

Laboratoire de chimie théorique, Université de Paris

Résolution du problème à deux électrons en mécanique quantique par détermination directe des orbitales naturelles

II. Application aux états fondamentaux de l'hélium et des ions isoélectroniques

Par

WERNER KUTZELNIGG

La fonction d'onde et l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hélium et des ions isoélectroniques sont calculées selon un procédé proposé antérieurement [10]. Les équations intégrodifférentielles relatives aux orbitales naturelles (*NO*) sont résolues approximativement dans une représentation matricielle utilisant les fonctions complètes de Laguerre comme base, ainsi qu'avec de simples approximations analytiques des *NO*. On réussit à tenir compte de 95% environ de l'énergie de corrélation. La convergence du développement naturel est telle que les *NO* dont le nombre quantique principal est plus petit ou égal à 4 sont les seules à apporter une contribution appréciable à l'énergie. Les contributions de l'énergie cinétique et des énergies potentielles, d'attraction nucléaire et de répulsion interélectronique à l'énergie de corrélation sont examinées. Une certaine simplification du potentiel de corrélation aboutit à une justification du principe des intégrales interélectroniques réduites.

Die Wellenfunktion und die Energie des Grundzustandes des Heliumatoms und der mit ihm isoelektronischen Ionen wird gemäß einer vom Verfasser vorgeschlagenen Methode [10] berechnet. Dazu löst man die Integrodifferentialgleichungen für die natürlichen Einelektronenfunktionen (*NO*) näherungsweise in einer Matrixdarstellung unter Benutzung der „vollständigen Laguerre-Funktionen“ als Basis. In dieser Näherung erfaßt man etwa 95% der Korrelationsenergie. Die natürliche Entwicklung konvergiert so gut, daß nur die *NO* mit der Hauptquantenzahl kleiner oder gleich 4 wesentlich zur Energie beitragen. Die Anteile der kinetischen Energie, der potentiellen Einelektronenenergie und der Elektronenwechselwirkungsenergie an der Korrelationsenergie werden untersucht. Ausgehend von einer bestimmten Näherung für das Korrelationspotential läßt sich die Methode der reduzierten Wechselwirkungsintegrale rechtfertigen.

The wave function and the energy of the ground state of the helium atom and the corresponding isoelectronic ions are calculated by a procedure recently proposed by the author [10]. The integro-differential equations of the natural orbitals (*NO*) are resolved approximatively in a matrix representation using the "complete Laguerre functions" as its basis as well as in a simple analytical approximation for the *NO*. The natural expansion converges so rapidly that only those *NO* whose principal quantum number is 4 or less contribute significantly to the energy. This method succeeds in accounting for some 95% of the correlation energy. The kinetic, potential and interelectronic energy contributions to the correlation energy have been examined separately. By simplifying the correlation potential in a certain manner the principle of reduced electron interaction integrals is justified.

Principe de la méthode

La fonction d'onde de l'état fondamental d'un système à deux électrons peut s'écrire :

$$\Phi(1,2) = \sum_i c_i \chi_i(1) \chi_i^*(2) \quad (1)$$

où les χ_i sont les orbitales naturelles, qui peuvent être obtenues comme solutions d'un système d'équations intégrodifférentielles [10]. Nous allons résoudre ce système dans le cadre de la «deuxième approximation» proposée dans la partie I de ce travail [10]. On déterminera donc χ_1 comme solution de l'équation de HARTREE-FOCK (I-8) et les autres χ_i à partir de (I-55). Les coefficients c_i et la limite supérieure de l'énergie totale E sont enfin obtenus comme solutions de l'équation séculaire (I-48). Les notations utilisées sont définies dans les expressions (I-5), (I-47) et (I-53).

Pour les équations (I-8) et (I-55) nous avons choisi la représentation matricielle formée par les «fonctions complètes» de LAGUERRE [9] (voir aussi [6, 7, 22]) comme base, mais nous avons aussi fait quelques calculs avec des orbitales analytiques du genre orbitales de SLATER. Une troisième possibilité serait l'intégration numérique de HARTREE [4], récemment généralisée par JUCYS et coll. [8].

Pour ne pas trop compliquer le calcul nous avons introduit une simplification supplémentaire qui consiste à négliger $n_i K^i$ dans l'équation (I-55). En fait les intégrales (ii/ii) ne varient pas beaucoup si l'on varie considérablement la fonction χ_i , contrairement à H_{ii} et en particulier au terme cinétique T_{ii} .

