

N° d'ordre :

# THÈSE

présentée à la

Faculté des Sciences d'Orsay

Université de Paris

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Marcel KLAPISCH

SUJET de la THESE : " Le potentiel paramétrique : Une nouvelle méthode pour le calcul des fonctions d'onde atomiques. "

---

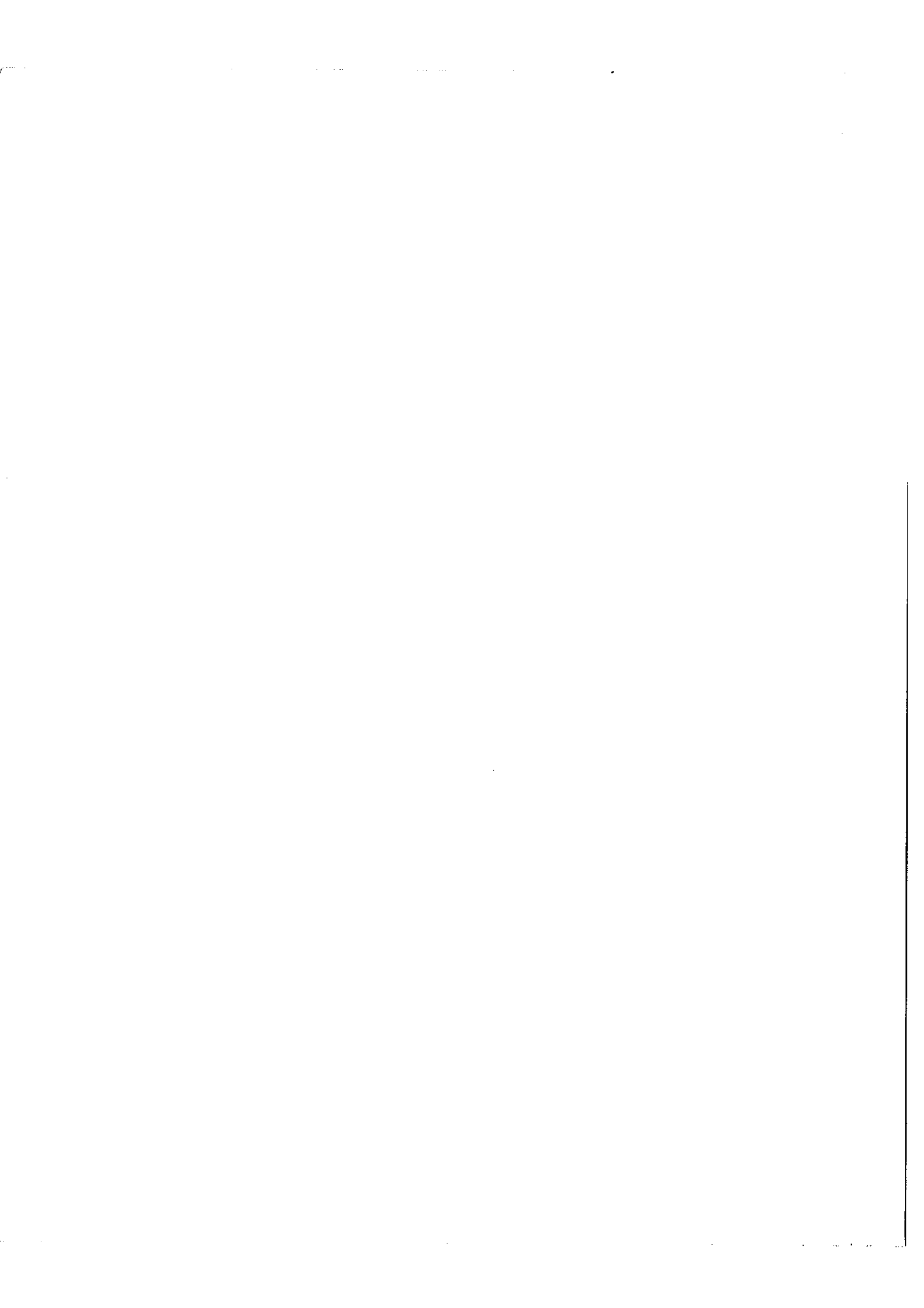
Soutenue le 10 Juin 1969 devant la commission d'examen

M. P. JACQUINOT... ..Président

MM. B. R. JUDD..... }  
A. KASTLER.... .. } Examineurs  
R. LENNUIER..... }  
C. MOSER..... }

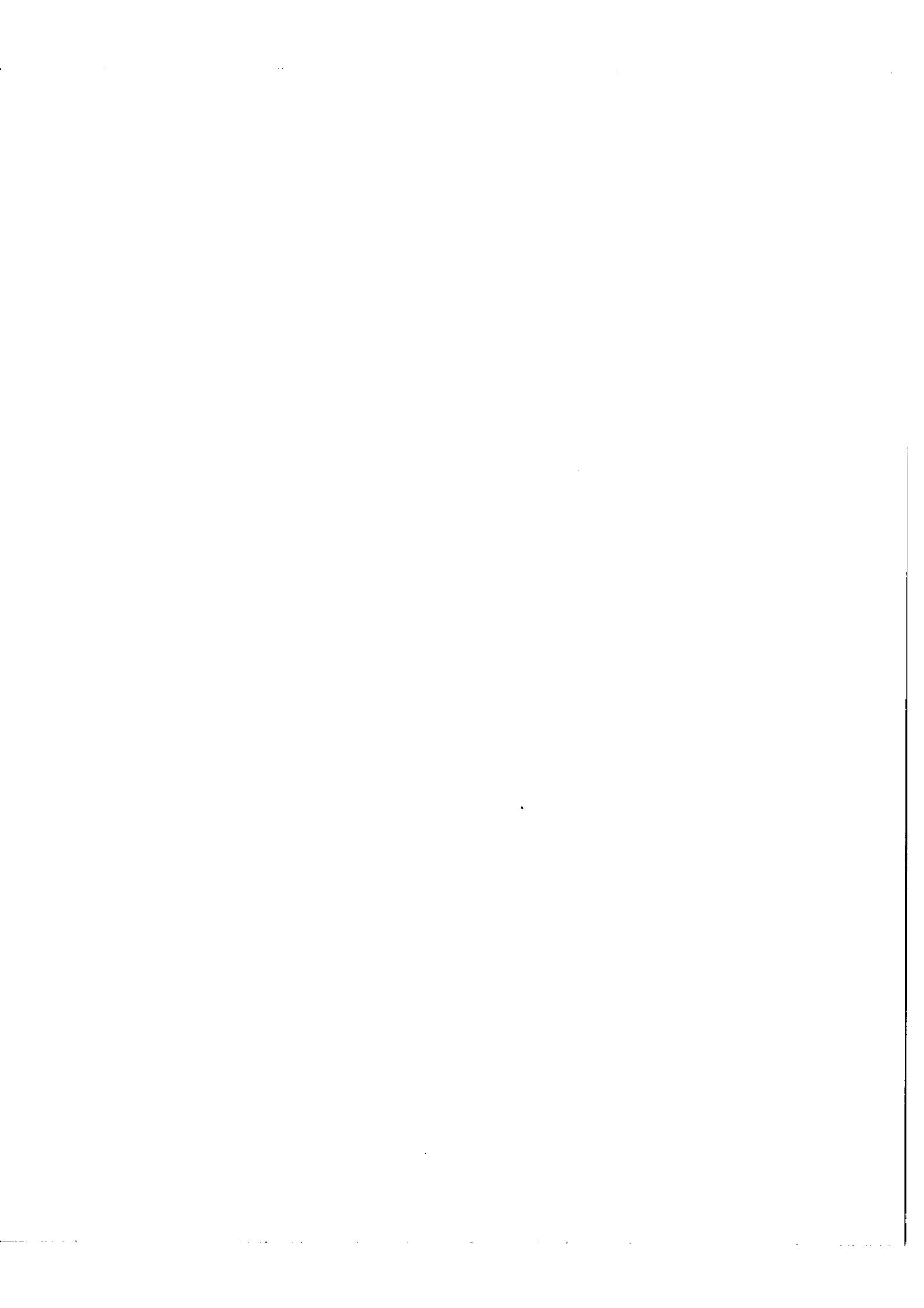
---

ORSAY 1969



A mes parents,

A ma femme.



Ce travail a été effectué au Laboratoire Aimé Cotton au cours des années 1966-1969. Je prie Messieurs les Professeurs P. JACQUINOT et R. CHABBAL d'accepter l'expression de mes remerciements pour l'accueil qu'ils m'y ont réservé dès 1961, et pour leurs précieux conseils.

Que Monsieur le Professeur A. KASTLER, mon parrain au C.N.R.S., veuille trouver ici mes sentiments respectueux et reconnaissants.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur B.R. JUDD, qui m'a initié à la spectroscopie théorique, et qui m'a constamment encouragé dans mes recherches.

