

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences de Rennes (France)

Étude de la structure du cortège électronique par la méthode des états de valence

I. Exposé général

Par

C. R. GUERILLOT, R. LISSILLOUR et F. CORRE

Partant de la description de DIRAC, on construit l'hamiltonien d'un système atomique polyélectronique. En étudiant différents modes de construction de l'espace des états du système polyélectronique, on définit les termes «configuration électronique» et «état de valence». Puis, à l'aide de ces concepts, on expose une méthode de calcul des fonctions d'onde atomiques permettant, en outre, une détermination précise des énergies des termes spectraux.

Starting with Dirac's theory, we build up a Hamiltonian for an atomic system with several electrons. The investigation of different ways of constructing the state space of the polyelectronic system leads to the definition of "electronic configuration" and "valence state". Using these concepts a method for calculating the atomic wave functions is set forth, which allows a precise determination of spectral term energies.

Ausgehend von der Diracschen Theorie des Elektrons geben wir einen Hamilton-Operator für ein atomares System mit mehreren Elektronen an. Die Begriffe „Elektronenkonfiguration“ und „Valenzzustand“ werden bei der Untersuchung des Zustandsraumes des Mehr-elektronensystems definiert. Mit ihrer Hilfe wird ein Verfahren zur Berechnung der atomaren Wellenfunktionen entwickelt, das eine genaue Bestimmung der Termenergien erlaubt.

L'objet fondamental, l'«Ultima Thulé» comme le dit si bien R. G. PARR, des recherches poursuivies par le chimiste théoricien est l'étude de la dynamique des systèmes chimiques. Mais il convient de remarquer que cette étude se heurte à deux difficultés de natures très différentes, à savoir, d'une part, l'imprécision relative des méthodes habituelles de détermination des fonctions d'onde et, d'autre part, les effets statistiques d'environnement.

En fait, si nous ignorons encore beaucoup trop de choses en ce qui concerne ces derniers, par exemple les relations existant entre la structure locale d'un solvant et la réactivité des solutés, il nous semble que l'on dispose dès à présent des concepts nécessaires à une description précise des systèmes polyélectroniques atomiques ou moléculaires isolés ou en très faible interaction.

Cependant, dans le cadre de l'étude des systèmes polyélectroniques atomiques, on a souvent fait appel à la notion imprécise d'«énergie de corrélation», dont on a parfois tenté de rendre compte en introduisant explicitement les distances inter-électroniques dans la fonction variationnelle [2a] ou par l'emploi d'autres méthodes plus élaborées [1, 10, 21] faisant en particulier appel à l'interaction de configuration. La banalisation des ordinateurs permettant d'envisager maintenant des calculs numériques inconcevables il y a quelques années, il nous a paru intéressant de tenter de formuler une méthode rigoureuse d'étude des systèmes atomiques

polyélectroniques dans laquelle, tout en conservant une forme simple aux fonctions de base, on négligerait le moins possible d'opérateurs, fût-ce au prix d'un accroissement important du volume des calculs. Comme l'a montré R. DAUDEL [6], la compréhension de la molécule passe par celle de l'atome et le succès d'une telle entreprise est la condition de la réussite de calculs ultérieurs dans le cadre moléculaire.

I. Cadre général

En adoptant les notations employées par J. C. SLATER [17], un électron plongé dans un champ électromagnétique exprimé par

$$\begin{aligned}\bar{E} &= -\bar{\nabla}\varphi \\ \bar{B} &= \bar{\nabla} \times \bar{A} \\ \frac{\partial}{\partial t} \bar{A} &= 0\end{aligned}\tag{I-1}$$

se voit associer une fonction d'onde ψ à quatre composantes ψ_i satisfaisant aux équations de DIRAC*

$$\begin{aligned}\beta\psi_1 + F_z\psi_3 + (F_x - iF_y)\psi_4 &= 0 \\ \beta\psi_2 + (F_x + iF_y)\psi_3 - F_z\psi_4 &= 0 \\ F_z\psi_1 + (F_x - iF_y)\psi_2 + \alpha(\varepsilon' + \varphi)\psi_3 &= 0 \\ (F_x + iF_y)\psi_1 - F_z\psi_2 + \alpha(\varepsilon' + \varphi)\psi_4 &= 0\end{aligned}\tag{I-2}$$

avec

$$\begin{aligned}\alpha &= c^{-1} \\ \bar{F} &= -i\bar{\nabla} + \bar{A} \\ \varepsilon &= \varepsilon' + \alpha^{-2} \\ i\frac{\partial}{\partial t}\psi_i &= \varepsilon\psi_i \\ \beta &= \frac{2}{\alpha} + \alpha(\varepsilon' + \varphi)\end{aligned}\tag{I-3}$$

en adoptant, comme tout au long de ce travail, le système des unités atomiques.

En résolvant le système (I-2) par rapport aux grandes composantes ψ_3 et ψ_4 et en introduisant l'opérateur $\bar{\sigma}$ défini par

$$\bar{\sigma} = \sigma_x \bar{i} + \sigma_y \bar{j} + \sigma_z \bar{k}\tag{I-4}$$

avec

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\tag{I-5}$$

il vient finalement

$$\left\{ \frac{F^2}{\alpha\beta} - \varphi + \frac{\bar{B} \cdot \bar{\sigma}}{\alpha\beta} - \frac{i}{\beta^2} \bar{E} \cdot [\bar{F} + i(\bar{F} \times \bar{\sigma})] \right\} \psi = \varepsilon' \psi.\tag{I-6}$$

L'équation (I-6) est une forme hamiltonienne équivalant aux équations de DIRAC (I-2) et relative aux grandes composantes ψ_3 et ψ_4 que l'on peut mettre sous une forme commune

* On trouvera des exposés de la théorie de DIRAC dans les références [3, 9, 14].

$$\psi_i = v_i u_i \quad (\text{I-7})$$

où u_i est une fonction d'espace et v_i une matrice

$$v_3 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad v_4 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{I-8})$$