Comme nous l'avons démontré [10] on peut se débarrasser des multiplicateurs de Lagrange non-diagonaux en tenant compte de l'orthonormalité des χ_i d'une autre manière. Dans la représentation matricielle on peut satisfaire à cette orthonormalité de la façon suivante. Les orbitales «virtuelles» de (I-5) forment nécessairement une base orthogonale à χ_i . Nous utilisons donc cette base pour la représentation matricielle de l'équation (I-55). Pour les orbitales plus élevées nous nous servons toujours comme base des orbitales virtuelles de l'opérateur précédent.

La capacité de mémoire de l'ordinateur IBM 1620 imposait $N = 6$ comme maximum de la dimension de la base. Celle-ci comprend donc les fonctions de EAGUERRE $1s - 6s$, $2p - 6p$, $3d - 6d$, $4f - 6f$. Evidemment le nombre des orbitales naturelles résultantes est égal à celui des orbitales de la base. On désigne les NO par: $\chi(1s)$, $\chi(2s)$ $\chi(6f)$. Cependant pour l'équation séculaire (I-48) nous avons choisi comme base seulement les orbitales naturelles dont le nombre quantique principal est plus petit ou égal à 4, ce qui sera justifié dans le chapitre suivant.

Discussion des résultats

Dans le Tab. 1 les énergies obtenues par notre méthode E_{NO} sont comparées aux énergies non-relativistes exactes E_{NR} [19], aux énergies expérimentales E_{exp} [17] et aux énergies de HARTREE-FOCK E_{HF} [3, 9]. On réussit à tenir compte d'environ 92 — 96% de l'énergie de corrélation [14] (voir aussi Tab. 5), l'exemple le moins favorable étant l'ion H^- . Il est évident que les valeurs de l'énergie E_{NO} dans le Tab. 1 ne sont pas encore les meilleurs qu'on puisse obtenir par notre méthode, même dans la «deuxième approximation». Nous n'avons pas varié les paramètres η de la base [9], mais posé arbitrairement $\eta = Z$, ce qui n'est pas le meilleur choix. Pour He p.ex. en prenant $\eta = 2.5$ au lieu de $\eta = 2.0$ on diminue la différence par rapport à la valeur exacte de 0.0020 à 0.0016 a.u.

Pour voir que l'erreur sur la valeur de l'énergie qui est due à l'emploi de la deuxième approximation est très petite, on peut comparer l'énergie calculée dans cette approximation à

l'énergie « exacte » obtenue avec la même base, cette dernière étant le résultat d'un calcul classique d'interaction de configurations. Malheureusement pour $N = 6$ cette énergie, même

Tableau 1. Les énergies des états fondamentaux des ions isoélectroniques de He

Z	η		E_{SCF}	E_{pert}	E_{NO}	E_{NR}	E_{exp}	$E_{NO} - E_{NR}$
1	1	H^-	- 0.488	- 0.5317	- 0.5245	- 0.5278	- 0.5277	0.0033
2	2	He	- 2.8617	- 2.9049	- 2.9017	- 2.9037	- 2.9038	0.0020
2	2.5	He	- 2.8617	- 2.9055	- 2.9021	- 2.9037	- 2.9038	0.0016
3	3	Li^+	- 7.2364	- 7.2798	- 7.2777	- 7.2799	- 7.2804	0.0022
4	4	Be^{2+}	-13.6113	-13.6547	-13.6532	-13.6556	-13.6572	0.0024
5	5	B^{3+}	-21.9862	-22.0296	-22.0284	-22.0310	-22.0357	0.0026
6	6	C^{4+}	-32.3612	-32.4044	-32.4034	-32.4062	-32.4171	0.0028
7	7	N^{5+}	-44.7362	-44.7794	-44.7786	-44.7814	-44.8029	0.0028
8	8	O^{6+}	-59.1112	-59.1543	-59.1536	-59.1566	-59.1939	0.0030

Z : charge, η : Paramètre des fonctions de LAGUERRE [9].

E_{SCF} : Énergie self-consistante [3, 9].

E_{pert} : Énergie calculée à partir des orbitales naturelles approchées en se servant d'un formalisme de perturbation.

E_{NO} : Énergie calculée par résolution de l'équation séculaire à partir des configurations naturelles approchées.

E_{NR} : Valeurs exactes non-relativistes [19].

E_{exp} : Énergies expérimentales [17].

Toutes les valeurs en unités atomiques réduites.