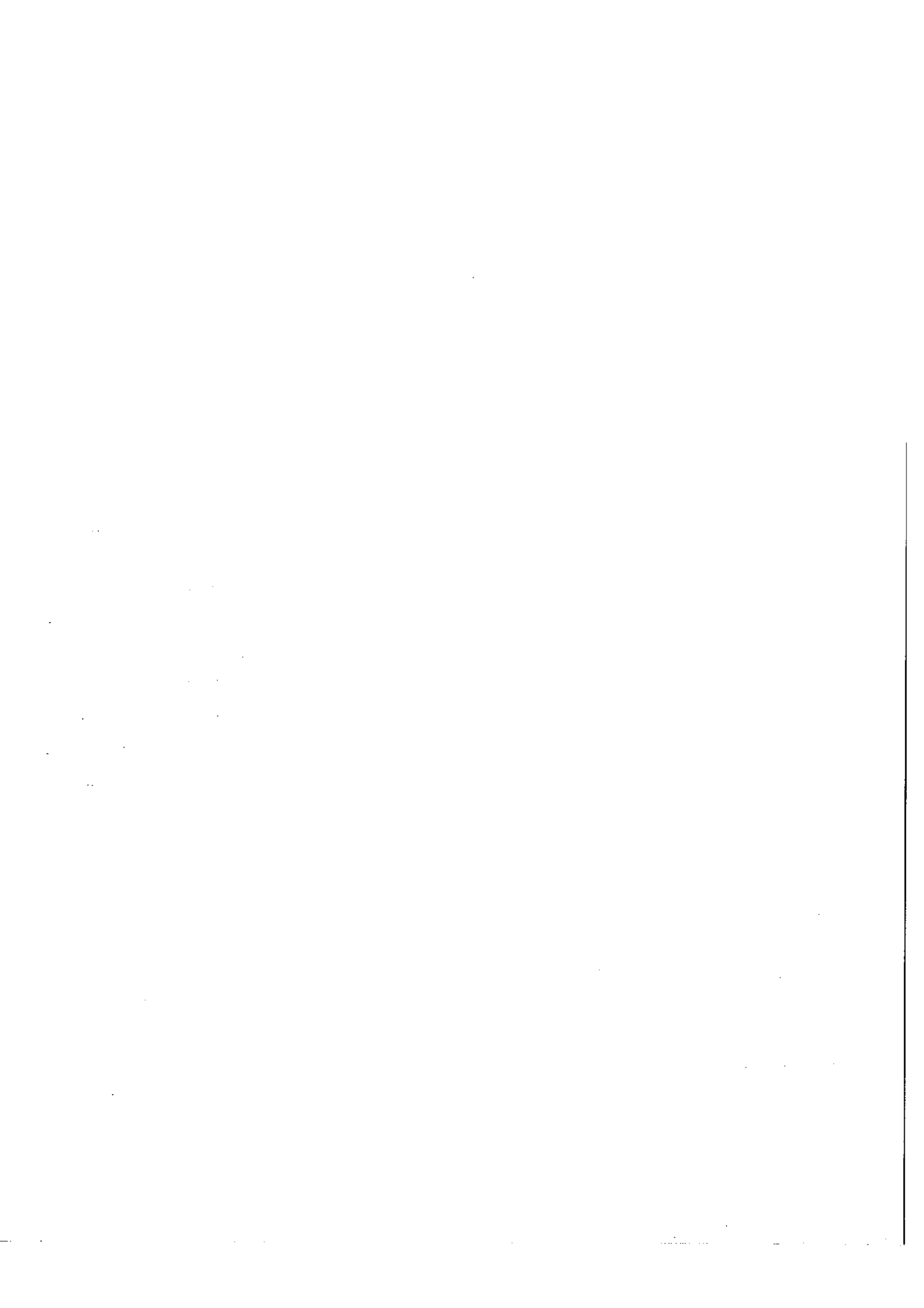
Je suis reconnaissant à Monsieur C. MOSER pour ses conseils qui m'ont permis de me familiariser avec les techniques de Hartree-Fock.

Monsieur le Professeur B.G. WYBOURNE a également, par ses discussions et ses encouragements, contribué à l'avancement de ce travail, et je l'en remercie. J'aimerais aussi remercier tous mes camarades du laboratoire, et en particulier J. BAUCHE, Y. BORDARIER, Mademoiselle A. CARLIER, S. FENEUILLE, dont les stimulantes discussions m'ont aidé à éclaircir un grand nombre de questions posées par ce travail, et qui ont bien voulu prendre la peine de lire mon manuscrit. C'est Mademoiselle E. KOENIG qui a appliqué mon programme au calcul du spectre du Néon, et je l'en remercie.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans les ingénieurs et les techniciens du service de calcul de l'UNIVAC 1108 d'Orsay. Je les remercie tous vivement de leur aimable coopération, et notamment Monsieur D. TAUPIN, qui a conçu l'algorithme " Simplex " pour la recherche du minimum d'une fonction.

Je suis reconnaissant à Mesdames DERRODE, BETOUCHE et DESCLE pour s'être occupées de taper et d'imprimer ce mémoire avec compétence et célérité.

Enfin c'est pour moi un grand honneur que d'avoir l'occasion de remercier le Professeur E.U. CONDON pour ses encouragements.



## T A B L E D E S M A T I E R E S

INTRODUCTION .....	p. 1
<u>CHAPITRE I : RAPPEL DE LA THEORIE DES PERTURBATIONS</u> .....	p. 8
I. Introduction .....	p. 8
II. Les schémas de Perturbation .....	p. 9
1) Rayleigh-Schrödinger .....	p. 9
2) Brillouin-Wigner .....	p. 10
3) Brueckner-Goldstone .....	p. 12
III. Application à l'étude des atomes .....	p. 13
IV. Etude des séries de Perturbation .....	p. 15
1) Convergence .....	p. 15
2) Développements asymptotiques .....	p. 16
V. Interaction Spin-Orbite .....	p. 17
<u>CHAPITRE II : LA METHODE DU POTENTIEL PARAMETRIQUE</u> .....	p. 19
I. Introduction .....	p. 19
II. Importance de $V(r_i)$ .....	p. 21
1) Exemples .....	p. 21
2) Formule des accroissements .....	p. 22
3) Comment choisir $V(r_i)$ .....	p. 24
III. Critères de qualité pour les fonctions d'onde .....	p. 24
IV. Critères de qualité pour les potentiels .....	p. 25
V. Introduction du potentiel paramétrique .....	p. 26
1) première restriction .....	p. 27
2) deuxième restriction .....	p. 27
VI. Méthode pratique de calcul .....	p. 28
VII. Intérêt et Limite de la Méthode .....	p. 30
VIII. Discussion des schémas de Perturbation .....	p. 31
IX. Résumé .....	p. 32

<u>CHAPITRE III</u> - ETUDE DES CRITERES DE QUALITE .....	p.	33
A - <u>Définition précise des critères</u> .....	p.	33
I. Critères pour les fonctions d'onde .....	p.	34
1 - Critères et distances .....	p.	34
2 - Exemple du principe variationnel .....	p.	35
3 - Généralisation .....	p.	38
4 - Propriétés de la solution exacte .....	p.	38
II. Critères de qualité pour le potentiel .....	p.	39
1 - Définition des classes d'épreuve .....	p.	39
2 - Introduction des distances .....	p.	40
3 - Définition des potentiels optimaux .....	p.	41
4 - Propriétés des solutions exactes .....	p.	42
B - <u>Etude des différents critères</u> .....	p.	44
I. Critère spectroscopique .....	p.	44
1 - Description qualitative .....	p.	44
2 - Distance associée .....	p.	46
3 - Discussion .....	p.	48
II. Critère variationnel (HFGS) .....	p.	49
1 - Description qualitative .....	p.	49
2 - Distance associée .....	p.	51
3 - Discussion .....	p.	52
III. Critère accélérateur de convergence (CAC) ...	p.	53
1 - Description .....	p.	53
2 - Distance associée .....	p.	53



3. Discussion .....	p. 54
IV. Critère de Condon et Shortley (CCS).....	p. 55
1. Description .....	p. 55
2. Distance associée .....	p. 56
3. Discussion .....	p. 56
V. Définition d'autres critères .....	p. 56
<u>CHAPITRE IV : METHODES NUMERIQUES ET PROGRAMMES</u> .....	p. 61
I. Algorithme général .....	p. 61
II. Choix de la représentation analytique $U(x,r)$ .....	p. 63
1. Position du Problème .....	p. 63
2. Revue des formules existantes .....	p. 63
3. Formule "simple" .....	p. 65
4. Formule "complète" .....	p. 66
III. Calcul des fonctions radiales .....	p. 68
1. Position du problème .....	p. 68
2. Méthode de C. Froese .....	p. 69
3. Inconvénients .....	p. 73
4. Modifications .....	p. 74
IV - Calcul des intégrales .....	p. 77
1. Intégrales de Slater .....	p. 77
2. Intégrales de spin-orbite .....	p. 79
3. Autres intégrales .....	p. 80
4. Corrections relativistes à l'énergie cinétique .....	p. 81
V. Calcul des énergies et des fonctions $S(x)$ .....	p. 84
1. Formule de l'énergie totale .....	p. 84
2. Critère Spectroscopique .....	p. 87
3. Critère HFGS .....	p. 89
4. Critère C.A.C. .....	p. 90
5. Critère C.C.S. .....	p. 90

VI. Méthode de minimisation .....	p. 92
1. Méthode des moindres carrés .....	p. 92
2. Méthode SIMPLEX .....	p. 96
VII. Description et performances du programme actuel .....	p. 102
<u>CHAPITRE V : RESULTATS</u> .....	p. 105
I. Critère spectroscopique.....	p. 108
1. Alcalins à l'ordre zéro .....	p. 108
2. Alcalins à l'ordre un .....	p. 108
3. Alcalino-terreux .....	p. 112
4. Autres atomes .....	p. 118
II. Critère variationnel (HFGS) .....	p. 125
III. Critère accélérateur de convergence (CAC) .....	p. 134
IV. Critère de Condon et Shortley .....	p. 134
CONCLUSION .....	p. 136
APPENDICES	
A. Rappel d'Analyse Fonctionnelle .....	p. 140
B. Formule "complète" pour le potentiel .....	p. 145
C. Méthode de Numerov .....	p. 148
BIBLIOGRAPHIE .....	p. 152

## I N T R O D U C T I O N

=====

Nous présentons dans ce mémoire, une nouvelle méthode pour le calcul des fonctions d'onde électroniques des atomes. Nous allons, d'abord, en montrer la nécessité en décrivant les théories actuelles, et les raisons pour lesquelles elles ne sont pas adaptées à certains problèmes d'interprétation des spectres. Puis nous exposerons notre démarche.

On pourrait penser qu'existent déjà des procédés éprouvés (1), et que la structure atomique n'a plus de mystère (2). Cependant, le point de départ de cette étude est une expérience, réalisée au Laboratoire Aimé Cotton en 1964 par D.A. JACKSON et DUONG HONG TUAN(3). Mesurant en effet la structure hyperfine de l'atome de Baryum dans les états  $6s6p\ ^1P$ , et  $6s6p\ ^3P_1$ , ils arrivaient à une incohérence dans le cadre classique de la méthode paramétrique et de l'hypothèse du champ central. Le moment quadrupolaire nucléaire d'un même isotope du Baryum apparaissait deux fois plus petit dans le  $^3P$  que dans le  $^1P$ . Nous intéressés à ce phénomène, nous nous sommes rapidement aperçus qu'il était commun à plusieurs atomes à deux électrons optiques : Cal (4), Hgl (5), Lu II (6), et même à d'autres, où intervient une configuration  $l^N sp$  (EuI, (7) ).

Pour comprendre l'échec de nos premières investigations (8), il est souhaitable de passer en revue les méthodes d'étude des atomes existantes. Elles se

séparent en deux groupes.

Dans le premier, nous mettrons toutes les méthodes dites "a priori". La plus connue de celles-ci, déduites du principe variationnel, et la mieux adaptée à notre cas, est la méthode de Hartree-Fock (1). Mais son application devait se révéler décevante : On trouvait bien un "effet", dû au fait que les fonctions radiales sont différentes, dans cette méthode, pour chacun des termes d'une configuration, mais cet effet était 5 fois plus grand que l'effet expérimental. En outre, nous ne savions quel crédit apporter à ces résultats car le niveau  $6s6p^3P$ , avait une énergie plus basse que le fondamental  $6s^21S_0$ . Enfin, les fonctions d'onde radiales n'étant pas orthogonales, il était difficile de tenir compte du couplage intermédiaire, qui aurait pu, cependant, améliorer ces résultats. Il y a, bien sûr, dans le premier groupe des méthodes beaucoup plus perfectionnées que celle de Hartree-Fock, mais elles sont inapplicables à des atomes aussi lourds. Nous pensons à la méthode de Hylleraas-Pekeris (9,10) pour les atomes à deux ou trois électrons, ou aux calculs de Hartree-Fock non restreints (11).