Si nous considérons maintenant un système polyélectronique, l'indiscernabilité des q électrons ainsi que le postulat d'antisymétrisation impliquent* :

a) que la fonction d'état ψ associée au système soit considérée comme un certain vecteur appartenant à un espace $E^{\wedge q}$ construit sur les espaces $E_{(i)}$ des états monoélectroniques. La fonction ψ se présente alors comme un système de q -vecteurs et son expression la plus simple est une combinaison linéaire de déterminants de SLATER

$$|\psi\rangle = C_J |\gamma^J\rangle \quad (\text{I-9})$$

les $|\gamma\rangle$ étant construits eux mêmes sur les spinorbitales $|\lambda_\alpha\rangle$ définies par

$$|\lambda_\alpha\rangle = v_\alpha |u_\alpha\rangle. \quad (\text{I-10})$$

b) qu'à tout observable A soit associé un opérateur A_{op} tel que si P_{op} représente un opérateur de permutation agissant sur les électrons, on ait

$$[A_{\text{op}}, P_{\text{op}}] = 0 \quad (\text{I-11})$$

et, comme l'a montré LÖWDIN [13], la forme la plus générale de A_{op} sera

$$A_{\text{op}} = A^{(0)} + \sum_i A_i^{(1)} + \frac{1}{2!} \sum'_{ij} A_{ij}^{(2)} + \frac{1}{3!} \sum'_{ijk} A_{ijk}^{(3)} + \dots \quad (\text{I-12})$$

une somme primée portant exclusivement sur des valeurs d'indices toutes différentes.

c) que la fonction ψ doit être solution d'une équation analogue à l'équation (I-6) mais telle que tous les opérateurs satisfassent à la condition (I-11) et se présentent donc sous la forme (I-12).

Il en résulte les règles de transformation ci-dessous :

$$\begin{aligned} \bar{F} &\rightarrow \sum_i (-i\bar{\nabla}_i) + \bar{A}_0 + \frac{1}{2} \sum'_{ij} \bar{A}_{ij} \\ \bar{\sigma} &\rightarrow \sum_i \bar{\sigma}_i \\ \bar{B} &\rightarrow \bar{B}_0 + \frac{1}{2} \sum'_{ij} \bar{B}_{ij} \\ \varphi &\rightarrow \varphi_0 + \frac{1}{2} \sum'_{ij} \varphi_{ij} \\ \bar{E} &\rightarrow \bar{E}_0 - \frac{1}{2} \sum'_{ij} \bar{\nabla}_i \varphi_{ij}. \end{aligned} \quad (\text{I-13})$$

Si l'on admet maintenant les approximations raisonnables

$$\begin{aligned} \varepsilon' + \varphi &= \sum_i (-\frac{1}{2} \nabla_i^2) \\ (\alpha\beta)^{-1} &= \frac{1}{2} [1 - \alpha^2 \sum_i (-\frac{1}{4} \nabla_i^2)] \\ \beta^{-2} &= \frac{\alpha^2}{4} [1 - \alpha^2 \sum_i (-\frac{1}{2} \nabla_i^2)] \end{aligned} \quad (\text{I-14})$$

* Voir, en particulier, A. MESSIAH, loc. cit. p. 499 — 511.

et en tenant compte des relations de transformation (I-13), l'hamiltonien polyélectronique \mathcal{H} peut être écrit sous une forme satisfaisant à la condition (I-14):

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \frac{1}{2} \left[\sum_i (-i \bar{\nabla}_i) + \bar{A}_0 + \frac{1}{2} \sum'_{ij} \bar{A}_{ij} \right]^2 \left[1 - \alpha^2 \sum_i (-\frac{1}{4} \nabla_i^2) \right] - \\ & - \varphi_0 - \frac{1}{2} \sum'_{ij} \varphi_{ij} + \frac{1}{2} \left[1 - \alpha^2 \sum_i (-\frac{1}{4} \nabla_i^2) \right] \left[\bar{B}_0 + \frac{1}{2} \sum'_{ij} \bar{B}_{ij} \right] \cdot \left[\sum_i \bar{\sigma}_i \right] - \\ & - i \frac{\alpha^2}{4} \left[1 - \alpha^2 \sum_i (-\frac{1}{2} \nabla_i^2) \right] \left[\bar{E}_0 - \frac{1}{2} \sum'_{ij} \bar{\nabla}_i \varphi_{ij} \right] \cdot \left[\sum_i (-i \bar{\nabla}_i) + \right. \\ & \left. + \bar{A}_0 + \frac{1}{2} \sum'_{ij} \bar{A}_{ij} + i \left[\left(\sum_i (-i \bar{\nabla}_i) + \bar{A}_0 + \frac{1}{2} \sum'_{ij} \bar{A}_{ij} \right) \times \left(\sum_i \bar{\sigma}_i \right) \right] \right]. \end{aligned} \quad (\text{I-15})$$

Cet hamiltonien \mathcal{H} permet l'étude d'un système quelconque de q électrons, et, moyennant une petite modification du système d'unités, d'un système quelconque de q particules identiques obéissant à la statistique de FERMI.

II. Étude d'un système atomique

L'établissement de l'hamiltonien (I-15) ne fait appel à aucune hypothèse concernant l'origine des potentiels \bar{A}_0 et φ_0 . Si l'on considère maintenant un système monoatomique, il vient

$$\begin{aligned} \bar{A}_0 &= \bar{A}_{\text{ext}} + \bar{A}_{\text{nuc}} \\ \varphi_0 &= \varphi_{\text{ext}} + \varphi_{\text{nuc}} \end{aligned} \quad (\text{II-1})$$

en mettant ainsi en évidence les contributions du noyau et des facteurs externes.

Dans tout ce qui suit nous supposons le noyau fixe et nous devons tenir compte de son déplacement en ajustant la constante de Rydberg.

L'hamiltonien (I-15) prend alors la forme:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \frac{1}{2} \left[1 - \alpha^2 \sum_i (-\frac{1}{4} \nabla_i^2) \right] \left[\sum_i (-i \bar{\nabla}_i) + \bar{A}_{\text{ext}} + \bar{A}_{\text{nuc}} + \frac{1}{2} \sum'_{ij} \bar{A}_{ij} \right]^2 - \\ & - \varphi_{\text{ext}} - \varphi_{\text{nuc}} - \frac{1}{2} \sum'_{ij} \varphi_{ij} + \\ & + \frac{1}{2} \left[1 - \alpha^2 \sum_i (-\frac{1}{4} \nabla_i^2) \right] \left[\bar{B}_{\text{ext}} + \bar{B}_{\text{nuc}} + \frac{1}{2} \sum'_{ij} \bar{B}_{ij} \right] \cdot \left[\sum_i \bar{\sigma}_i \right] - \\ & - i \frac{\alpha^2}{4} \left[1 - \alpha^2 \sum_i (-\frac{1}{2} \nabla_i^2) \right] \left[\sum_i - \bar{\nabla}_i (\varphi_{\text{ext}} + \varphi_{\text{nuc}}) - \frac{1}{2} \sum'_{ij} \bar{\nabla}_i \varphi_{ij} \right] \cdot \\ & \left[\sum_i (-i \bar{\nabla}_i) + \bar{A}_{\text{ext}} + \bar{A}_{\text{nuc}} + \frac{1}{2} \sum'_{ij} \bar{A}_{ij} + i \left[\sum_i (-i \bar{\nabla}_i) + \bar{A}_{\text{ext}} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \bar{A}_{\text{nuc}} + \frac{1}{2} \sum'_{ij} \bar{A}_{ij} \right] \times \left[\sum_i \bar{\sigma}_i \right] \right]. \end{aligned} \quad (\text{II-2})$$