Tableau 2

Les orbitales naturelles de He, dont $n \leq 4$, comme vecteurs dans le sous-espace de Hilbert formé par les fonctions (complètes) de Laguerre ($n' = 1, 2, \dots, 6$) avec $\eta = 2.5$

n	1 s	2 s	3 s	4 s
1	0.93585396	0.35116169	- 0.00701708	0.02568307
2	- 0.32325647	0.87068430	0.35742033	0.01514669
3	0.13217030	- 0.33934400	0.91556895	0.09883187
4	- 0.04440637	0.03660630	- 0.04365233	0.87492670
5	0.01509357	- 0.04558488	- 0.09364394	0.46376305
6	- 0.00373286	0.00460892	- 0.15251775	0.09361922
n	2 p	3 p	4 p	
2	0.99841025	- 0.02831706	0.04710565	
3	0.04162521	0.91686884	- 0.25035091	
4	- 0.02370066	0.38429151	0.56595358	
5	- 0.02586980	0.07236840	0.64570859	
6	- 0.01460723	- 0.07504967	0.44481629	
n	3 d	4 d		4 f
3	0.89375605	- 0.35752448		
4	0.42354902	0.52074265		0.71715759
5	0.14673653	0.62246441		0.58175056
6	0.01658372	0.46207246		0.38373361

pour l'atome d'hélium n'est pas connue, mais pour $N = 4$ elle vaut -2.9012 a.u. [22] tandis que la « deuxième approximation » avec la même base donne -2.9004 a.u. La différence vaut donc 0.0008 a.u. La limite radiale [7] (fonctions s seulement dans l'interaction de configura-

tions) pour $N = 6$ est -2.8789 a.u. à comparer avec -2.8784 dans notre approximation, donc une différence de 0.0005 a.u.

Les NO , ou plutôt leurs coefficients dans l'espace défini par les fonctions de Laguerre, sont données seulement pour He avec $\eta = 2.5$ (Tab. 2). Les autres valeurs peuvent être fournies sur demande.

Approximation analytique des orbitales naturelles

Il semble désirable d'approximer les orbitales naturelles d'une manière aussi simple que celle proposée par ZENER [32] et SLATER [24] pour les orbitales atomiques afin d'en mieux comprendre la signification. De telles approximations analytiques des NO ont déjà été utilisées d'une façon plus ou moins intuitive dans les calculs d'interaction de configurations de plusieurs auteurs [1, 11, 27, 28, 30].

Puisque l'énergie calculée avec une simple fonction de Slater diffère trop de l'énergie self-consistante de l'hélium, nous avons choisi une combinaison linéaire de fonctions $1s$ et $2s$ de Slater pour $\chi(1s) = \varphi_{HF}$ comme pour $\chi(2s)$:

$$\chi(is) = c_1^i \cdot 1s(\alpha^i) + c_2^i \cdot 2s(\beta^i) \quad i = 1, 2 \quad (2)$$

Le résultat n'est pas très sensible aux petites variations des exposants α et β . On trouve $\alpha^1 = 1.55$, $\beta^1 = 2.245$, $c_1^1 = 1.228018$, $c_2^1 = -0.023572$, $E_1 = -2.86163$ au, $\alpha^2 = \beta^2 = 1.8$, $c_1^2 = -1.645329$, $c_2^2 = 1.8085704$. Les orbitales $\chi(2p)$ et $\chi(3d)$ sont approximées par de simples fonctions de Slater avec $\gamma = 2.5$ pour $2p$ et $\delta = 3.5$ pour $3d$. L'énergie totale a pour valeur $E = -2.8989$ au. Si l'on fait le calcul d'interaction de configurations avec les mêmes NO calculées dans la représentation matricielle du chapitre précédent on obtient $E = -2.8992$ au. Cet accord montre que les orbitales naturelles sont bien approximées par des fonctions du type Slater. On notera les facteurs très élevés dans les exposants. (Pour $4f \varepsilon = 5.0$ [27].)

Contributions des orbitales naturelles à l'énergie et à la fonction d'onde

Pour l'état fondamental de l'atome de l'hélium et des ions isoélectroniques on peut choisir pour la fonction d'onde l'expression (I-41) au lieu de la formulation (1) [10]. Les coefficients e_{nl} qui interviennent dans l'expression (I-41) sont donnés dans le Tab. 3. Ils représentent une sommation sur les valeurs possibles de m pour n et l fixes. Si l'on s'intéresse aux coefficients $c_i = c_{nlm}$ du développement (1) on doit diviser e_{nl} par $(2l + 1)^{\frac{1}{2}}$. Les valeurs des coefficients (pour $n \neq 1$) diminuent considérablement quand la charge Z croît. Dans le cas limite d'une charge infinie l'approximation de Hartree-Fock devient „exacte“.