D'autres approches, "a priori" également, découlent de la théorie des perturbations, par développement de l'énergie en puissance de  $1/Z$ . SCHERR, SANDERS, et KNIGHT (12) ont ainsi obtenu de remarquables résultats concernant l'Helium, et LAYZER (13) des résultats pour les atomes de la première ligne du tableau périodique. Par ailleurs, H. P. KELLY (14) a utilisé les fonctions de Hartree-Fock comme point de départ d'une étude perturbative.

D'une manière générale, ces méthodes ne satisfont pas les spectroscopistes intéressés à l'étude des atomes lourds. En effet, elles ne sont pas adaptées au calcul d'un spectre entier, car, par principe, elles recherchent le minimum de l'énergie totale de chaque niveau séparément. Pour les atomes lourds, les écarts entre niveaux sont alors de petites différences entre grands nombres, et il y a une perte de précision considérable qui cache la structure générale des spectres. A cet égard, l'exemple du Baryum cité ci-dessus est frappant. Cet effet a une raison simple : l'énergie totale dépend fort peu des électrons périphériques, (dans le Baryum l'énergie de liaison de l'électron  $6p$  vaut  $2,10^{-5}$  de l'énergie totale), qui peuvent alors

être mal représentés. Or, ce sont justement ces électrons qui intéressent le spectroscopiste. En outre, les fonctions radiales de chaque niveau ne sont pas orthogonales, toujours parce qu'ils sont calculés un à un, ce qui fait que les calculs en couplage intermédiaire, indispensables pour les atomes lourds, sont impossibles.

Enfin, il ne faut pas croire que la limitation des méthodes très précises, comme celle de PEKERIS, vient des ordinateurs dont nous disposons. En effet, que ferait le physicien d'une fonction d'onde se présentant sous forme de table de millions de coefficients (pour un niveau) ? C'est l'esprit humain, qui est, là, limité, et qui a besoin d'une structure apparente pour comprendre.

Cette structure simple est l'apanage du deuxième groupe de méthodes, qui s'appuient sur l'hypothèse du "champ central", et qu'on nomme : Méthodes paramétriques. En effet, à la suite de CONDON et SHORTLEY (15), de RACAH (16) etc. on prend comme paramètres les intégrales radiales intervenant dans les énergies. Ceci a permis d'immenses progrès dans l'étude des symétries angulaires des fonctions d'onde, par l'application de la théorie des groupes (17), de l'algèbre de RACAH (18) et de la seconde quantification par B.R. JUDD (19).

Cette méthode s'applique très bien aux atomes complexes, mais elle a aussi ses limites, qui sont de deux sortes :

Tout d'abord, on n'a aucune information sur les fonctions radiales elles-mêmes, mais seulement sur certaines intégrales que l'on a prises comme paramètres. On ne peut pas prédire les valeurs des intégrales n'intervenant pas dans les énergies. Ainsi dans l'exemple du Baryum, il n'y aurait aucune relation entre l'écart de deux niveaux cités, et leurs coefficients de structure hyperfine.

Ensuite, et c'est encore plus grave pour nous, il est impossible de traiter correctement certains spectres, et notamment les alcalins et les alcalino-terreux. En effet, les configurations de ces spectres comprenant très peu de niveaux, le nombre de paramètres est proche du nombre de niveaux lorsque l'on suppose les configurations isolées. Mais, lorsque l'on veut en étudier les interactions, de nombreux

autres paramètres interviennent, et le nombre de ceux-ci dépasse alors largement le nombre de niveaux. En ce qui concerne le Baryum, on pouvait songer à un effet du mélange de 6s6p et de 5d 6p, mais il y a alors une intégrale,  $R^2(6s6p, 5d6p)$  dont la valeur devient arbitraire, mais qui influe grandement sur le résultat de la structure hyperfine.

Parmi toutes ces méthodes, donc il n'y en a aucune qui nous satisfasse, et nous n'avons pas d'autre choix que de chercher une autre approche, qui rassemble, si possible, les avantages de ces deux groupes, sans en avoir les inconvénients.

Il fallait garder la possibilité de calculer les fonctions radiales, mais nous tenions également à l'esprit paramétrique, si fécond pour le physicien, puisqu'il permet d'utiliser l'énorme quantité d'information provenant de la Spectroscopie optique. C'est alors que nous nous sommes rendus compte, que dans l'hypothèse du champ central, l'Hamiltonien étant écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \Delta_i + V(r_i) \right) + \sum_{i=1}^N \left( -\frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$H_0$ 
 $H_1$

La seule grandeur indispensable pour mener à bien en calcul, - aussi précis qu'on le désire, grâce à la théorie des perturbations - , des énergies et des fonctions d'onde, est le potentiel central  $V(r_i)$  introduit par SLATER (20).

Nous avons alors exprimé ce  $V(r_i)$  par une fonction analytique dépendant de quelques paramètres, et tenté d'ajuster ces paramètres pour que les énergies ainsi calculées correspondent à l'expérience, comblant ainsi le fossé existant entre les deux groupes de méthodes décrits ci-dessus. Les premiers résultats, concernant les alcalins calculés à l'ordre zéro, ayant dépassé nos espérances, les écarts quadratiques moyens étant d'une dizaine de  $\text{cm}^{-1}$  (sur 40.000 environ pour l'ensemble du spectre), nous avons continué dans cette voie.

Pour justifier notre démarche, nous avons été amenés à étudier de très près la notion de critère de qualité pour les fonctions d'onde, que nous avons généralisé

aux potentiels  $V(r_i)$ . Chemin faisant, nous nous sommes aperçus que le potentiel paramétrique pouvait s'adapter à n'importe quel critère, à condition de disposer d'une méthode numérique de recherche du minimum d'une fonction, suffisamment générale. Ayant trouvé une telle méthode au centre de calcul de la Faculté des Sciences d'Orsay, nous avons pu obtenir des résultats "a priori" avec des critères variationnels (HFGS) et perturbatifs (CAC et CCS). Enfin, nous avons exploré les possibilités de cette méthode, en calculant les spectres de nombreux atomes, surtout alcalins, alcalino-terreux et gaz rares, pour différents critères, plusieurs formules analytiques pour  $V(r_i)$ , sans et avec mélange de configurations.

Le but du présent mémoire est de décrire les problèmes rencontrés au cours de cette recherche, et la manière dont nous les avons résolus. Il comprend trois parties: une étude théorique, une description des méthodes numériques, et une analyse des résultats.

Dans la première partie, après un rappel indispensable de notions et de notations de la théorie des perturbations, nous montrons l'importance du choix de  $V(r_i)$  et nous exposons les grandes lignes de notre méthode. Puis, nous analysons la notion de critère de qualité pour les fonctions d'onde, ce qui nous permet de la généraliser aux potentiels. Nous décrivons alors les propriétés des critères que nous avons cités.

Dans la seconde partie, nous exposons succinctement les nombreux problèmes qu'il a fallu résoudre pour mener à bien les calculs: choix de la représentation analytique de  $V(r_i)$ , intégration numérique des équations donnant les fonctions radiales, calcul des intégrales et des énergies, mise au point de la méthode de minimisation.

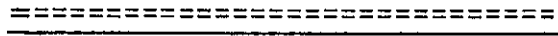
Enfin, dans la troisième partie, nous exposons les résultats, et nous comparons les divers critères étudiés. Il ressort de cette comparaison que l'introduction du potentiel paramétrique a largement dépassé le problème initial de la structure hyperfine du Baryum. En effet, on peut l'appliquer à tous les atomes, prévoir toute grandeur utile aux spectroscopistes, soit "a priori", soit en utilisant des résultats expérimentaux et, ce, même dans les cas où la méthode paramétrique classique

est inefficace. En outre, l'analyse des résultats obtenus avec le critère perturbatif (CAC), jette une lumière nouvelle sur la théorie des perturbations appliquée aux atomes isolés.

Enfin, cette méthode permet de comparer des potentiels optimaux selon différents critères et l'on peut considérer cela comme le début d'une étude systématique de ces critères de qualité. Ce serait alors une investigation précise des propriétés fondamentales des solutions de l'équation de Schrödinger.



PARTIE THEORIQUE

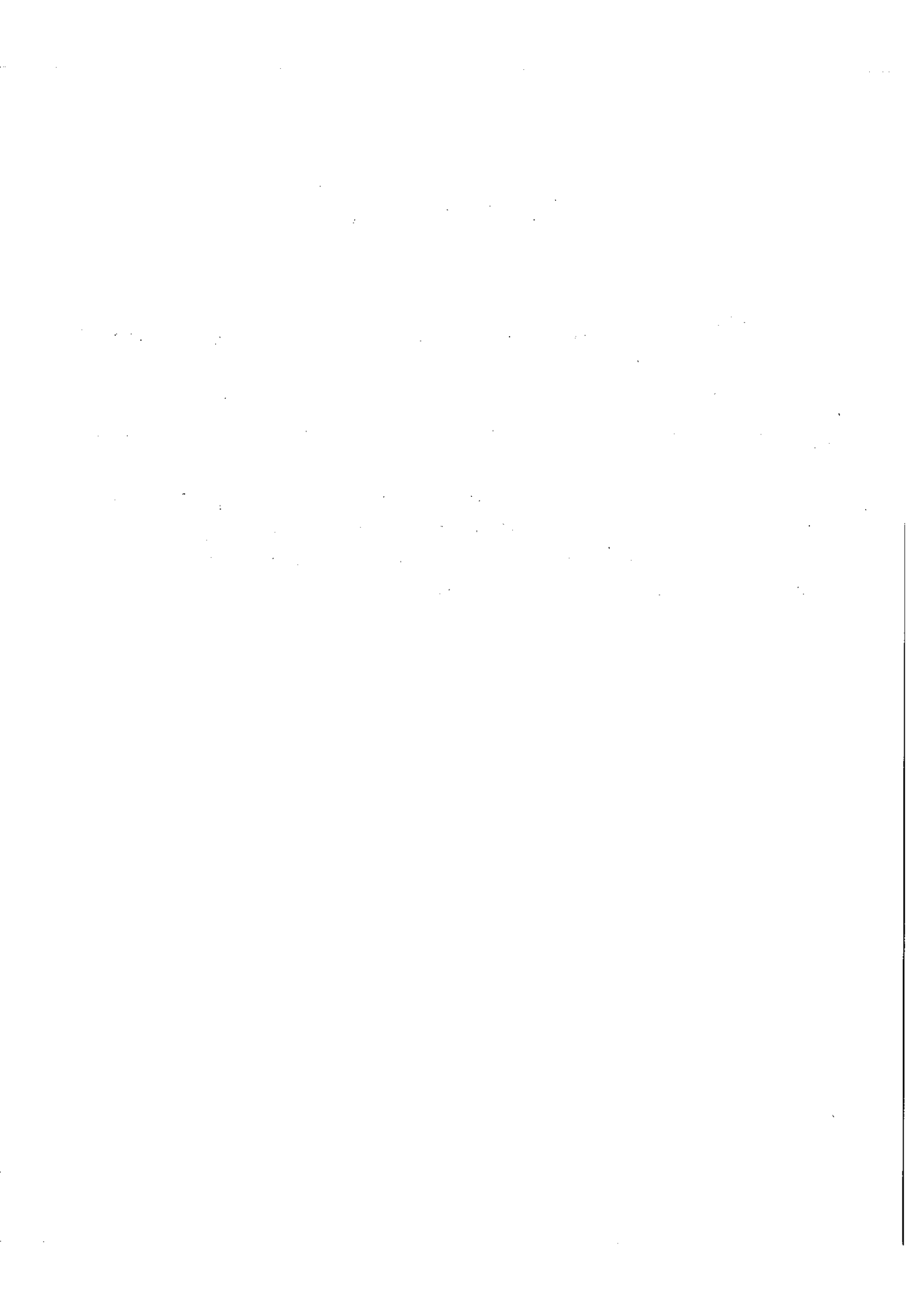


Nous allons développer, dans ce qui suit, les bases théoriques de la méthode du potentiel paramétrique.