Nous admettons pour expression du potentiel scalaire dû à la charge Z du noyau:

$$\varphi_{\text{nuc}} = \sum_i \frac{Z}{\varrho_i} \quad (\text{II-3})$$

et pour expression du potentiel électrostatique interélectronique:

$$\varphi_{ij} = - \frac{1}{\varrho_{ij}} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \alpha^2 \left[(-i \bar{\nabla}_i) \cdot (-i \bar{\nabla}_j) - \frac{[(-i \bar{\nabla}_i) \cdot \bar{\varrho}_{ij}][(-i \bar{\nabla}_j) \bar{\varrho}_{ij}]}{\varrho_{ij}^2} \right] \right\} \quad (\text{II-4})$$

la correction étant calculée selon la méthode de DARWIN [8].

Les termes magnétiques interélectroniques seront calculés d'après les formes proposées par SLATER [18]:

$$\overline{A}_{ij} = -\alpha^2 \left\{ \frac{(-i\overline{\nabla}_j)}{\varrho_{ij}} + \frac{1}{2} \frac{\overline{\sigma}_j \times \overline{\varrho}_{ij}}{\varrho_{ij}^3} \right\} \quad (\text{II-5 a})$$

et

$$\overline{B}_{ij} = -\alpha^2 \left\{ \frac{(-i\overline{\nabla}_j) \times \overline{\varrho}_{ij}}{\varrho_{ij}^3} - \frac{1}{2} \left[\frac{\overline{\sigma}_j}{\varrho_{ij}^3} - 3 \frac{(\overline{\sigma}_j \cdot \overline{\varrho}_{ij}) \overline{\varrho}_{ij}}{\varrho_{ij}^5} \right] \right\}. \quad (\text{II-5 b})$$

Si l'on se place maintenant dans le cas particulier où les potentiels φ_{ext} , $\overline{A}_{\text{ext}}$, $\overline{A}_{\text{nuc}}$, $\overline{B}_{\text{ext}}$ et $\overline{B}_{\text{nuc}}$ sont tous nuls, l'équation (II-2) peut être mise sous la forme

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}^1 + \mathcal{H}^2 + \mathcal{H}^3 \quad (\text{II-6})$$

avec

$$\mathcal{H}^0 = \sum_i \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{\alpha^2}{8} \nabla_i^4 - \frac{Z}{\varrho_i} + \frac{1}{2} \sum_j' \frac{1}{\varrho_{ij}} \right\} \quad (\text{II-7})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^1 = & -\frac{1}{2} \alpha^2 \sum_{ij}' \left\{ \frac{(-i\overline{\nabla}_j) \cdot (-i\overline{\nabla}_i)}{2\varrho_{ij}} + \frac{[(-i\overline{\nabla}_j) \cdot \overline{\varrho}_{ij}] [(-i\overline{\nabla}_i) \cdot \overline{\varrho}_{ij}]}{2\varrho_{ij}^3} - \right. \\ & - \frac{\overline{s}_i \cdot \overline{s}_j}{\varrho_{ij}^3} + 3 \frac{[\overline{s}_i \cdot \overline{\varrho}_{ij}] [\overline{s}_j \cdot \overline{\varrho}_{ij}]}{\varrho_{ij}^5} + \frac{8\pi}{3} \frac{\overline{s}_i \cdot \overline{s}_j}{\varrho_{ij}^3} \delta_{(ij)}^{(3)} + \\ & \left. + \frac{\overline{s}_j \times \overline{\varrho}_{ij} \cdot (-i\overline{\nabla}_i) + \overline{s}_i \times \overline{\varrho}_{ji} \cdot (-i\overline{\nabla}_j)}{\varrho_{ij}^3} \right\} \end{aligned} \quad (\text{II-8})$$

$$\mathcal{H}^2 = + \frac{\alpha^2}{4} \sum_i \nabla_i^2 \left[-\frac{Z}{\varrho_i} + \sum_j' \frac{1}{\varrho_{ij}} \right] \quad (\text{II-9})$$

et

$$\mathcal{H}^3 = -\alpha^2 \sum_i \left[\frac{1}{2} \frac{\partial}{\varrho_i} \frac{\partial}{\partial \varrho_i} \left(-\frac{Z}{\varrho_i} + \sum_j' \frac{1}{\varrho_{ij}} \right) \right] \overline{l}_i \cdot \overline{s}_i \quad (\text{II-10})$$

en négligeant les termes en α^4 et au-dessus, en introduisant une petite approximation sur \mathcal{H}^3 et en posant

$$\overline{s} = \frac{1}{2} \overline{\sigma}$$

le terme de contact présent dans \mathcal{H}^1 provenant du développement de ϱ_{ij}^{-n} indiqué en appendice II.

Si nous reprenons maintenant l'équation (I-9), il vient

$$\mathcal{H} |\psi\rangle = \varepsilon' |\psi\rangle = \mathcal{H} C_J |\gamma^J\rangle = C_J \mathcal{H} |\gamma^J\rangle \quad (\text{II-11})$$

les C_J devant être déterminés par la méthode des variations. Il est donc nécessaire de calculer les éléments $\langle \gamma^K | \mathcal{H} | \gamma^J \rangle$ de la matrice (\mathcal{H}) représentative de l'opérateur \mathcal{H} sur la base des $|\gamma\rangle$. On trouvera dans l'appendice I les règles de calcul de tels éléments pour les différents opérateurs apparaissant dans \mathcal{H} .