Comme nous avons montré [10] l'énergie de corrélation peut s'écrire de la façon suivante:

$$\Delta E = \sum_k c_k (1k | k1) \quad (3)$$

Le signe prime signifie $k \neq l$. La contribution de l'orbitale χ_k à l'énergie de corrélation peut donc être définie par:

$$\Delta E_k = c_k (1k | k1) \quad (4)$$

Ces contributions sont données dans le Tab. 4, où on a également fait la somme sur les valeurs possible de m pour n et l fixés. On peut approximativement remplacer c_i par n_i selon (I-53) ce qui donne

$$\Delta E_k \sim (1k | k1)^2 / (E_1 - E_k) \quad (5)$$

Tableau 3. Les coefficients du développement naturel

	H^-	He	He	Li^+	Be^{2+}	B^{3+}	C^{4+}	N^{5+}	O^{6+}
Z	1	2	2	3	4	5	6	7	8
μ	1	2	2,5	3	4	5	6	7	8
1 s	0.98216	0.99654	0.99651	0.99853	0.99919	0.99949	0.99966	0.99975	0.99981
2 s	-0.15335	-0.05678	-0.05698	-0.03488	-0.02516	-0.01961	-0.01579	-0.01352	-0.01178
3 s	-0.00854	-0.00581	-0.00599	-0.00395	-0.00297	-0.00233	-0.00188	-0.00163	-0.00140
4 s	-0.00157	-0.00121	-0.00101	-0.00089	-0.00069	-0.00056	-0.00049	-0.00042	-0.00036
5 s	-0.00100	-0.00058	-0.00051	-0.00033	-0.00022	-0.00017	-0.00013	-0.00011	-0.00010
6 s	-0.00060	-0.00009	-0.00023	-0.00003	-0.00002	-0.00001	-0.00001	-0.00001	-0.00001
2 p	-0.10560	-0.05804	-0.05846	-0.03966	-0.02988	-0.02384	-0.01964	-0.01693	-0.01481
3 p	-0.01234	-0.00852	-0.00887	-0.00624	-0.00483	-0.00390	-0.00324	-0.00281	-0.00246
4 p	-0.00346	-0.00256	-0.00224	-0.00184	-0.00142	-0.00114	-0.00094	-0.00082	-0.00071
5 p	-0.00300	-0.00091	-0.00124	-0.00050	-0.00033	-0.00024	-0.00018	-0.00016	-0.00013
6 p	-0.00080	-0.00014	-0.00030	-0.00004	-0.00002	-0.00002	-0.00001	-0.00001	-0.00001
3 d	-0.01925	-0.01246	-0.01220	-0.00884	-0.00682	-0.00553	-0.00465	-0.00402	-0.00353
4 d	-0.00584	-0.00396	-0.00368	-0.00272	-0.00206	-0.00165	-0.00138	-0.00118	-0.00103
5 d	-0.00300	-0.00130	-0.00186	-0.00068	-0.00045	-0.00033	-0.00025	-0.00021	-0.00018
6 d	-0.00080	-0.00012	-0.00037	-0.00005	-0.00003	-0.00002	-0.00002	-0.00001	-0.00001
4 f	-0.00735	-0.00480	-0.00474	-0.00336	-0.00257	-0.00208	-0.00175	-0.00150	-0.00132
5 f	-0.00400	-0.00169	-0.00236	-0.00090	-0.00061	-0.00045	-0.00035	-0.00029	-0.00025
6 f	-0.00100	-0.00017	-0.00046	-0.00007	-0.00004	-0.00003	-0.00002	-0.00002	-0.00001

Tableau 4

Les contributions des orbitales naturelles à l'énergie de corrélation ($4 E - 6$ signifie 4.0×10^{-6})