Celle-ci se plaçant dans le cadre de la théorie des perturbations, nous avons jugé nécessaire d'en rappeler, dans un premier chapitre, quelques notions et notations.

Dans le deuxième chapitre, où nous décrivons les grandes lignes de notre méthode, nous nous familiariserons avec la notion de critère de qualité.

L'étude précise de cette notion est l'objet du troisième chapitre, ainsi que la description détaillée de quelques critères.



## CHAPITRE I

### Rappels de la théorie des Perturbations

Dans ce chapitre, après une brève introduction soulignant la nécessité d'approximations en physique atomique, nous décrirons les principaux schémas utilisés: Ceux de Rayleigh-Schrödinger, de Brillouin-Wigner, et de Brueckner-Goldstone. Nous verrons alors l'intérêt de la théorie des perturbations pour l'étude des atomes isolés. Puis, nous citerons quelques théorèmes sur la convergence des séries dans ce cas-là, qui justifieront le traitement séparé de l'interaction spin-orbite.

#### I - Introduction :

Dans son livre "Calculation of Atomic Structure" (1) D. HARTREE explique la nécessité des approximations pour décrire les atomes, en ces termes : Un atome de Fer neutre est composé d'un noyau et de 26 électrons. Si on voulait exprimer la fonction d'onde des électrons exactement, il faudrait une fonction de  $3 \times 26 = 78$  variables. En supposant qu'on puisse la calculer, et que l'on se contente pour la représenter de tables avec dix points seulement pour tout le domaine de variation de chaque variable, il faudrait  $10^{78}$  points. Pour souligner son image, il ajoute que toute la matière du système solaire transformée en encre ne suffirait pas à imprimer une telle table.

De nos jours, les spectroscopistes s'intéressent à des atomes beaucoup plus lourds et complexes que le Fer. Le même raisonnement appliqué à l'Uranium donne  $10^{276}$  points, et du coup, tout l'univers n'y suffirait pas, quand bien même on se contenterait d'une molécule par nombre de la table.

Mais il y a de nombreuses manières de calculer des solutions approximatives à l'équation de Schrödinger. La théorie des perturbations nous semble une voie privilégiée, dans la mesure où elle introduit une structure simple (les ordres

successifs) dans quelque chose qui "a priori" n'en avait pas (la fonction tabulée ci-dessus), permettant ainsi véritablement la connaissance. Et c'est probablement pour des raisons de ce genre que Schrödinger lui-même (21), a appliqué pour la première fois la théorie des perturbations à la mécanique quantique.

Cette théorie, due à Lord Rayleigh, servait à l'origine à résoudre le problème suivant :

- soit un système décrit par un hamiltonien  $H_0$ , dont on connaît les valeurs propres  $e_n^0$  et les fonctions propres  $\phi_n^0$

- supposons que l'on soumette ce système à une perturbation extérieure (champ magnétique, par exemple).

Le nouvel hamiltonien pourra s'écrire :

$$H = H_0 + \lambda P$$

où  $P$  représente la perturbation, et  $\lambda$  est un paramètre mesurant la grandeur de cette perturbation.

- Alors, si l'opérateur  $P$  satisfait certaines conditions que nous examinerons plus loin (Par. 4), on peut décrire les valeurs propres et les fonctions propres de  $H$  par des séries ne faisant intervenir que les solutions de  $H_0$  :

$$E = \sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p e^{(p)} \quad \Psi = \sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p \psi^{(p)} \quad (1.1)$$

Nous allons rappeler comment on peut évaluer les corrections  $e^{(p)}$  et  $\psi^{(p)}$  et comment ces résultats permettent d'aborder l'étude des atomes complexes.

## II - Les schémas de perturbations.

Ecrivons

$$H \Psi = E \Psi$$

soit  $(H_0 + \lambda P) \left( \sum_0^{\infty} \lambda^p \psi^{(p)} \right) = \left( \sum_0^{\infty} \lambda^p e^{(p)} \right) \left( \sum_0^{\infty} \lambda^p \psi^{(p)} \right)$

on peut grouper les termes facteurs d'une même puissance de  $\lambda$  de plusieurs manières, obtenant ainsi différents schémas.

1 - Le schéma de Reyleigh-Schrödinger consiste à réécrire l'équation (1.2) de la

manière suivante :

$$\begin{aligned} (H - E) \Psi &= 0 \\ &= (H_0 + \lambda P - e^{(0)} - \sum_1^{\infty} \lambda^p e^{(p)}) (\psi^{(0)} + \sum \lambda^p \psi^{(p)}) \\ &= (H_0 - e^{(0)}) \psi^{(0)} + \sum_1^{\infty} \lambda^p [(H_0 - e^{(0)}) \psi^{(p)} + P \psi^{(p-1)} - \sum e^{(k)} \psi^{(p-k)}] \end{aligned}$$

comme  $\psi^{(0)}$  est solution de  $H_0$ , on obtient une série d'équations qu'on appelle équations de perturbations :

$$(H_0 - e^{(0)}) \psi^{(p)} = -P \psi^{(p-1)} + \sum e^{(k)} \psi^{(p-k)} \quad (1.3)$$

grâce à cette équation on peut obtenir les corrections de proche en proche. Ainsi pour la correction du premier ordre :

$$(H_0 - e^{(0)}) \psi^{(1)} = -P \psi^{(0)} + e^{(1)} \psi^{(0)}$$

multiplions à gauche par  $\psi^{(0)}$  et intégrons :

$$\langle \psi^{(0)} | H_0 - e^{(0)} | \psi^{(1)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | P | \psi^{(0)} \rangle + e^{(1)} \langle \psi^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle$$

l'hamiltonien étant un opérateur hermitique, on a :

$$\langle \psi^{(0)} | H_0 - e^{(0)} | \psi^{(1)} \rangle = \langle \psi^{(1)} | H_0 - e^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle = 0$$

si on suppose que l'ensemble des  $\psi_n^{(0)}$  est orthonormé, on obtient la formule bien connue :

$$e^{(1)} = \langle \psi^{(0)} | P | \psi^{(0)} \rangle$$

Ceci n'est vrai que si la valeur propre  $e^{(0)}$  n'est pas dégénérée. Sinon on montre (Condon et Shortley (15), Shore et Menzel (22, p240) que la dégénérescence peut être levée à l'ordre 1 en diagonalisant la matrice :

$$\langle \psi_r^{(0)} | P | \psi_{r'}^{(0)} \rangle$$

r distinguant les différentes fonctions dégénérées.

Le schéma de Rayleigh-Schrödinger est commode pour les calculs de proche en proche, mais il a l'inconvénient de ne pas donner de formule simple pour les ordres élevés.

## 2 - Schéma de Brillouin-Wigner -

On peut regrouper autrement les termes de l'équation (1-2), en écrivant :

$$\begin{aligned} (H - E) \Psi &= 0 \\ &= (H_0 + \lambda P - e^{(0)} - \sum_1^{\infty} \lambda^p e^{(p)}) (\psi^{(0)} + \sum_1^{\infty} \lambda^p \psi^{(p)}) \\ &= (H_0 - e^{(0)}) \psi^{(0)} + \sum_1^{\infty} \lambda^p [(H_0 - E) \psi^{(p)} + P \psi^{(p-1)} + e^{(p)} \psi^{(p)}] \end{aligned}$$

dans cette équation on s'est servi du fait que

$$e^{(0)} - E = \sum_{p=1}^{\infty} \lambda^p e^{(p)}$$

pour avoir le coefficient de  $\psi^{(0)}$

on obtient l'équation de perturbation

$$(H_0 - E) \psi^{(p)} = -P \psi^{(p-1)} + e^{(p)} \psi^{(0)}$$

Cette équation est plus simple que l'équation de R.S. mais on ne peut s'en servir que si l'on connaît E, solution de l'hamiltonien total, par des mesures expérimentales, par exemple.

On obtient des formules compactes pour les corrections des différents ordres: multiplions à gauche par  $\psi^{(0)}$  et intégrons, on a :

$$(e^{(0)} - E) \langle \psi^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle = - \langle \psi^{(0)} | P | \psi^{(p-1)} \rangle + e^{(p)} \langle \psi^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle$$

Si les différentes corrections  $\psi^{(p)}$  sont orthogonales à  $\psi^{(0)}$ , ce que l'on peut toujours supposer, on a simplement :

$$e^{(p)} = \langle \psi^{(0)} | P | \psi^{(p-1)} \rangle$$

on peut arriver à une formule plus explicite en calculant  $\psi^{(p-1)}$  de proche en proche:

Calculons  $\psi^{(1)} = \sum_{k=1}^{\infty} c_k \psi_k^{(0)}$

l'indice 0 dans  $\psi^{(1)}$  indique qu'il s'agit de l'état fondamental, mais il pourrait s'agir de n'importe quel état.