III. Etude de l'espace des états polyélectroniques, choix d'un repère

L'exploitation rigoureuse de l'équation (II-6) consiste à déterminer les fonctions propres polyélectroniques associées aux valeurs propres de la matrice (\mathcal{H}). Dans l'état actuel de nos moyens de calcul, la méthode la plus efficace consiste en une adéquation progressive du repère choisi. Si l'on adopte pour repère ultime précisément le système des fonctions propres, la matrice (\mathcal{H}), rapportée à ce repère ultime, sera sous forme diagonale.

L'équation (II-11) est un exemple de ce programme de travail: on commence par construire des déterminants de SLATER $|\gamma^J\rangle$ à l'aide de spinorbitales solutions d'opérateurs monoélectroniques autocohérents issus de \mathcal{H} puis on raffine la base en construisant les $|\psi_\mu\rangle$, combinaisons linéaires des $|\gamma^J\rangle$, puis les $|\Phi^r\rangle$, combinaisons des $|\psi_\mu\rangle$, en éliminant ainsi à chaque opération des termes non diagonaux.

Remarquons enfin que l'équation (II-6) conduit, pour un système biélectronique à une forme analogue à celle de l'équation de BRETT [2b] dans l'approximation de PAULI. De plus, quoique sous une forme un peu différente quant aux notations, cette équation est identique aux expressions obtenus par SLATER [18b].

Le premier problème sera donc de déterminer les spinorbitales. Selon (I-10),

$$|J\lambda_\alpha^{(i)}\rangle = Jv_\alpha^{(i)} |Ju_\alpha^{(i)}\rangle \quad (\text{III-1})$$

où $|Ju_\alpha^{(i)}\rangle$ n'est fonction que des coordonnées d'espace $\rho_i, \theta_i, \varphi_i$ du i ème électron. Cette fonction appartient nécessairement à l'espace de Hilbert H . Dès lors, si $|J\lambda_\alpha^{(i)}\rangle$ appartient à l'espace $E^{(i)}$ des états monoélectroniques, cet espace possède la structure générale

$$E = H \otimes E_s \quad (\text{III-2})$$

où E_s est un espace hermitien à deux dimensions. Les différents domaines $\Delta_{(i)}$ de définition de $|u^{(i)}\rangle$ étant strictement identiques, on pourra rapporter tous les $E^{(i)}$ à la même base $|\Phi_r\rangle$. Les $|\gamma\rangle$ étant des q -vecteurs, en raison de l'invariance du produit extérieur, nous serons libres d'adopter pour repère dans H le système de fonctions de notre choix, pour autant que ce système constitue bien un système complet.

L'application de la méthode du champ autocohérent va nous ramener à la recherche des vecteurs et valeurs propres d'une certaine matrice infinie bornée (F) représentant un opérateur monoélectronique sur la base des $|\Phi_r\rangle$. Dès lors, le choix des fonctions Φ sera guidé par les deux considérations suivantes :

1. le calcul des éléments $\langle \Phi_r | F | \Phi_s \rangle$ devra être le plus commode possible ;
2. la convergence des séries devra être la plus rapide possible*.

La première condition impose de prendre pour forme générale une fonction où les trois variables d'espace ρ, θ, φ se séparent :

$$\Phi_r = R_{(\rho)} \Theta_{(\theta)} \Phi_{(\varphi)} \quad (\text{III-3})$$

et de choisir pour $R_{(\rho)}$ la forme la plus simple possible.

La seconde condition impose de prendre pour fonctions de base des fonctions propres du groupe de rotation-réflexion O_3 .

Enfin, les fonctions Φ_r devront être normées mais non nécessairement orthogonales, le théorème de FISCHER-RIESZ pouvant être généralisé à un système infini de telles fonctions.

Pour toutes ces raisons, et aussi parce que de nombreux auteurs les ont déjà employées, nous avons adopté pour fonctions de base les fonctions de SLATER généralisées, sous forme réelle :

$$\Phi_{n,l,m}(\rho, \theta, \varphi) = [2\xi_n]^{n+\frac{1}{2}} [2n!]^{-\frac{1}{2}} \rho^{n-1} e^{-\xi_n \rho} S_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (\text{III-4})$$

avec

$$\begin{aligned} S_{l,0}(\theta, \varphi) &= \left[\frac{2l+1}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} P_l(\cos \theta) \\ S_{l,+|m|}(\theta, \varphi) &= \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos \theta) \cos(|m|\varphi) \\ S_{l,-|m|}(\theta, \varphi) &= \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos \theta) \sin(|m|\varphi) \end{aligned} \quad (\text{III-5})$$

* On pourra se reporter au livre de A. LICHTNEROWICZ [12].

où n, l, m sont des entiers définis par les relations

$$n > 0 \quad 0 \leq l \leq n-1 \quad -l \leq m \leq +l. \quad (\text{III-6})$$

Il convient de remarquer que ce choix revient tout simplement à considérer l'espace H comme une réunion d'espaces hermitiques h_{2l+1} de dimensions $2l+1$.

$$H = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{n-1} h_{2l+1}. \quad (\text{III-7})$$

Donc, si les fonctions d'espace $|u\rangle$ appartiennent à l'espace H , les spinorbitales $|\lambda\rangle$, produits tensoriels de $|u\rangle$ par les v , appartiennent à un espace E défini par

$$E = H \otimes h_2 \quad (\text{III-8})$$

soit

$$E = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{n-1} h_{4l+2}. \quad (\text{III-9})$$

Notons E_p le sous espace de E défini par

$$E_p = \sum_{n=1}^{n^0} \sum_{l=0}^{n-1} h_{4l+2}$$

nous aurons

$$p = \sum_{n=1}^{n^0} \sum_{l=0}^{n-1} (4l+2) = 2 \sum_{n=1}^{n^0} n^2.$$

Si nous considérons maintenant une fonction orbitale $|u\rangle$, cette fonction peut être développée sur la base complète $\{|\Phi_r\rangle\}$. Si nous limitons cette base, ou encore la somme (III-9), à un certain ordre n^0 de telle sorte que

$$N[|u\rangle - |u_{(n^0)}\rangle] \leq \varepsilon \quad (\text{III-10})$$

la fonction $|u_{(n^0)}\rangle$ appartient à l'espace E_p . Si nous choisissons n^0 de telle façon que la condition (III-10) soit vérifiée pour toute fonction $|u\rangle$, nous définirons une fonction d'état, approchée à l'ordre n^0 , pour le système des q électrons. Cette fonction $|\gamma\rangle$ appartient à l'espace E_p^q à C_p^q dimensions.