	H^-	He	He	Li^+	Be^{2+}	B^{3+}	C^{4+}	N^{5+}	O^{6+}
Z	1	2	2	3	4	5	6	7	8
μ	1	2,0	2,5	3	4	5	6	7	8
2 s	0.01879	0.01522	0.01523	0.01443	0.01406	0.01387	0.01377	0.01356	0.01358
3 s	0.00043	0.00067	0.00072	0.00072	0.00075	0.00075	0.00075	0.00075	0.00075
4 s	0.00005	0.00009	0.00007	0.00011	0.00011	0.00010	0.00009	0.00009	0.00009
5 s	0.00001	4 E - 6	0.00001	2 E - 6	2 E - 6	1 E - 6	1 E - 6	1 E - 6	1 E - 6
6 s	8 E - 7	3 E - 8	3 E - 7	1 E - 8	5 E - 9	4 E - 9	3 E - 9	2 E - 9	2 E - 9
2 p	0.01391	0.01943	0.01943	0.02092	0.02160	0.02199	0.02213	0.02235	0.02255
3 p	0.00089	0.00157	0.00160	0.00186	0.00198	0.00201	0.00202	0.00204	0.00206
4 p	0.00013	0.00016	0.00024	0.00016	0.00015	0.00015	0.00014	0.00014	0.00013
5 p	0.00003	5 E - 6	0.00002	3 E - 6	3 E - 6	3 E - 6	2 E - 6	2 E - 6	2 E - 6
6 p	1 E - 6	8 E - 8	4 E - 7	1 E - 8	7 E - 9	5 E - 9	4 E - 9	3 E - 9	3 E - 9
3 d	0.00131	0.00218	0.00217	0.00244	0.00257	0.00264	0.00269	0.00273	0.00275
4 d	0.00022	0.00026	0.00038	0.00025	0.00024	0.00023	0.00022	0.00022	0.00022
5 d	0.00004	0.00001	0.00003	0.00001	0.00001	0.00001	4 E - 6	3 E - 6	3 E - 6
6 d	2 E - 6	6 E - 8	6 E - 7	2 E - 8	2 E - 8	1 E - 8	1 E - 8	1 E - 8	1 E - 8
4 f	0.00026	0.00036	0.00046	0.00037	0.00037	0.00037	0.00037	0.00036	0.00036
5 f	0.00006	0.00003	0.00006	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001
6 f	2 E - 6	1 E - 7	1 E - 6	5 E - 8	3 E - 8	3 E - 8	2 E - 8	2 E - 8	2 E - 8

Pour les orbitales naturelles avec $n \leq 4$ nous nous sommes servi de l'expression (4); tandis que pour les contributions des NO plus élevées nous avons appliqué la formulation approchée (5). En prenant l'expression (5) pour toutes les NO , donc

en appliquant le formalisme d'un calcul de perturbation du deuxième ordre (ce qui ne fournit pas une limite supérieure à l'énergie) on obtient pour l'énergie totale les résultats figurant dans la colonne E_{pert} du tableau 1. Pour O^{6+} , N^{5+} et C^{4+} où les c_i sont assez petits E_{pert} n'est pas très différent de E_{NO} calculé à partir de (1); aussi reste-t-on au dessus de l'énergie exacte non-relativiste. Pour Li^+ E_{pert} est (par hasard) égal à E_{NR} et pour He et H^- on dépasse largement l'énergie exacte.

Dans le tableau (4) on voit que $\Delta E(2s)$ diminue et $\Delta E(2p)$ augmente quand Z croît, tandis que les contributions des autres NO ne varient pas beaucoup.

La comparaison des calculs de He avec $\eta = 2.0$ et $\eta = 2.5$ est assez intéressante. Si l'on va de $\eta = 2.0$ à $\eta = 2.5$ on ne change pas les contributions des orbitales $2s$, $2p$ et $3d$, tandis que celles de $4p$, $4d$, $4f$ sont considérablement améliorées. Ces orbitales-ci seront sans doute encore mieux représentées avec un η encore plus élevé — puisqu'on peut les approximer par des fonction de SLATER avec $\eta \sim 4$ à 5 — mais alors on risque de représenter moins bien les orbitales naturelles avec $n < 4$, si l'on n'augmente pas en même temps la dimension de la base [9]. Cependant il semble peu probable qu'une augmentation importante de la base puisse augmenter les contributions des orbitales naturelles avec $n \geq 6$ de telle façon qu'elles ne soient plus négligeables.

Les orbitales naturelles « faiblement occupées » entrent dans la matrice de densité du premier ordre

$$P_1 = 2 \sum_i c_i^2 \chi_i(1) \chi_i^*(1') \quad (6)$$

avec le facteur c_i^2 ; donc pour calculer P_1 (et toutes les valeurs moyennes des opérateurs monoélectroniques) à une précision de 10^{-6} il suffit de tenir compte des NO avec $n \leq 4$. Pour avoir la fonction elle-même ou bien la matrice de densité du deuxième ordre (voir [10]) où interviennent des termes linéaires en c_i , à la même précision on doit prendre au moins $n = 6$.