Alors

$$(H_0 - E_0) \psi_0^{(1)} = -P \psi_0^{(0)} + e_0^{(1)} \psi_0^{(0)}$$

$$\sum_k c_k (H_0 - E_0) \psi_k^{(0)} = -P \psi_0^{(0)} + e_0^{(1)} \psi_0^{(0)}$$

multiplions à gauche par  $\psi_j^{(0)}$  et intégrons, on obtient :

$$\langle \psi_j^{(0)} | \sum_{k \neq 0} c_k (H_0 - E_0) | \psi_k^{(0)} \rangle = - \langle \psi_j^{(0)} | P | \psi_0^{(0)} \rangle + e_0^{(1)} \langle \psi_j^{(0)} | \psi_0^{(0)} \rangle$$

à cause de l'orthonormalité des  $\psi_k^{(0)}$  le premier nombre se réduit à

$$c_j (e_j^{(0)} - E_0)$$

et le deuxième terme du second nombre est nul. Il vient

$$c_j = - \frac{\langle \psi_j^{(0)} | P | \psi_0^{(0)} \rangle}{(e_j^{(0)} - E_0)}$$

et en reportant dans (1.6)

$$| \psi_0^{(1)} \rangle = \sum_{j \neq 0} | \psi_j^{(0)} \rangle \frac{\langle \psi_j^{(0)} | P | \psi_0^{(0)} \rangle}{(E_0 - e_j^{(0)})}$$

utilisant alors (1.5) pour  $p = 1$  et  $p = 2$ , on obtient :

$$e_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(0)} | P | \Psi_0^{(0)} \rangle$$

$$e_0^{(2)} = \sum_{j \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^{(0)} | P | \Psi_j^{(0)} \rangle \langle \Psi_j^{(0)} | P | \Psi_0^{(0)} \rangle}{(E_0 - e_j^{(0)})}$$

Avec la même méthode, on trouve sans difficulté :

$$e_0^{(p+1)} = \sum'_{j_1} \sum'_{j_2} \dots \sum'_{j_p} \frac{P_{0j_1} P_{j_1 j_2} \dots P_{j_p 0}}{(E_0 - e_{j_1}^{(0)}) (E_0 - e_{j_2}^{(0)}) \dots (E_0 - e_{j_p}^{(0)})}$$

où  $P_{kl} = \langle \Psi_l^{(0)} | P | \Psi_k^{(0)} \rangle$

et le signe  $\sum'$  signifie que l'on omet le terme  $j_k = 0$ .

### 3 - Schéma de Brueckner-Goldstone

Les deux schémas précédents peuvent s'appliquer quel que soit le système envisagé. Lorsque ce système est composé de plusieurs particules on peut regrouper différemment les termes du développement de Rayleigh-Schrödinger. En effet, BRUECKNER (23), en étudiant les systèmes où le nombre de particules  $N$  devient très grand, a montré que le schéma de Brillouin-Wigner converge très lentement, parce que les corrections sont indépendantes de  $N$  et le "déplacement d'énergie par particule" tend vers zéro quand  $N$  augmente; mais dans le schéma de Rayleigh-Schrödinger, les corrections sont proportionnelles à  $N$ , tout au moins pour les ordres les plus bas où on peut faire le calcul facilement. Il a alors émis l'hypothèse que cette propriété était vraie pour tous les ordres. C'est GOLDSTONE(24) qui a démontré cela. C'est le "linked Cluster Theorem". Pour utiliser ce théorème, il faut introduire le concept d'opérateur à  $n$  particules.

Soit un système à  $N$  particules; on peut considérer des fonctions de base produits de fonctions ne faisant intervenir que les coordonnées d'une seule particule, ou combinaisons linéaires de tels produits. On dit alors qu'un opérateur  $X_n$  est à  $n$  particules lorsque :

$$\langle \Psi_k | X_n | \Psi_j \rangle = 0 \quad (1.7)$$

pour toutes  $\Psi_k$  et  $\Psi_j$  différant entre elles par plus de  $n$  fonctions mono-particulaires.

Ainsi, dans les atomes, l'opérateur de Spin-orbite est à 1 particule et l'interaction coulombienne

$$G = \sum_{i>j} \frac{e^2}{2i_j}$$

est un opérateur à deux particules.

De plus, on appelle opérateur effectif à n particules, un opérateur de la forme :

$$\chi_n = \sum''_{j_1, j_2, \dots, j_n} \frac{|\Psi_{j_1}^{(0)}\rangle P_{j_1 j_2} P_{j_2 j_3} \dots P_{j_{n-1} j_n} \langle \Psi_{j_n}^{(0)} |}{(e_{j_1}^{(0)} - e_{j_2}^{(0)}) \dots (e_{j_{n-1}}^{(0)} - e_{j_n}^{(0)})}$$

où le signe  $\sum''$  signifie que la somme porte sur certaines valeurs des indices, faisant intervenir des fonctions  $|\Psi_{j_k}^{(0)}\rangle$  telles que la condition (2.7) est satisfaite. Il est bien clair que dans un atome à N électrons, il ne peut y avoir d'opérateur effectif à plus de N particules, et on peut remplacer le développement (1.1) par

$$E = \sum_{n=1}^N \langle \Psi^{(0)} | S_n | \Psi^{(0)} \rangle$$

où  $S_n$  est la somme de tous les opérateurs effectifs à n particules. Pour calculer ces sommes  $S_n$ , il faut faire apparaître des structures semblables dans les termes du développement de Rayleigh-Schrödinger, et on se sert pour cela de diagrammes.

Une étude plus détaillée de ce schéma nécessiterait l'introduction des opérateurs annihilation et création, et de diagrammes de FEYNMAN ce qui sort du cadre de ce travail.

Avant d'aborder l'étude de la convergence des séries (1.1), voyons comment on se sert de cette théorie pour étudier les atomes isolés.

### III - Application à l'étude des atomes

Nous pouvons maintenant aborder l'application de cette théorie des perturbations (en abrégé T. de P.) au cas des atomes à plusieurs électrons. Il s'agit ici non plus d'étudier l'influence de perturbations réelles et extérieures à l'atome, mais de résoudre l'équation de Schrödinger elle-même, dans le cas d'un atome isolé, dans l'esprit du paragraphe 1.

Dans le cadre non relativiste, et en négligeant l'interaction spin-orbite, que nous examinerons plus loin (par. 5) l'hamiltonien d'un atome à N électrons s'écrit:

$$H = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z e^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j} e^2 / r_{ij} \quad (1.8)$$

C'est le terme d'interaction  $\frac{e^2}{r_{ij}}$  qui empêche la séparation des variables, et



qui fait que la solution exacte est impossible à obtenir, comme le disait Hartree. C'est pourquoi Slater (20) a introduit l'hypothèse du champ central, qui permet d'appliquer la T. d. P. Il remplace l'équation (1.8) par

$$H = H_0 + H_1 = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \Delta_i + V(r_i) \right] + \sum_{i=1}^N \left[ -V(r_i) - Z e^2 / r_i \right] + \sum_{i>j}^N e^2 / r_{ij} \quad (1.9)$$

Ce champ central  $V(r_i)$  est censé représenter le potentiel moyen dans lequel se déplace chaque électron. Mais il faut remarquer dès maintenant qu'on pourrait prendre n'importe quelle fonction, puisque c'est un artifice de calcul. Son intérêt est cependant essentiel. En effet, les solutions de l'hamiltonien  $H_0$  sont faciles à obtenir, car

- 1) les variables des différents électrons se séparent
- 2) de plus,  $V(r_i)$  étant central, c'est-à-dire à symétrie sphérique, les variables angulaires et radiales de chaque électron se séparent. En effet, si on écrit :

$$\Psi = \prod_{i=1}^N \Psi_i$$

où  $\Psi_i$  sont les fonctions d'onde mono-électroniques, on a

$$H_0 \Psi = E^{(0)} \Psi$$

ce qui revient à :  $(\sum_i \hbar_i) (\prod_i \Psi_i) = E^{(0)} (\prod_i \Psi_i)$  et  $\hbar_i \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad i=1 \dots N$

où  $\hbar_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + V(r_i)$

et on a :  $E^{(0)} = \sum_i \epsilon_i$

on peut séparer les variables en posant :

$$\Psi_i = \Psi(r_i, \theta_i, \varphi_i) = \mathcal{R}(r_i) \chi(\theta_i, \varphi_i)$$

Les facteurs angulaires  $\chi(\theta, \varphi)$  ne sont autres que les fonctions propres du Laplacien en coordonnées sphériques, c'est-à-dire, les harmoniques sphériques

$$\chi(\theta_i, \varphi_i) = Y_m^l(\theta_i, \varphi_i)$$

Pour le facteur radial  $\mathcal{R}(r_i)$  on a l'habitude de définir :

$$\mathcal{R}_{nl}(r_i) = R(r_i) / r_i$$

Appliquant alors le Laplacien en coordonnées polaires, à la fonction  $\Psi_i$ , divisant par  $\chi(\theta_i, \varphi_i)$ , et tenant compte de la définition de  $R_{nl}$  qui fait disparaître la dérivée première, on obtient :

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr_i^2} + \frac{l(l+1)}{2r_i^2} + V(r_i) \right] R_{nl}(z_i) = \epsilon_{nl} R_{nl}(z_i) \quad (1.10)$$

La fonction  $\Psi_i$  ne serait pas complète si on n'introduisait pas le spin des électrons pour des considérations extérieures à  $H_0$ .

Enfinement 
$$\Psi_{n\ell m_\ell m_s}(i) = \frac{R_{nl}(z_i)}{z_i} Y_{m_\ell}^\ell(\theta_i, \varphi_i) \delta(\sigma_i, m_s)$$

Cependant, on sait que la fonction  $\Psi$  ainsi définie ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli. Il faut, en effet, que  $\Psi$  soit antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules, et on introduit alors une combinaison linéaire de fonctions  $\Psi$  dite déterminant de Slater :

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_{\alpha_1}(1) & \dots & \Psi_{\alpha_N}(1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{\alpha_1}(N) & \dots & \Psi_{\alpha_N}(N) \end{vmatrix}$$

où  $\alpha_i$  désigne un jeu de nombres quantiques  $(n \ell m_\ell m_s)$ . La valeur propre  $E^{(\omega)}$  est en général, dégénérée et l'ensemble des  $\Psi_A$  associées à  $E^{(\omega)}$  s'appelle une configuration; cette notion de configuration est donc une conséquence directe de l'hypothèse du champ central.

Avec ces déterminants de Slater, on peut appliquer très facilement la T.d.P. On sait, en effet, que si les  $\Psi_\alpha$  sont orthonormés dans le sens :

$$\langle \Psi_\alpha | \Psi_{\alpha'} \rangle = \delta_{\alpha\alpha'}$$

La valeur moyenne d'un opérateur à  $n$  particules ne fera intervenir que  $2n$  fonctions  $\Psi_\alpha$  ( $n$  à gauche et  $n$  à droite de l'opérateur).

Donc, grâce à l'hypothèse du champ central, on peut appliquer la théorie des perturbations au calcul des énergies et des fonctions d'onde d'un atome, à condition toutefois de pouvoir obtenir toutes les fonctions  $\Psi_\alpha$ . Encore faut-il que la théorie soit valide dans ce cas-là, et c'est ce que nous allons voir maintenant.

