ $-u_2 \langle c_2^* b_1 b_2^* c_2^* \rangle$ | $v_2^2 \langle c_2^* b_1 c_2^* b_2^* \rangle$ $-u_1 \langle c_2^* b_1 b_2^* c_2^* \rangle$ | $v_1^2 \langle c_2^* b_1 c_2^* b_2^* \rangle$ $-u_1 \langle c_2^* b_1 b_2^* c_2^* \rangle$ | 0 |
| $\langle c_2 b_1 \rangle (1+b)$ | $v_1^2 \langle c_2^* b_2 c_1^* b_2^* \rangle$ $-u_1 \langle c_2^* b_2 b_2^* c_1^* \rangle$ | $v_1^2 \langle c_2^* b_2 c_1^* b_2^* \rangle$ $-u_2 \langle c_2^* b_2 b_2^* c_1^* \rangle$ | $v_1^2 \langle c_2^* b_2 c_1^* b_2^* \rangle$ $-u_2 \langle c_2^* b_2 b_2^* c_1^* \rangle$ | $v_2^2 \langle c_2^* b_2 c_1^* b_2^* \rangle$ $-u_1 \langle c_2^* b_2 b_2^* c_1^* \rangle$ | $v_2^2 \langle c_2^* b_2 c_1^* b_2^* \rangle$ $-u_1 \langle c_2^* b_2 b_2^* c_1^* \rangle$ | 0 |
| $\langle c_2 b_2 \rangle (1-c)$ | $v_1 \langle c_2^* b_1 c_1^* b_2^* \rangle$ $-u_2 \langle c_2^* b_1 b_2^* c_1^* \rangle$ | $v_2 \langle c_2^* b_1 c_1^* b_2^* \rangle$ $-u_1 \langle c_2^* b_1 b_2^* c_1^* \rangle$ | $v_1 \langle c_2^* b_1 c_1^* b_2^* \rangle$ $-u_2 \langle c_2^* b_1 b_2^* c_1^* \rangle$ | $v_2 \langle c_2^* b_1 c_1^* b_2^* \rangle$ $-u_1 \langle c_2^* b_1 b_2^* c_1^* \rangle$ | $v_2 \langle c_2^* b_1 c_1^* b_2^* \rangle$ $-u_2 \langle c_2^* b_1 b_2^* c_1^* \rangle$ | 0 |
| 1 | $u_2 \langle c_1^* c_2^* b_1^* b_2^* \rangle$ $u_1 \langle c_1^* c_2^* b_2^* b_1^* \rangle$ | $u_1 \langle c_1^* c_2^* b_1^* b_2^* \rangle$ $u_2 \langle c_1^* c_2^* b_2^* b_1^* \rangle$ | 0 | 0 | 0 | 0 |

la seconde table $i, j = 0, 1, 2, \dots, 7$. Donnons quelques exemples:

$$\begin{aligned} X_{10}^2 &= \langle c'_1 | b'_1 \rangle \langle c'_2 | b'_2 \rangle (1 + c' b'), \\ X_{03}^2 &= \langle c''_1 | b''_1 \rangle (1 + c'') (1 + b''), \\ X_{27}^2 &= u_1 \langle c''_1 c''_2 | b''_1 b''_2 \rangle + u_2 \langle c''_1 c''_2 | b''_2 b''_1 \rangle, \\ X_{37}^2 &= 0. \end{aligned}$$

Dans les deux tables on a utilisé la notation abrégée

$$\begin{aligned} \langle a b | \hat{v} | c d \rangle &= \langle a b | c d \rangle, \\ \langle a | \hat{f} | b \rangle &= \langle a || b \rangle, \\ u_i^{c,b} &= u_i, \quad v_{i,j}^{c,b} = v_i^j, \quad z_i^b = z_i. \end{aligned}$$

De (30) et (32) on obtient

$$\begin{aligned} \left\langle \begin{matrix} c''_1 \\ c'_1 \end{matrix} \middle| \hat{H} - \langle \hat{H} \rangle \middle| \begin{matrix} b''_1 b''_2 \\ b'_1 b'_2 \end{matrix} \right\rangle_b &= \sum_{i,j=1}^3 X_{io}^1 X_{ij}^1 X_{oj}^1, \\ \left\langle \begin{matrix} c''_1 c''_2 \\ c'_1 c'_2 \end{matrix} \middle| \hat{H} - \langle \hat{H} \rangle \middle| \begin{matrix} b''_1 b''_2 \\ b'_1 b'_2 \end{matrix} \right\rangle_b &= \sum_{i,j=1}^7 X_{io}^2 X_{ij}^2 X_{oj}^2. \end{aligned}$$

Nous calculons toujours premièrement X_{io}^1 et X_{oj}^1 , respectivement X_{io}^2 et X_{oj}^2 et des valeurs X_{ij}^1 respectivement X_{ij}^2 nous calculons seulement les valeurs pour lesquelles $X_{io}^1 X_{oj}^1 \neq 0$ respectivement $X_{io}^2 X_{oj}^2 \neq 0$.

Remerciements. Je voudrais remercier le Professeur R. DAUDEL de l'hospitalité qu'il m'a accordé au CMOA et de l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail. Je suis très obligé au Professeur J. KOUTECKÝ pour la part qu'il a pris à la discussion de mes résultats. Je remercie aussi le Dr. R. POLÁK et le Dr. J. PALDUS pour la lecture du manuscrit.

Bibliographie

- [1] ČÍŽEK, J.: Sera publié.
 [2] GRIMALDI, F.: J. chem. Physics **43**, S59 (1965).
 [3] I'HAYA, Y.: J. Amer. chem. Soc. **81**, 6127 (1959).
 [4] ITO, H., and Y. I'HAYA: Theoret. chim. Acta (Berl.) **2**, 247 (1964).
 [5] KOUTECKÝ, J., J. ČÍŽEK, J. DUBSKÝ, and K. HLAVATÝ: Theoret. chim. Acta (Berl.) **2**, 462 (1964).
 [6] MURRELL, J. N., and K. L. McEWEN: J. chem. Physics **25**, 1143 (1956).
 [7] POLÁK, R., and J. PALDUS: Theoret. chim. Acta (Berl.) **5**, 422 (1966).
 [8] POPLE, J. A.: Proc. phys. Soc. **A68**, 81 (1955).

JIRÍ ČÍŽEK
 Institut de chimie physique
 Academie des Sciences de Tchécoslovaquie,
 Prague