Une orbitale atomique $|u_{(\eta, \lambda, \mu)}\rangle$ sera alors représentée par

$$|u_{(\eta, \lambda, \mu)}\rangle = \sum_{n=1}^{n^0} c_{(\eta, \lambda, \mu)}^{n, \lambda, \mu} |\Phi_{n, \lambda, \mu}\rangle. \quad (\text{III-11})$$

Considérons maintenant les espaces h_k^g où g et k sont des entiers, fonctions de η et λ , soumis aux conditions

$$\sum_{\eta=1}^{\eta^0} \sum_{\lambda=0}^{\eta-1} g(\eta, \lambda) = q \quad (\text{III-12})$$

$$k(\eta, \lambda) = 4\lambda(\eta) + 2 \geq g(\eta, \lambda)$$

et notons C_x un tel ensemble de $\sum_{\eta=1}^{\eta^0} 2\eta^2$ nombres g . On voit que les nombres g expriment l'occupation des sous-couches électroniques. Nous conviendrons d'appeler «configuration électronique» une distribution C_x .

Construisons maintenant l'espace $E'_{(C_x)}$ défini comme produit extérieur des différents h_k^g :

$$E'_{(C_x)} = (P_{\wedge})_{\eta=1}^{\eta^0} (P_{\wedge})_{\lambda=0}^{\eta-1} h_k^g \quad (\text{III-13})$$

le symbole (P_{\wedge}) exprimant le produit extérieur généralisé.

Un élément X de $E'_{(C_n)}$ est alors le produit extérieur d'un certain nombre de q -vecteurs. Il est bien évident que c'est aussi un q -vecteur appartenant à $E_p^{\wedge q}$ en raison des conditions (III-12) et de l'identité des h_k et des h_{4l+2} pour $\lambda = 1$.

Considérons maintenant la réunion

$$E'' = \sum_{(C_n)} E'_{(C_n)}. \quad (\text{III-14})$$

Il est clair que E'' est au moins un sous espace de $E_p^{\wedge q}$. L'espace $E'_{(C_n)}$ est évidemment de dimensions $P_{\eta-1}^{\eta^0} P_{\lambda=0}^{\eta-1} C_k^q$. Quant à l'espace E'' , il est de dimension $\sum_{(C_n)} P_{\eta-1}^{\eta^0} P_{\lambda=0}^{\eta-1} C_k^q = C_n^q$.

Nous conviendrons d'appeler «état de valence» un q -vecteur $|\gamma_n^J\rangle$ associé à une configuration C_n . Certains $|\gamma_n^J\rangle$ pourront se déduire les uns des autres par des opérations simples ne modifiant pas l'énergie associée ε_n^J . L'origine de cette dégénérescence pourra être soit une permutation de fonctions d'espace correspondant à la même sous-couche, soit une permutation simultanée de tous les spins.

Il reste à définir l'ordre n^0 conformément à l'équation (III-10). Remarquons tout d'abord que, les orbitales d'espace $|u\rangle$ étant calculées selon un schéma auto-cohérent, l'ordre n^0 dépend de la configuration électronique. Dès lors, pour un état de valence particulier, on doit avoir nécessairement

$$n^0 \geq \eta^0.$$

Mais il convient de noter que les ζ_n jouent un rôle de paramètres variationnels et que, de plus, les $|\gamma_n^J\rangle$ ne constituent que le repère d'approximation zéro dans l'espace des états polyélectroniques. Il est donc légitime de prendre

$$n^0 = \eta^0$$

la base de $|\Phi\rangle$ devant comporter toutes les fonctions (III-4) possibles avec

$$1 \leq n \leq \eta^0.$$

Avec cette limitation, il est clair que les espaces E'' et $E_p^{\wedge q}$ sont identiques puisque

$$\pi = p.$$

S'il est légitime de limiter assez rapidement le repère monoélectronique associé à un certain état de valence ou encore à un groupe particulier d'états de valence, il n'en est plus de même par la suite.

En effet, les $|\gamma_n^J\rangle$ constituent le repère d'approximation zéro dans l'espace $E'_{(C_n)}$. La résolution de

$$\mathcal{H} |\psi_n^p\rangle = \varepsilon_n^p |\psi_n^p\rangle$$

pour chacune des configurations conduit à la construction de la base d'approximation de l'espace $E_{\infty}^{\wedge q}$. Aucune limitation légitime de cette dernière base ne peut être indiquée à priori.

IV. Relations d'autocohérence

La forme de l'expression (II-6) nous incite à adopter le traitement proposé par BETHÉ [4] et à chercher les fonctions $|u\rangle$ permettant de donner une solution autocohérente à l'équation

$$\mathcal{H}^0 |\gamma_n^J\rangle = \varepsilon_n^J |\gamma_n^J\rangle. \quad (\text{IV-1})$$

En utilisant la méthode classique des multiplicateurs de Lagrange (voir, par exemple, R. G. PARR [15]), nous obtenons pour l'opérateur monoélectronique F_α la forme

$$F_\alpha = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) - \left(\frac{\alpha^2}{8}\nabla^4\right) - \frac{Z}{\varrho} + \sum_{\beta} [(u_\beta^* u_\beta | - -) - v_\alpha^* v_\beta (- u_\beta | u_\beta^* -)] \quad (\text{IV-2})$$

satisfaisant à

$$\begin{aligned} F_\alpha |u_\alpha\rangle &= \varepsilon_\alpha |u_\alpha\rangle \\ |u_\alpha\rangle &= c'_\alpha |\Phi_r\rangle. \end{aligned} \quad (\text{IV-3})$$

On remarquera que les ε_α devront être les valeurs caractéristiques, par rapport à la matrice (S) de recouvrement des fonctions $|\Phi_r\rangle$, de la matrice (F_α), représentation de l'opérateur F_α . Les ε_α pourront être calculés à l'aide de l'équation séculaire

$$[\langle\Phi_s | F_\alpha | \Phi_r\rangle - \varepsilon_\alpha \langle\Phi_s | \Phi_r\rangle] = 0. \quad (\text{IV-4})$$

Il convient de remarquer que F_α comporte explicitement les matrices de spin v_α^* et v_β . De ce fait, pour un même $|\gamma_n^J\rangle$, nous aurons en général deux opérateurs monoélectroniques ${}^J F^+$ et ${}^J F^-$. Sauf pour les états à sous-couches complètes et les états monoélectroniques ces deux opérateurs seront différents et, de ce fait, des spinorbitales de même rang correspondront à des orbitales d'espace légèrement différentes.