#### IV - Etudes des séries de Perturbations

##### 1) Convergence

L'étude de cette convergence n'est pas simple, à tel point que T. KATO (25) déclare que la théorie des Perturbations est devenue une discipline mathématique à part entière.

D'une manière générale on peut se servir des théorèmes suivants : (voir 26)

Théorème de Rellich (1939) (26) : Si  $H_0$  est hermitique, et  $\Phi$  une fonction du domaine de  $H_0$ , le schéma de R.S. converge pour  $\lambda$  suffisamment petit, pourvu qu'il existent deux constantes A et B telles que :

$$(P\Phi | P\Phi) \leq A (H_0\Phi | H_0\Phi) + B (\Phi | \Phi)$$

Corollaire de KATO (1951) (26) : On peut appliquer la théorie des perturbations à n'importe quel système atomique ou moléculaire pourvu que  $\lambda$  soit suffisamment petit et que P n'ait pas de pôle plus fort que l'interaction coulombienne (en  $\frac{1}{r}$ ) qui est dans H.

Donnons un exemple de ce que signifie : "suffisamment petit".

KATO (25) étudie la convergence de l'application à l'atome d'Helium de la séparation de l'hamiltonien suivante :

$$H = \underbrace{2 \sum_{i=1}^2 (-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{1}{r_i})}_{H_0} + \underbrace{\frac{2}{Z} \frac{1}{r_{ij}}}_{H_1}$$

on a alors des séries en puissances de  $\frac{1}{Z}$  qui convergent lorsque  $Z > 7,64$  ((25), p.410), c'est-à-dire, divergent dans le cas de l'Helium ( $Z = 2$ ).

Par contre la séparation (loc. cit. p. 412)

$$H_0 = 2 \sum_{i=1}^2 \left( -\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{(1-\gamma)}{r_i} \right) \quad 0 < \gamma < 1 \quad (1.11)$$

$$H_1 = 2 \sum_{i=1}^2 \left( -\frac{\gamma}{r_i} \right) + \frac{2}{Z} \frac{1}{r_{ij}}$$

donne des séries convergentes pour  $Z > 4,1$  avec la valeur optimale

$$\gamma = \frac{1}{4Z}$$

## 2) Développements asymptotiques.

Cependant KATO a également montré que si les séries ne convergent pas, on pouvait les considérer comme des développements asymptotiques.

Rappelons la définition d'une série asymptotique :

On dit qu'une série  $S_n$  converge asymptotiquement vers  $F$  si il existe une valeur  $n_0$  telle que

$$\left| S_{n_0} - F \right| < \left| S_{n'} - F \right| \quad \forall n' \quad (1.12)$$

On a également une formule simple due à J. B. KRIEGER.

Théorème de KRIEGER (1968) (27)

dans le développement en série (1.1), les termes

$$\left[ \frac{\partial^{(p+1)} E}{\partial \lambda^{(p+1)}} \right]_{\lambda=0} \quad \text{et} \quad \left[ \frac{\partial^{(p)} \psi}{\partial \lambda^{(p)}} \right]_{\lambda=0}$$

sont donnés par le schéma R.S., même si la série diverge pourvu que tous les termes jusqu'à l'ordre  $p + 1$  inclus existent, et on a une série asymptotique.

3) - Stabilité.

Une autre propriété importante des perturbations est la Stabilité des valeurs propres, si  $H_0$  est hermitique, et que la série converge, Ceci signifie qu'à toute valeur propre  $e^0$  de  $H_0$ , de multiplicité  $m$ , correspondent exactement  $m$  valeurs propres de  $H$ . cette correspondance est donc biunivoque quand  $m = 1$ , c.a.d. s'il n'y a pas de dégénérescence; nous utiliserons cette propriété au chapitre III.

En résumé l'application de la théorie des perturbations aux atomes complexes ne pose pas de problème, à condition que  $V(r)$  n'ait pas de pôle plus fort que  $\frac{1}{r}$ . Ceci restreint donc le choix de  $V(r)$

V - L'interaction Spin-orbite .

Pour les atomes lourds on ne peut pas négliger l'interaction spin-orbite. Il faut donc rajouter aux équations (1.8) et (1.9) le terme

$$H_2 = \xi(r) \vec{s}_e \cdot \vec{I}_e$$

Il y a deux manières de définir  $\xi(r)$

a) dans l'hypothèse du champ central, on montre que (16), p130)

$$\xi(r) = \frac{1}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r}$$

La grandeur de l'interaction dépend donc directement du choix de  $V(r)$ , qu'il faut supposer "réel" et non plus arbitraire.

b) Dans le modèle de Hartree-Fock, où l'on n'a pas de forme explicite de  $V(r_i)$ , on peut employer la formule de BLUME et WATSON (28).  $(r)$  est alors une somme d'opérateurs effectifs à une et deux particules.

Dans les deux cas, on montre que

$$\left[ \sum_{r=c} (r) \right] \propto \frac{1}{r^3}$$

Si on mettait directement  $H_2$  dans  $H_1$ , (eq. 1.9) on ne serait donc pas dans les conditions du théorème de KATO, alors même que ces conditions auraient été réunies pour  $H_1$  seul.

A cause de cela, nous emploierons un schéma de double perturbation.

$$H = H_0 + H_1 + H_2 \quad (1.13)$$

on obtient alors

$$\langle H_2 \rangle = \langle H_2 \rangle_0 + \langle H_2 \rangle_1 + \dots$$

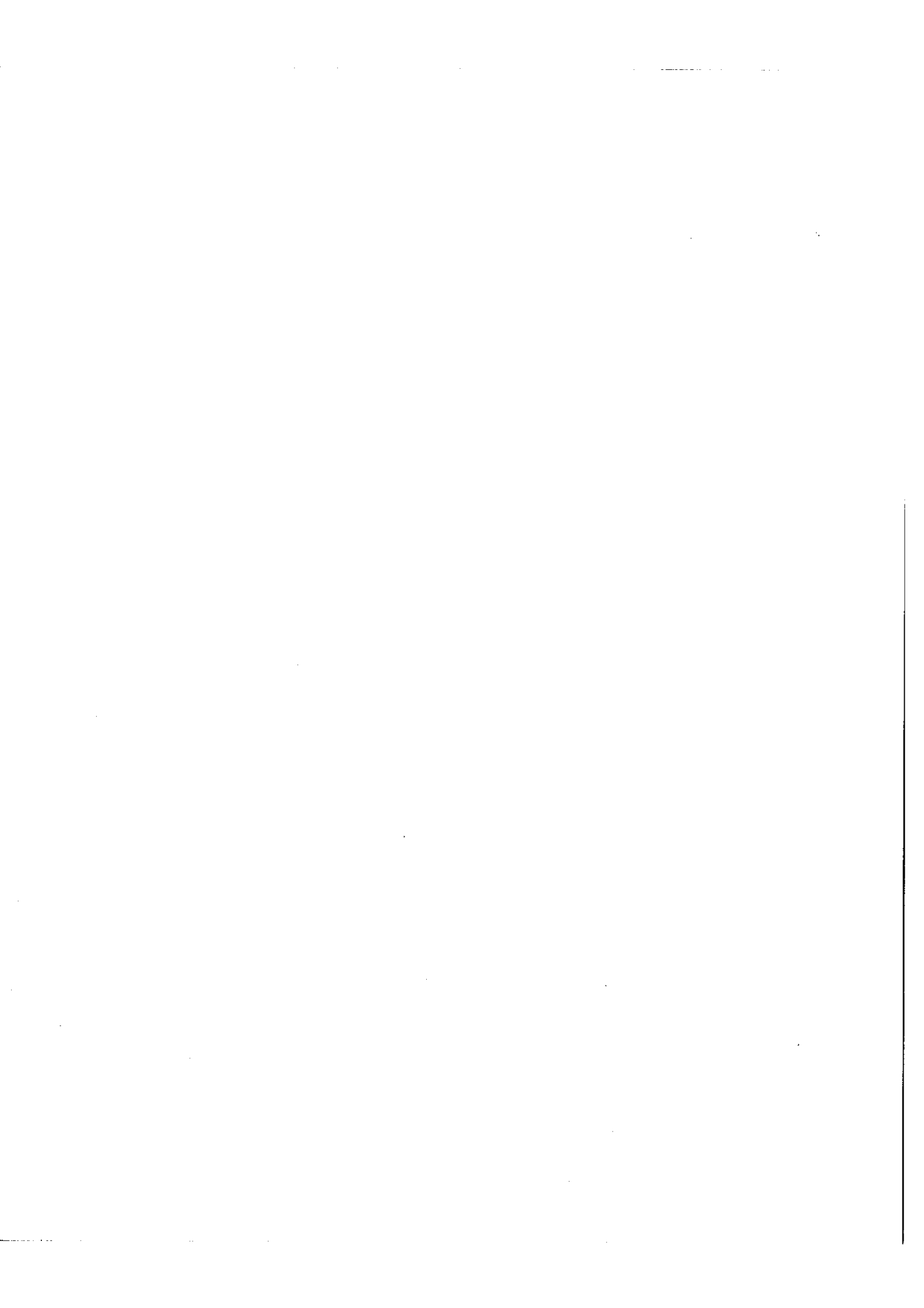
où

$$\begin{aligned} \langle H_2 \rangle_0 &= \langle \psi^{(0)} | H_2 | \psi^{(0)} \rangle \\ \langle H_2 \rangle_1 &= \langle \psi^{(1)} | H_2 | \psi^{(0)} \rangle + \langle \psi^{(0)} | H_2 | \psi^{(1)} \rangle \end{aligned}$$

$\psi^{(0)}$  et  $\psi^{(1)}$  se référant au développement (1.1). Nous n'aurons jamais besoin des ordres supérieurs dans la pratique. (Nous considérons cette série comme asymptotique avec  $n_0 = 1$  dans la relation (1.12) Grâce à cette séparation, on peut traiter l'effet de  $H_1$  (aussi appelé effet de corrélation) aussi précisément qu'on le veut, ne faisant intervenir l'interaction spin-orbite que lorsqu'on a obtenu les solutions  $\psi^{(p)}$ .

## VI- Conclusion

Nous avons vu que grâce à l'hypothèse du champ central, la théorie des perturbations peut être appliquée aux atomes complexes. Dans la pratique, le problème de la convergence des séries ne se posera pas, car nous pourrions toujours considérer ces séries comme asymptotiques. Ce résultat des mathématiciens nous semble essentiel, car il justifie en fait l'arrêt des calculs à un ordre  $p$  quelconque.