Les fonctions (1) calculées comme il est indiqué ici ne vérifient pas tout à fait le théorème du viriel, contrairement aux fonctions SCF et aux fonctions exactes. Cela est probablement dû au fait que χ_1 dans le développement (1) n'est pas identique à l'orbitale SCF et que $\chi_1(1) \chi_1(2)$ ne doit pas vérifier le théorème du viriel [10]. En tout cas on peut satisfaire au théorème du viriel pour la fonction totale (mais non pour $\chi_1(1) \chi_1(2)$) en multipliant η par un facteur d'échelle η' [13], donné par

$$\eta' = U/2T \quad (7)$$

où U désigne l'énergie électrostatique totale et T l'énergie cinétique. La valeur de η' varie de 1.00004 (O^{6+}) à 1.0007 (He). Un tel facteur change l'énergie totale par un facteur de l'ordre de grandeur 10^{-8} ; il ne vaut donc pas la peine d'en tenir compte.

Contribution des termes d'énergie cinétique et d'énergie potentielle à l'énergie de corrélation

A partir de la fonction (1) on peut calculer les valeurs moyennes de l'opérateur d'énergie cinétique T , du potentiel d'attraction nucléaire V et du potentiel de répulsion interélectronique I . Si l'on admet que χ_1 est égal à l'orbitale SCF on peut retrancher les valeurs SCF pour T , V et I et on obtient les contributions à l'énergie de corrélation :

$$\Delta T = (1 - c_1^2) T_1 + \sum_i' c_i^2 T_i \quad (8)$$

$$\Delta V = (1 - c_1^2) V_1 + \sum_i' c_i^2 V_i \quad (9)$$

$$\Delta I = (1 - c_1^2) (11 | 11) + \sum_i' c_i^2 (ii | ii) + 2 \sum_i' c_i (1i | i1) + \sum_{i \neq j}' c_i c_j (ij | ji) \quad (10)$$

$$\Delta E = \Delta T + \Delta V + \Delta I \quad (11)$$

Les T_i et V_i sont définis par

$$T_i = 2 (\chi_i, T\chi_i), \quad V_i = 2 (\chi_i, V\chi_i) \quad (12)$$

Dans l'expression (10) le troisième terme est prépondérant, les trois autres termes sont très petits et se compensent même en partie. On écrira donc :

$$\Delta I = 2 \sum_i' c_i (1i | i1) + I', \quad I' \ll \Delta I \quad (13)$$

Tableau 5

Les contributions de l'énergie cinétique (ΔT), du potentiel du coeur (ΔV) et du potentiel inter-électronique (ΔI) à l'énergie de corrélation (ΔE)

Z	η		ΔT	$-\Delta V$	$-\Delta I$	ΔE_{theor}	ΔE_{exact}
1	1	H ⁻	0.0366	0.0086	0.0647	0.0366	0.0399
2	2	He	0.0400	0.0040	0.0760	0.0400	0.0420
2	2.5	He	0.0404	0.0038	0.0771	0.0404	0.0420
3	3	Li ⁺	0.0413	0.0027	0.0799	0.0413	0.0435
4	4	Be ²⁺	0.0419	0.0020	0.0817	0.0419	0.0443
5	5	B ³⁺	0.0421	0.0016	0.0827	0.0422	0.0448
6	6	C ⁴⁺	0.0422	0.0018	0.0827	0.0422	0.0450
7	7	N ⁵⁺	0.0424	0.0014	0.0835	0.0424	0.0452
8	8	O ⁶⁺	0.0424	0.0010	0.0840	0.0424	0.0454

ΔE_{theor} : énergie de corrélation calculée ici.

ΔE_{exact} : dt. calculé à partir des énergies non-relativistes de PEKERIS [19].

Si l'on applique le théorème du viriel à la fonction exacte et à la fonction *SCF* on obtient $\Delta T = -\Delta E$ ce qui aboutit compte tenu de la relation (3) à :

$$\Delta V = -I' \sim 0 \quad (14)$$

$$\Delta I \sim -2 \Delta E \quad (15)$$

$$\Delta T \sim -(1/2) \Delta I \quad (16)$$

La contribution ΔV est très petite comparée à la valeur absolue de ΔE . L'intégrale d'interaction interélectronique est diminuée de deux fois l'énergie de corrélation, la moitié de cette diminution est compensée par l'augmentation de l'énergie cinétique. Cela est une règle assez générale qui est due essentiellement au fait que l'énergie de corrélation peut être considérée comme une perturbation de deuxième ordre [5, 10]. Les résultats du calcul numérique pour ΔT , ΔV , ΔI se trouvent dans le Tab. 5. Pour H⁻, ΔV est les 8% de ΔI , pour O⁶⁺ 1%. On peut définir les «facteurs de corrélation» :

$$f_T = T/T_1 = E/E_1, \quad f_V = V/V_1 \sim 1, \quad f_I = [(11 | 11) + \Delta I]/(11 | 11) \quad (17)$$