V. Étude d'un système atomique par la méthode des états de valence

De tout ce qui précède il dérive une méthode d'étude assez simple des systèmes atomiques polyélectroniques:

Dans une première étape, on calcule, pour chacune des configurations électroniques envisagées, la dimension de l'espace correspondant $E'_{(C_n)}$ à l'aide de l'expression (III-13) et on détermine le nombre et la nature des $|\gamma_n^K\rangle$ indépendants. Le choix des fonctions de Slater généralisées sous forme réelle a pour conséquence, outre la dégénérescence d'espace indiquée plus haut, que les $|\gamma_n^{K,i}\rangle$ ne sont pas, en général, fonctions propres de L_z . Ils sont cependant fonctions propres de S_z et on attribuera la valeur $K = 1$ au déterminant indépendant associé à la valeur maximale de S_z . On définira cet état de valence principal de la configuration C_n . En raison des règles de calcul sur les déterminants de Slater, les éléments non diagonaux

$$\langle\gamma_n^{1,i} | \mathcal{H}^0 | \gamma_n^{1,j}\rangle$$

seront en général nuls.

On résout alors l'équation

$$\mathcal{H}^0 | \gamma_n^1 \rangle = {}_0\varepsilon_n^1 | \gamma_n^1 \rangle \quad (\text{V-1})$$

en utilisant les fonctions (III-4) et les hamiltoniens monoélectroniques (IV-2), les ζ_n étant considérés comme des paramètres variationnels. L'hamiltonien \mathcal{H}^0 ne faisant appel qu'aux interactions électrostatiques, ses solutions propres doivent satisfaire au théorème du viriel.

Si l'on note λ un facteur de correction s'appliquant aux différentes coordonnées, il vient

$$\begin{aligned}
 \langle \gamma_n^1 | -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 | \gamma_n^1 \rangle_{\text{cor}} &= \lambda^2 \langle \gamma_n^1 | -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 | \gamma_n^1 \rangle \\
 \langle \gamma_n^1 | -\frac{\alpha^2}{8} \sum_i \nabla_i^4 | \gamma_n^1 \rangle_{\text{cor}} &= \lambda^4 \langle \gamma_n^1 | -\frac{\alpha^2}{8} \sum_i \nabla_i^4 | \gamma_n^1 \rangle \\
 \langle \gamma_n^1 | \sum_i \left[-\frac{Z}{\rho_i} + \frac{1}{2} \sum_j' \frac{1}{\rho_{ij}} \right] | \gamma_n^1 \rangle_{\text{cor}} &= \lambda \langle \gamma_n^1 | \sum_i \left[-\frac{Z}{\rho_i} + \frac{1}{2} \sum_j' \frac{1}{\rho_{ij}} \right] | \gamma_n^1 \rangle
 \end{aligned}
 \tag{V-2}$$

et on détermine λ par la condition

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \gamma_n^1 | \mathcal{H}^0 | \gamma_n^1 \rangle = 0 .
 \tag{V-3}$$

On dispose alors d'un ensemble de paramètres ζ_n et d'un facteur de viriel λ associés à la configuration C_n étudiée.

On résout ensuite l'équation

$$\mathcal{H}^0 | \gamma_n^K \rangle = {}_0\varepsilon_n^K | \gamma_n^K \rangle$$

pour les autres états de valence associés à la configuration, en utilisant le groupe (ζ_n, λ) déterminé précédemment.

Sur la base des $| \gamma_n^K \rangle$ ainsi obtenue, on résout l'équation

$$\mathcal{H}^0 | {}_0\psi_n^a \rangle = {}_0\varepsilon_n^a | {}_0\psi_n^a \rangle .$$

L'hamiltonien \mathcal{H}^0 commutant avec L^2, L_z, S^2 et S_z on doit alors construire des combinaisons linéaires en général complexes qui soient fonctions propres de ces opérateurs. C'est d'ailleurs cette condition qui entraîne l'unicité du groupe $(\zeta_n, \lambda)_n$.

On introduit ensuite les termes correctifs de l'équation (II-6) en remarquant que $\langle \mathcal{H}^1 \rangle$ représente l'ensemble des corrections magnétiques, $\langle \mathcal{H}^2 \rangle$ une correction liée à la théorie de DIRAC et $\langle \mathcal{H}^3 \rangle$ la correction d'interaction spin-orbite. Cette introduction peut se faire, au moins en ce qui concerne les atomes légers, par la méthode des perturbations. En ce qui concerne l'interaction spin-orbite, on pourra constater des écarts par rapport aux résultats prévus dans le cadre du couplage de RUSSELL-SAUNDERS [11] en raison de petites différences apparaissant sur le terme $\langle \mathcal{H}^1 \rangle$.

A ce stade, on aura obtenu les fonctions $| \psi_n^a \rangle$ et les énergies ε_n^a qui ne sont autres que les fonctions d'onde et les énergies associées aux termes spectraux correspondant à la configuration C_n étudiée.

Finalement, on résoudra l'équation

$$\mathcal{H} | \Phi^\tau \rangle = \varepsilon^\tau | \Phi^\tau \rangle$$

sur la nouvelle base des $| \psi_n^a \rangle$. Ce calcul reviendra à une interaction de configuration associant les différents $| \psi_n^a \rangle$ correspondant à des termes spectraux analogues mais provenant de configurations différentes. Dans la pratique, en ce qui concerne les atomes légers, on pourra se contenter d'utiliser, pour ce dernier calcul, les fonctions $| {}_0\psi_n^a \rangle$.

VI. Conclusion

La méthode des états de valence se présente comme une amélioration de la méthode déterminantielle de Slater. Elle procède aussi des remarques concluant le second chapitre du livre de R. DAUDEL [7]. Elle dérive, enfin, des travaux de

MORSE et de ses collaborateurs. On peut surtout la considérer comme une application élaborée du livre de J. C. SLATER, « Quantum Theory of Atomic Structure ». C'est d'ailleurs avec un très vif plaisir que les auteurs rendent ici hommage à ce maître qui leur a tant appris au travers de ses ouvrages.