CHAPITRE II

LA METHODE DU POTENTIEL PARAMETRIQUE

Dans ce chapitre, nous montrons d'abord qu'il faut choisir  $V(r_i)$ , puis, par des exemples, quelle est l'importance de ce choix. Nous introduisons alors les critères de qualité, pour les fonctions d'onde et, ensuite, pour le potentiel. Nous donnons alors un aperçu de la méthode pratique de calcul, et des critères que nous avons étudiés. Suit une discussion de la méthode, et du choix des schémas de perturbations. Nous terminons ce chapitre par un résumé. Rappelons que nous ne faisons ici qu'introduire les critères de qualité, que nous étudierons en détail au chapitre suivant.

I - Introduction

Nous allons, dans ce chapitre, exposer brièvement la méthode que nous proposons pour calculer les énergies et les fonctions d'onde des atomes. Nous en examinerons de plus près les points importants au cours des chapitres suivants.

Nous nous plaçons dans le cadre de la théorie des perturbations, appliquée à l'étude de l'atome grâce à l'hypothèse du champ central. Rappelons que ceci revient à écrire l'hamiltonien d'un atome isolé ainsi (cf. chap.I)

$$\begin{aligned}
 H &= H_0 + H_1 + H_2 \\
 \text{où} \quad H_0 &= \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \Delta_i + V(r_i) \right) \quad (2-1) \\
 H_1 &= \sum_{i=1}^N \left( -V(r_i) - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \\
 H_2 &= \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{p}_i
 \end{aligned}$$

N'est le nombre d'électrons de l'atome.  $V(r_i)$  est le "champ central".  $\xi(r_i)$  est une fonction radiale intervenant dans l'interaction spin-orbite et que l'on déduit

d'un développement en  $\left(\frac{v}{c}\right)^2$  de l'équation de Dirac. Comme nous l'avons mentionné au chapitre précédent, il existe plusieurs approximations de cette fonction, mais dans tous les cas  $\xi(r_i)$  peut s'exprimer en fonction de  $V(r_i)$  ou des solutions de  $H_0$ . Nous avons vu également, au chapitre précédent, que les fonctions propres de  $H_0$  sont des déterminants de Slater, et que, si on peut obtenir l'ensemble de ces fonctions, alors on peut également calculer les énergies et les fonctions d'onde de  $H$  par un développement en série de perturbations :

$$E_J = \sum_{p=0}^{\infty} e_J^{(p)} \quad \Psi_J = \sum_{p=0}^{\infty} \Psi_J^{(p)} \quad (2.2)$$

En effet, les contributions  $e_J^{(p)}$  et  $\Psi_J^{(p)}$  de l'ordre  $p$  pour l'état  $J$  peuvent s'exprimer de telle sorte qu'elles ne fassent intervenir que les fonctions et les énergies monoélectroniques de l'ordre zéro. Or nous avons vu que les parties angulaires de ces fonctions sont des harmoniques sphériques et que les parties radiales (que nous appellerons par la suite : "fonctions radiales") sont les solutions d'une équation différentielle aux valeurs propres :

$$\left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right) R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} R_{nl}(r) \quad (2.3.)$$

$\epsilon_{nl}$  est l'énergie monoélectronique, et l'énergie totale de l'atome à l'ordre zéro n'est autre que

$$e_0 = \sum_{i=1}^N \epsilon_{nl}^{(i)}$$

On ne connaît pas les solutions exactes de l'équation (2.3), mais il y a des méthodes numériques de résolution approchée qui, comme nous le verrons par la suite, sont largement suffisantes. Il est donc pratiquement possible de calculer les solutions de  $H_0$ , à une seule condition : connaître  $V(r_i)$ .

Cette constatation capitale est la pierre angulaire de notre méthode:

Il suffit de connaître  $V(r_i)$  pour pouvoir calculer les corrections aux énergies  $e_J^{(p)}$  et aux fonctions d'ondes  $\Psi_J^{(p)}$  à n'importe quel ordre,  $p$  et pour tout niveau  $J$



Or ce  $V(r_i)$  n'existait pas dans l'équation de Schrödinger originale. Il s'agit, répétons-le, d'un artifice de calcul, qui n'a été introduit que pour permettre l'application de la théorie des perturbations. La seule limitation a priori à notre liberté, en ce domaine, vient du fait que les séries (2.2.) doivent converger, et ceci implique (cf. chap. I par. IV) un comportement coulombien à l'origine, mais il reste une infinité de possibilités. Or, si nous voulons calculer quoi que ce soit, il faudra bien se fixer une fonction  $V(r_i)$ ; en d'autres mots, il faut choisir  $V(r_i)$ . Mais comment choisir parmi une infinité de possibilités? Heureusement, nous allons voir que, s'il semble que  $V(r_i)$  soit arbitraire en principe, en fait il n'est pas indifférent. Nous pourrons alors, par des considérations physiques, définir des potentiels optimaux. Puis, nous limiterons le choix de  $V(r_i)$  à une certaine classe de fonctions, telles que l'on puisse approximer ces potentiels. Enfin, nous décrirons une méthode de calcul pour obtenir, avec ces restrictions, une approximation optimale.

## II - L'importance de $V(r_i)$

### 1 - Exemples -

Montrons d'abord par deux exemples l'importance du choix de  $V(r_i)$ .

Le premier exemple est celui que nous avons cité au chapitre I: (KATO (25) a montré que le choix

$$V(r_i) = - \frac{Z e^2}{r_i}$$

par un changement de variable approprié, permet d'obtenir des séries (2.2.) en puissances de  $1/Z$ . Mais celles-ci ne sont pas convergentes pour un atome à deux électrons et  $Z < 7$ .

Par contre le choix

$$V(r_i) = - \frac{Z(1-\gamma) e^2}{r_i}$$

donne des séries convergentes pour  $Z > 4$  et  $\gamma = \frac{1}{4} Z$

Donc le bon comportement à l'origine ne suffit pas à assurer la convergence des séries (2.2.), encore faut-il que la perturbation soit suffisamment petite.

Mais, et c'est là qu'intervient notre deuxième exemple, même un choix de  $V(r)$  assurant la convergence peut-être considérée comme mauvais dans certains cas.

En effet, S.T. EPSTEIN dans "What is  $H_0$  ?" (Cf. 12) montre que pour un certain  $V(r_j)$  obtenu à partir des résultats de Hartree-Fock, tous les niveaux excités de  $H_0$  sont dans le continuum; ceci a pour effet que les facteurs du genre :

$$\frac{(\psi_0 | H_1 | \psi_k)}{(e_0 - e_k)}$$

sont très petits, car  $(e_0 - e_k)$  est très grand, et on peut penser que ce fait assure la convergence. Cependant, si nous nous servons de ce potentiel pour prévoir des niveaux d'énergies, la comparaison avec l'expérience sera catastrophique. S.T. EPSTEIN imagine qu'il existe dans la nature un vrai "champ central", et une bonne approximation de ce champ central devrait permettre de calculer "a priori" des niveaux d'énergie proches des niveaux expérimentaux.

Nous pensons que cet exemple est très instructif, et nous allons y réfléchir plus longuement.

Puisque la série des perturbations converge, il est clair que si on ne se contentait pas des valeurs propres de  $H_0$ , on obtiendrait probablement de bons résultats, en allant assez loin dans la série.

En d'autres termes, c'est parce qu'on désire faire des calculs simples, (c'est-à-dire s'arrêter aux petites valeurs de  $p$ ), que ce potentiel est "mauvais".

## 2 - Formule des accroissements

Nous allons maintenant montrer, en employant la théorie des perturbations, qu'en effet, si les calculs étaient exacts, le choix de  $V$  serait indifférent.

Posons :

$$\begin{aligned} H_0 &= T + V \\ H_1 &= -V + Q \end{aligned}$$

$T$  est l'énergie cinétique.  $V$  l'énergie potentielle du champ central.  $Q$  l'énergie potentielle de l'hamiltonien réel.

Utilisons le schéma de Brillouin-Wigner, qui est le plus commode, soit

$$E_j^{(p)} = \sum_{k=0}^p e_j^{(k)} \quad \Psi_j^{(p)} = \sum_{k=0}^p \Psi_j^{(k)} \equiv \sum_{k=0}^p | \psi_j^{(k)} \rangle$$

Nous avons vu (chap. I) que l'on obtient alors l'équation

$$\begin{aligned} (H_0 - E_j^{(p)}) | \psi_j^{(p)} \rangle &= -H_1 | \psi_j^{(p-1)} \rangle + e_j^{(p)} | \psi_j^{(p)} \rangle \\ \text{soit : } (T + V - E_j^{(p)}) | \psi_j^{(p)} \rangle &= -(-V + Q) | \psi_j^{(p-1)} \rangle + e_j^{(p)} | \psi_j^{(p)} \rangle \quad (2.4) \end{aligned}$$

Supposons que l'on change  $V$  en  $V + dV$ , et que  $dV$  soit suffisamment petit pour que les fonctions ne soient pas changées à l'ordre  $p$ , mais seulement les énergies; on a :

$$(T + V + dV - E_j^{(p)}) | j^{(p)} \rangle = - (-V - dV + Q) | j^{(p-1)} \rangle + (e_j^{(p)} + de_j^{(p)}) | j^{(0)} \rangle \quad (2.5)$$

soustrayant (2.4) de (2.5), il vient :

$$dV | j^{(p)} \rangle = dV | j^{(p-1)} \rangle + de_j^{(p)} | j^{(0)} \rangle$$

multiplions à gauche par  $\langle j^{(0)} |$  et intégrons; si les fonctions sont orthonormées on a :

$$de_j^{(p)} = (\langle j^{(0)} | dV | j^{(p)} \rangle - \langle j^{(0)} | dV | j^{(p-1)} \rangle)$$

Or, si nous avons fait le calcul pour l'ordre  $p-1$  nous aurions eu

$$de_j^{(p-1)} = (\langle j^{(0)} | dV | j^{(p-1)} \rangle - \langle j^{(0)} | dV | j^{(p-2)} \rangle)$$

et pour l'ordre zéro

$$de_j^{(0)} = (\langle j^{(0)} | dV | j^{(0)} \rangle),$$

formule classique qui se montre directement.

En ajoutant ces corrections, tous les termes s'annulent sauf le premier et on obtient :

$$dE_j^{(p)} = (\langle j^{(0)} | dV | j^{(p)} \rangle)$$

or si les séries (2.2) convergent, on a :

$$\limite_{p \rightarrow \infty} \langle j^{(0)} | j^{(p)} \rangle = 0$$

et donc

$$\limite_{p \rightarrow \infty} dE_j^{(p)} = 0$$

Or nous n'avons fait aucune hypothèse sur  $V$ , à part la convergence de (2.2). Donc les énergies sont stationnaires pour n'importe quel choix de  $V$  si  $p \rightarrow \infty$ . Cette constatation n'est pas liée au schéma de Brillouin-Wigner. En effet, on obtient le même résultat dans celui de Rayleigh-Schrödinger, en utilisant l'équation (1.3) du chapitre précédent.