La valeur de f_I s'écarte considérablement de 1 et s'exprime approximativement en fonction de Z par :

$$f_I = 1 - (0.137/Z) - (0.026/Z^2) \quad (18)$$

Pour He ce facteur vaut $f_I = 0.925$, tandis que $f_T = 1.014$, $f_V = 1.0006$. Avec ces facteurs de corrélation l'énergie s'écrit:

$$E = f_T \cdot T_1 + f_V \cdot V_1 + f_I \cdot (11 | 11) \quad (19)$$

Le potentiel de corrélation et la méthode des intégrales interélectroniques réduites

L'orbitale «fortement occupée» χ_1 que nous avons jusqu'ici approximée par l'orbitale de HARTREE-FOCK φ_{HF} est plus exactement [10] solution de l'équation (20) où C désigne le potentiel de corrélation [10] défini par (21).

$$(H + J^1 + C) \chi_1 = \lambda_{11} \chi_1 \quad (20)$$

$$C(1) = \sum'_k c_k K^k(1) \quad (21)$$

Pour calculer la fonction d'onde dans le cadre de la troisième approximation [10] il faut calculer C selon (21) en se servant des χ_i de la deuxième approximation et recalculer χ_1 selon (20) et ainsi de suite.

Au lieu de calculer C de cette façon-là, on peut — puisque C est une petite perturbation, comparée à $H + J^1$ — essayer de l'estimer d'une manière semi-théorique. SLATER, p.ex. a proposé d'approximer le potentiel de corrélation de même que le potentiel d'échange par des simples potentiels électrostatiques [25, 26]. MITLER [16] s'est servi d'un potentiel statistique pour calculer l'énergie de corrélation de l'atome He .

La façon la plus simple de tenir compte du potentiel de corrélation consiste à admettre que celui-ci est proportionnel au potentiel coulombien J^1 . (A noter que [10, 20] $J^1 \chi_1 = K^1 \chi_1$). On pose donc:

$$C = (1 - f_c) \cdot J^1 \quad (22)$$

$$(H + f_c \cdot J^1) \chi_1 = \lambda_{11} \chi_1 \quad (23)$$

Puisque l'énergie de corrélation ΔE est donnée par (24) [10], on obtient pour l'énergie totale l'expression (25).

$$\Delta E = (\chi_1, C \chi_1) \quad (24)$$

$$E = E_{HF} + \Delta E = 2 H_{11} + f_c \cdot (11 | 11) \quad (25)$$

Bien qu'on se trouve dans le cadre d'une approximation un peu poussée, on constate que celle-ci est consistante, dans le sens que l'une de deux équations fondamentales (23) peut-être déduite de l'autre (25) en minimisant par rapport à χ_1 et regardant f_c comme une constante. On voit aisément qu'on peut obtenir le système (23), (25) à partir des équations de la théorie self-consistante, si dans celles-ci on remplace formellement les intégrales biélectronique par leurs valeurs originales multipliées par f_c . Ce principe des intégrales biélectroniques réduites, dont on vient de donner une justification a joué un rôle important dans les tentatives d'introduction de la corrélation dans les méthodes semi-empiriques [18].

Si l'on connaît E , E_{SCF} et (11 | 11) on peut déterminer f_c . Pour la série isoélectroniques des ions à deux électrons on peut l'exprimer en fonction de la charge Z :

$$f_c = 1 - 0.074/Z - 0.015/Z^2 \quad (26)$$

Evidemment le facteur f_c , défini par (25) n'est pas à confondre avec f_I , défini par (18), puisque f_c diminue (11 | 11) seulement d'une fois l'énergie de corrélation, tandis que f_I le diminue de deux fois ΔE .

Le fait que χ_1 , dans cette approximation résulte d'un traitement variationnel sur l'énergie nous permet d'établir un analogue du théorème du viriel [13]. On obtient :

$$T_1 = -E, \quad V_1 = 2E \quad (27)$$

Ici E est l'énergie exacte et non l'énergie E_{SCF} qui intervient dans le théorème du viriel pour φ_{HF} . Notre «théorème du viriel» est seulement valable si l'on part du postulat (22). Pour la fonction correcte χ_1 la valeur de E à introduire dans (36) serait intermédiaire entre la valeur exacte E et E_{SCF} .