Elle présente toutefois le double intérêt de posséder un développement rigoureux et de conserver aux fonctions d'onde polyélectroniques comme aux spin-orbitales un caractère analytique qui devrait être très utile dans des études ultérieures. De plus, son application à un atome quelconque ne présente aucune difficulté majeure, si ce n'est le calcul de très nombreux éléments matriciels et l'emploi d'un gros ordinateur.

Enfin, et surtout, la méthode des états de valence, dans la mesure où ses résultats seront assez précis, devrait rendre de grands services dans l'élaboration d'une méthode de calcul des fonctions d'onde moléculaires.

Appendice I. Règles de calcul des éléments matriciels sur une base de déterminants de Slater.

Les règles de calcul correspondant à des opérateurs ne faisant pas intervenir explicitement le spin ont été établies par SLATER [19], E. U. CONDON [5] et par P. O. LØWDIN [13]. On trouvera aussi dans le livre de SLATER [20] les règles concernant les opérateurs monoélectroniques impliquant le spin. A notre connaissance, le cas d'un opérateur biélectronique faisant intervenir explicitement le spin n'a pas été traité de façon générale.

En utilisant les notations (I-13), il vient

$$A^{(2)} = \frac{1}{2} \sum'_{ij} A_{ij}. \quad (\text{AI-1})$$

La forme générale d'un élément matriciel sera donc

$$\langle \gamma^K | A^{(2)} | \gamma^J \rangle = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\alpha' > \alpha} \sum_{\beta' > \beta} (-1)^{\alpha + \alpha' + \beta + \beta'} \Delta_{\beta\beta'}^{\alpha\alpha'} \cdot \{ [\lambda_{\alpha}^K(1) \lambda_{\alpha'}^J(1) | a_{12} | \lambda_{\beta}^K(2) \lambda_{\beta'}^J(2)] - [\lambda_{\alpha}^K(1) \lambda_{\beta'}^J(1) | a_{12} | \lambda_{\beta}^K(2) \lambda_{\alpha'}^J(2)] \} \quad (\text{AI-2})$$

où $\Delta_{\beta\beta'}^{\alpha\alpha'}$ est le sous-mineur extrait du déterminant $A = \langle \gamma^K | \gamma^J \rangle$.

L'opérateur a_{12} peut prendre les formes suivantes:

$$a_{12} = \bar{s}_1 \cdot \bar{f}_{12} \quad (\text{AI-3 a})$$

$$a_{12} = \bar{f}_{12} \cdot \bar{s}_1 \cdot \bar{s}_2 \quad (\text{AI-3 b})$$

$$a_{12} = (\bar{s}_1 \cdot \bar{f}_{12}) (\bar{s}_2 \cdot \bar{g}_{12}). \quad (\text{AI-3 c})$$

Rappelons

$$\begin{aligned} (s_x v_{\alpha}) &= \frac{1}{2} v_{\alpha}^{\dagger} \\ (s_y v_{\alpha}) &= im_{s\alpha} v_{\alpha}^{\dagger} \\ (s_z v_{\alpha}) &= m_{s\alpha} v_{\alpha} \\ v_{\alpha}^* v_{\alpha}^{\dagger} &= 0. \end{aligned} \quad (\text{AI-4})$$

En utilisant les notations classiques, la combinaison des expressions (AI-2) et (AI-4) conduit, pour l'opérateur (AI-3 a) à l'expression

$$\begin{aligned} \langle \gamma^K | A_{(a)}^{(2)} | \gamma^J \rangle &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\alpha' > \alpha} \sum_{\beta' > \beta} (-1)^{\alpha + \alpha' + \beta + \beta'} \Delta_{\beta\beta'}^{\alpha\alpha'} \cdot \\ &\cdot \sum_{\mu=1}^3 \{ [v_{\alpha}^* (s_{\mu} v_{\alpha'})] [v_{\beta}^* v_{\beta'}] (\alpha\alpha' | f_{12}^{\mu} | \beta\beta') - \\ &- [v_{\alpha}^* (s_{\mu} v_{\beta'})] [v_{\beta}^* v_{\alpha'}] (\alpha\beta' | f_{12}^{\mu} | \beta\alpha') \} \end{aligned} \quad (\text{AI-5})$$

pour les éléments non diagonaux et

$$\langle \gamma | A_{(a)}^{(2)} | \gamma \rangle = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} m_{s\alpha} \{ (\alpha\alpha | f_{12}^z | \beta\beta) - v_{\alpha}^* v_{\beta} (\alpha\beta | f_{12}^z | \beta\alpha) \} \quad (\text{AI-6})$$

pour les éléments diagonaux.

Dans le second cas, nous aurons

$$\begin{aligned} \langle \gamma^K | A_{(b)}^{(2)} | \gamma^J \rangle &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\alpha' > \alpha} \sum_{\beta' > \beta} (-1)^{\alpha + \alpha' + \beta + \beta'} \Delta_{\beta\beta'}^{\alpha\alpha'} \cdot \\ &\cdot \sum_{\mu=1}^3 \{ [v_{\alpha}^* (s_{\mu} v_{\alpha'})] [v_{\beta}^* (s_{\mu} v_{\beta'})] (\alpha\alpha' | f_{12} | \beta\beta') - \\ &- [v_{\alpha}^* (s_{\mu} v_{\beta'})] [v_{\beta}^* (s_{\mu} v_{\alpha'})] (\alpha\beta' | f_{12} | \beta\alpha') \} \end{aligned} \quad (\text{AI-7})$$

pour les éléments non diagonaux et

$$\langle \gamma | A_{(b)}^{(2)} | \gamma \rangle = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{1}{4} \{ (-1)^{v_{\alpha}^* v_{\beta} + 1} (\alpha\alpha | f_{12} | \beta\beta) - v_{\alpha}^* v_{\beta} (\alpha\beta | f_{12} | \beta\alpha) \} \quad (\text{AI-8})$$

pour les éléments diagonaux.

Dans le troisième cas, il vient

$$\begin{aligned} \langle \gamma^K | A_{(c)}^{(2)} | \gamma^J \rangle &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\alpha' > \alpha} \sum_{\beta' > \beta} (-1)^{\alpha + \alpha' + \beta + \beta'} \Delta_{\beta\beta'}^{\alpha\alpha'} \cdot \\ &\cdot \sum_{\mu_1=1}^3 \sum_{\mu_2=1}^3 \{ [v_{\alpha}^* (s_{\mu_1} v_{\alpha'})] [v_{\beta}^* (s_{\mu_2} v_{\beta'})] (\alpha\alpha' | f_{\mu_1} g_{\mu_2} | \beta\beta') - \\ &- [v_{\alpha}^* (s_{\mu_1} v_{\beta'})] [v_{\beta}^* (s_{\mu_2} v_{\alpha'})] (\alpha\beta' | f_{\mu_1} g_{\mu_2} | \beta\alpha') \} \end{aligned} \quad (\text{AI-9})$$

pour les éléments non diagonaux et

$$\begin{aligned} \langle \gamma | A_{(c)}^{(2)} | \gamma \rangle &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{1}{4} \{ (-1)^{v_{\alpha}^* v_{\beta} + 1} (\alpha\alpha | f_z g_z | \beta\beta) - \\ &- v_{\alpha}^* v_{\beta} (\alpha\beta | f_z g_z | \beta\alpha) + (1 - v_{\alpha}^* v_{\beta}) (\alpha\beta | f_x g_x - f_y g_y | \beta\alpha) \} \end{aligned} \quad (\text{AI-10})$$

pour les éléments diagonaux.

Appendice II. Le développement de r_{12}^{-n} .

Si l'on pose

$$x = \frac{r_-}{r_+} \quad 0 \leq x \leq 1 \quad (\text{AII-1})$$

$$\cos \gamma = \cos(\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2)$$

il vient

$$r_{12} = r_+ (1 + x^2 - 2x \cos \gamma)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{AII-2a})$$

$$r_{12}^{-n} = r_+^{-n} (1 + x^2 - 2x \cos \gamma)^{-\frac{1}{2}n} \quad (\text{AII-2b})$$

On cherche alors un développement de la forme

$$r_{12}^{-n} = r_+^{-n} \sum_l x^l a_l P_l(\cos \gamma). \quad (\text{AII-3})$$

En étudiant l'intégrale $\int_0^\pi r_{12}^{-2n} \sin \gamma d\gamma$ dans laquelle on introduit successivement les expressions (AII-2 b) et (AII-3) on obtient

$$r_+^{-2n} \sum_l \frac{2}{2l+1} a_l^2 x^{2l}$$

et

$$\frac{r_+^{-2n}}{2nx} \int_{(1-x)^{2n}}^{(1+x)^{2n}} t^{-\frac{2n-1}{n}} dt \quad (\text{AII-4})$$

en posant

$$t = (1 + x^2 - 2x \cos \gamma)^n.$$

Pour $n = 1$, l'intégration de l'expression (AII-4) conduit au résultat classique

$$r_{12}^{-1} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \frac{r_-^l}{r_+^{l+1}} P_l^{|m|}(\cos \theta_1) P_l^{|m|}(\cos \theta_2) e^{im(\varphi_1 - \varphi_2)} \quad (\text{AII-5})$$

et pour $n \neq 1$, l'intégration conduit à

$$-\frac{1}{2(n-1)x} [(1+x)^{-2(n-1)} - (1-x)^{-2(n-1)}]. \quad (\text{AII-6})$$

Pour

$$0 \leq x < 1$$

l'expression (AII-6) peut être développée en série. Après identification, on obtient

$$r_{12}^{-n} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \left[\frac{(2n+2l-2)!}{(2n-2)!(2l)!} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{(1-|m|)!}{(1+|m|)!} \frac{r_-^l}{r_+^{l+n}} P_l^{|m|}(\cos \theta_1) P_l^{|m|}(\cos \theta_2) e^{im(\varphi_1 - \varphi_2)} \quad (\text{AII-7})$$

L'expression (AII-7) n'est valable que pour $r_+ \neq r_-$. Cette dernière condition entraîne donc l'introduction d'un terme de contact, de la forme $\delta_{(r_{12})}^{(3)}$ pour tout élément d'une matrice représentant un opérateur du type

$$\frac{f_{(12)}}{r_{12}^n}$$

dont le numérateur ne s'annule pas avec r_{12} . En particulier, le terme

$$-\frac{\bar{s}_i \cdot \bar{s}_j}{r_{ij}^3}$$

présent dans \mathcal{H}^1 entraînera l'introduction du terme de contact [16]

$$\frac{8\pi}{3} \bar{s}_i \cdot \bar{s}_j \delta_{(r_{ij})}^{(3)}.$$

Bibliographie

- [1] ALLEN, L. C., E. CLEMENTI et H. M. GLADNEY: Rev. mod. Physics **35**, 465 (1963).
- [2] BETHE, H. A., and E. E. SALPETER: Quantum Mechanics of one and two electron atoms. a) p. 146, b) p. 181. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1957.
- [3] — Intermediate Quantum Mechanics. Chap. XVII. New York: Benjamin 1964.
- [4] — loc. cit. p. 214.
- [5] CONDON, E. U.: Physic. Revs. **36**, 1121 (1930).
- [6] DAUDEL, R.: Les fondements de la Chimie Théorique. Traité de Physique Théorique et de Physique Mathématique. Tome VI, p. 15. Paris: Gauthier-Villars 1956.
- [7] — loc. cit. p. 71.

- [8] DARWIN, C. G.: Philos. Mag. **39**, 537 (1920).
- [9] DIRAC, P. A. M.: The Principles of Quantum Mechanics. Chap. XI. Oxford: Clarendon 1959.
- [10] GIMARC, B. M., W. A. COONEY and R. G. PARR: J. chem. Physics **42**, 21 (1965).
- [11] KAUZMANN, W.: Quantum Chemistry, p. 358. New York: Acad. Press 1957.
- [12] LICHNEROWICZ, A.: Algèbre et Analyse linéaire, p. 261. Paris: Masson 1960.
- [13] LØWDIN, P. O.: Physic. Rev. **97**, 1474 (1955).
- [14] MESSIAH, A.: Mécanique Quantique. Paris: Dunod 1960.
- [15] PARR, R. G.: Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, p. 30. New York: Benjamin 1963.
- [16] SESSLER, A. M., and H. M. FOLEY: Physic. Rev. **92**, 1321 (1953).
- [17] SLATER, J. C.: Quantum Theory of Atomic Structure, Tome II, Chap. XXIII. New York: McGraw-Hill 1960.
- [18] — loc. cit. Tome II, a) p. 191, b) p. 194.
- [19] — loc. cit. Tome I, p. 291.
- [20] — loc. cit. Tome II, p. 72.
- [21] SINANOGLU, O.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. **47**, 1217 (1961).

(Reçu le 25 février/22 juillet 1965)