Prenons, pour illustrer l'effet du potentiel de corrélation, un exemple très simplifié. On va approximer χ_1 de l'état fondamental de l'atome *He* par une fonction $1s$ de Slater dont le paramètre α est variable. La valeur «semi-empirique» de f_c vaut 0.959 en accord avec (26).

$$E = \alpha^2 - 4\alpha + (5/8)\alpha \cdot f_c \quad (28)$$

$$\frac{\delta E}{\delta \alpha} = 2\alpha - \frac{5}{8}f_c = 0 \quad (29)$$

$$\alpha = 1.7005, \quad E = -2.8911 \quad (30)$$

L'augmentation de α par rapport à la valeur classique (1.6875) correspond au fait que la corrélation diminue l'écran. L'énergie classique (en posant $f_c = 1$ dans (28), (29)) vaut -2.8477 , la différence $\Delta E = 0.0434$ a.u. est très voisine de la bonne énergie de corrélation — résultat évidemment dû au fait qu'on s'est servi de la valeur exacte de ΔE pour calculer f_c .

Les formules pour les intégrales sur les fonctions de Laguerre aussi bien que la programmation des calculs ont été discutées antérieurement [9].

L'auteur a bénéficié d'une bourse de recherches de l'OTAN qui lui a été accordée par l'intermédiaire de «Deutscher Akademischer Austauschdienst». M. GASTON BERTHIER, Maître de recherches au CNRS a pris un grand intérêt à ce travail et y a beaucoup contribué. Qu'il soit remercié cordialement.

Bibliographie

- [1] AUFRAY, J. P., et J. PERKUS: C. R. Acad. Sci. **254**, 3170 (1962).
- [2] BETHE, H. A., et E. E. SALPETER: Quantum Mechanics of One and Two Electron Atoms. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1957.
- [3] GREEN, L. C., M. M. MULDER, M. N. LEWIS and J. W. WOLL: Physic. Rev. **93**, 757 (1954).
- [4] HARTREE, D. R.: The Calculation of Atomic Structures. New York: Wiley 1957.
- [5] HYLLERAAS, E. A.: Z. Physik. **65**, 209 (1930).
- [6] HIRSCHFELDER, J. O., and P. O. LÖWDIN: Mol. Physics **2**, 229 (1959).
- [7] HOLØIEN, E.: Physic. Rev. **104**, 1301 (1956).
- [8] JUCYS, A. P., and J. I. VIZBARAITIS: Lietuvos TSR Mokslu acad. darbai (Wilna) B, **3**, 26 (1961).
- [9] KUTZELNIGG, W.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **1**, 257 (1963).
- [10] — Theoret. chim. Acta (Berl.) **1**, 327 (1963).
- [11] LINDERBERG, J., and H. SHULL: J. mol. Spectr. **5**, 1 (1960).
- [12] LÖWDIN, P. O.: Physic. Rev. **97**, 1474 (1955).
- [13] — J. mol. Spectr. **3**, 46 (1959).
- [14] — Advances in Chemical Physics **2**, 207; New York: Interscience 1959.

- [15] —, and H. SHULL: *Physic. Rev.* **101**, 1730 (1956).
- [16] MITLER, H.: *Physic. Rev.* **99**, 1835 (1955).
- [17] MOORE, C. E.: *Atomic Energy Levels*, Ntl. Bur. Stand. Circ. No. 467, Washington 1949.
- [18] PARISER, R., and R. G. PARR: *J. chem. Physics* **21**, 466, 767 (1953).
- [19] PEKERIS, C. L.: *Physic. Rev.* **112**, 1649 (1958).
- [20] Roothaan, C. C. J.: *Rev. mod. Physics* **23**, 69 (1951).
- [21] —, and A. W. WEISS: *Rev. mod. Physics* **32**, 194 (1960).
- [22] SHULL, H., and P. O. LÖWDIN: *J. chem. Physics* **25**, 1035 (1956).
- [23] — — *J. chem. Physics* **30**, 617 (1959).
- [24] SLATER, J. C.: *Physic. Rev.* **36**, 57 (1930).
- [25] — *Physic. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [26] — *Physic. Rev.* **91**, 528 (1953).
- [27] TAYLOR, G. R., and R. G. PARR: *Proc. ntl. Acad. Sci.* **38**, 154 (1952).
- [28] VIZBARAITE, J. I., V. I. SCHIRONAS, B. I. KAVECKYS et A. P. JUCYS: *Optika i Spektroskopija (SSSR)* **1**, 277 (1956).
- [29] —, B. I. KAVECKYS et A. P. JUCYS: *Optika i Spektroskopija (SSSR)* **1**, 282 (1956).
- [30] WATSON, R. E.: *Quart. Progr. Rep. MIT (Boston)* Oct. 1956 S. 38. — NESBET, R. K., and R. E. WATSON: *Physic. Rev.* **110**, 1073 (1958).
- [31] ZENER: *Physic. Rev.* **36**, 51 (1930).

(Manuscrit reçu le 30 mai, 1963)