Donc le choix de  $V(r_j)$  est indifférent si l'on pousse les calculs de perturbation jusqu'au bout, pour des séries convergentes.

Par contre, si l'on décide d'arrêter les calculs à l'ordre  $p$ ; les énergies ne seront pas en général stationnaires pour n'importe quel  $V(r_j)$  et cela aura un sens de

choisir un certain  $V(r_i)$ .

### 3 - Comment choisir $V(r)$ ?

Une question se pose alors : Comment choisir  $V(r)$  ? C'est-à-dire comment juger qu'un  $V(r)$  est meilleur qu'un autre ? Nous avons implicitement répondu à cette question dans l'exemple de S. T. EPSTEIN : On peut dire qu'un potentiel est meilleur qu'un autre, si, par exemple, les niveaux d'énergies calculés à l'ordre  $p$  sont les plus proches des niveaux expérimentaux. Nous formulons ainsi un critère de qualité du potentiel. Bien entendu, ce n'est pas le seul critère possible, comme nous allons le voir. Nous introduirons dans ce chapitre, les critères de qualité par des exemples, réservant leur étude précise pour le chapitre suivant.

### III - Les critères de qualité pour les fonctions d'onde

=====

Cette notion n'est pas nouvelle. Déjà en 1935, BARTLETT, GIBBONS et DUNN (29) contestaient la valeur des résultats de HYLLERAAS concernant l'atome d'Helium, en discutant la qualité de sa fonction d'onde. Toutefois, jusqu'à présent, les critères n'ont été définis que pour des fonctions d'onde, et non pour des potentiels. Nous discuterons néanmoins la nécessité de ces critères pour les fonctions d'onde, car nous les transférerons sur les potentiels en les généralisant à des ensembles de solutions d'un  $H_0$  donné.

Remarquons dès l'abord, que, à l'instar des potentiels, ce n'est que pour des solutions approchées de l'équation de Schrödinger que des critères sont nécessaires. Si on avait en effet la solution exacte pour un niveau, elle serait unique (à la dégénérescence près) et il n'y aurait rien à juger. C'est lorsqu'on se contente d'approximations qu'il faut se demander laquelle est la meilleure. Habituellement, on procède ainsi : on isole une des propriétés de la solution exacte, et on essaye d'en déduire une méthode approximative de résolution. En effet, ces critères ne sont d'aucune utilité si leur formulation précise ne permet pas de passer du qualitatif au quantitatif. En général on associe à un critère une fonctionnelle dont on cherche

le minimum. Rappelons qu'une fonctionnelle (ou : forme) fait correspondre à une fonction, un nombre réel. (cf. appendice A. 2). Ainsi, un des critères les plus connus, le "principe variationnel", est celui de la minimisation de l'énergie totale, conséquence du théorème de RITZ (1,30) qui s'énonce ainsi:

- soit A un opérateur hermitique défini par exemple sur l'espace des fonctions de carré sommable  $L^2$ , et soit a une valeur propre de A. Alors la solution de l'équation

$$A u = a u$$

est celle qui rend minimal le quotient

$$a' = \frac{(u | A | u)}{(u | u)}$$

qui est alors égal à a.

La méthode de Hartree-Fock consiste à appliquer ceci aux atomes avec la fonctionnelle :

$$E'(\Psi) = \frac{(\Psi | H | \Psi)}{(\Psi | \Psi)} \quad (2.6)$$

ou  $\Psi$  est choisie parmi l'ensemble des déterminants de Slater. On a alors pris l'habitude de dire qu'une fonction  $\Psi$  est "meilleure" qu'une autre si son énergie totale  $E'(\Psi)$  est plus petite.

C'est justement ce que contestent BARTLETT et al. Ils font en effet remarquer que, pour la fonction de HYLLEBRAND, pour laquelle  $E'(\Psi)$  est excellente,

le rapport

$$\frac{H \Psi(r_1, \theta_1, \varphi_1)}{\Psi(r_1, \theta_1, \varphi_1)} \quad (2.7)$$

n'est pas constant pour toutes valeurs de  $(r_1, \theta_1, \varphi_1, \dots)$ , mais varie entre zéro et l'infini. Ils introduisent ainsi un autre critère, qui revient à minimiser les variations du rapport (2.7) au sens des moindres carrés. Cet exemple montre qu'il y a plusieurs critères possibles, qui ne sont pas équivalents. Nous verrons une définition plus précise de ces critères au chapitre suivant.

#### IV - Critères de qualité pour les potentiels

=====

Examinons maintenant la possibilité de définir des critères pour les potentiels.

Ici encore, nous nous bornerons à citer des exemples. Notre démarche est très simple: nous pouvons, avec un  $V(r)$  quelconque, calculer des énergies et des fonctions d'onde à l'ordre  $p$ , et nous pouvons juger ces résultats selon les critères définis plus haut.

Nous n'avons pas cherché à étudier les propriétés intrinsèques de  $V(r)$ ; en effet, la forme précise de  $V(r)$  n'a pas d'importance en soi; seul compte, pour le physicien qui a introduit cet artifice de calcul, la qualité des résultats.

Il est alors possible de définir des fonctionnelles de  $V(r)$ , dont on peut chercher le minimum, par le biais des variations des fonctions  $\Psi$  associée à chaque  $V(r)$  ainsi :

$$E'(V(r)) = \frac{(\Psi(r)|H|\Psi(r))}{(\Psi(r)|\Psi(r))} \quad (2.8)$$

est une telle fonctionnelle.

Une autre fonctionnelle suggérée au paragraphe II, dont l'intérêt physique est évident, correspondant à l'écart quadratique moyen entre niveaux calculés et niveaux expérimentaux:

$$S_p(V(r)) = \left[ \sum_{j=1}^N \frac{1}{N} (E_j^{(p)}(V(r)) - E_{j,exp})^2 \right]^{1/2} \quad (2.9)$$

Nous pouvons alors dire qu'un potentiel  $V(r)$  est optimal, selon un critère  $C_p$  s'il minimise la fonctionnelle associée  $S_p$ . (nous mettrons toujours un indice  $p$  aux critères et aux fonctionnelles pour rappeler que si  $p \rightarrow \infty$  ces critères n'ont pas de sens).

Mais ces fonctionnelles sont extrêmement compliquées, et on peut se demander s'il sera possible de trouver les potentiels qui les rendent minimales, sans autre approximation.

## V - Introduction du potentiel paramétrique -

=====  
 Du fait de la complexité des fonctionnelles que nous venons de mentionner, nous ne pourrons pas, en pratique, trouver les potentiels optimaux dans toute leur généralité. Nous allons restreindre la classe de fonctions  $V(r_i)$  dans laquelle nous chercherons notre solution, et nous justifierons ces restrictions par la considération du problème physique qui nous préoccupe: l'application de la théorie

des perturbations aux atomes lourds, comme nous l'avons exposé au chapitre 1.

### 1. Première restriction

Les spectres de ces atomes sont en général complexes, et il faut, pour les étudier, pouvoir utiliser tous les résultats de la théorie des groupes (cf [7]) et de la seconde quantification ([8]), appliquées aux fonctions angulaires. Nous avons alors intérêt à ce qu'il n'y ait pas de facteur radial dans les coefficients de recouplage, ce qui implique que toutes les fonctions radiales soient orthogonales. Ceci peut être obtenu en posant :

$$V_j(r_i) = U(r) \quad \begin{array}{l} i = 1, \dots, N \\ j = 0, \dots, \infty \end{array}$$

ce qui signifie

a) pour un même état J de l'atome considéré, toutes les fonctions monoélectroniques sont solutions du même  $H_0$ , et celui-ci étant hermitique, elles sont orthogonales. (Dans la théorie de Hartree-Fock, chaque fonction est solution d'un  $H_0$  différent.)

b) pour tous les états J possibles, toutes les fonctions  $\psi_j$  sont solutions du même  $H_0$ . Ce n'est pas le cas non plus dans la théorie de Hartree-Fock.

Cependant, ce choix est pour nous indispensable, car seul, il permet d'avoir un ensemble de  $\psi_j$  qui rende aisé - et en fait : possible - Le calcul des perturbations à tous les ordres. D'autre part, c'est lui qui rendra notre méthode prévisionnelle, car il permet de déduire de la connaissance d'une fonction  $\psi_i$ , des informations sur une autre fonction  $\psi_j$ .

### 2. Deuxième restriction

Nous allons, en outre, introduire une deuxième restriction, beaucoup plus importante que la première, puisqu'elle nous permettra de trouver effectivement les minimum des fonctionnelles  $S(V(r_i))$ . Elle consiste à décrire ce potentiel  $V(r_i)$  par une fonction analytique simple dépendant de quelques paramètres dont l'ensemble  $(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$  sera représenté symboliquement par  $(\underline{\alpha})$ , et nous écrirons :

$$V_j(r_i) = U(\underline{\alpha}, r) \quad \begin{array}{l} i = 1, \dots, N \\ j = 0, \dots, \infty \end{array} \quad (3.9)$$

L'intérêt de cette formule est évident: aux critères de qualité des potentiels sont maintenant associées des fonctions

$$S_p (\underline{\alpha})$$

et non plus des fonctionnelles, et il existe des méthodes très puissantes, comme nous verrons au chapitre IV, pour trouver le minimum d'une fonction quelconque, quand on sait la calculer point par point.

Par ailleurs, la structure de l'atome est suffisamment connue pour que l'on soit guidé dans le choix de la fonction  $U (\underline{\alpha}, r)$ , et l'on peut espérer trouver une formule nécessitant un petit nombre de paramètres seulement.

On aura alors réalisé une économie considérable, car toute l'information d'un spectre atomique sera contenu dans quelques chiffres. Nous laissons pour le chapitre IV la discussion de la formule choisie.

#### VI - Méthode pratique de calcul

=====

Nous pouvons maintenant exposer plus précisément notre réponse - qui n'est pas, bien sûr la plus générale - à la question: Comment choisir  $V(r_i)$  ?

Ecrivons symboliquement la phrase "U ( $\underline{\alpha}, r$ ) permet d'obtenir les N fonctions  $\psi_j^{(p)}$  et les énergies correspondantes  $E_j^{(p)}$ " sous la forme

$$U (\underline{\alpha}, r) \rightarrow (\psi_j^{(p)}, E_j^{(p)})_N$$

Alors, ayant choisi un critère  $C_p$  et une fonction  $S_p (\underline{\alpha})$  correspondante nous dirons :

$$V(r) = U (\underline{\alpha}_N, r) \quad (3.10)$$

où  $U (\underline{\alpha}_N, r) \rightarrow (\psi_j^{(p)}(\underline{\alpha}_N), E_j^{(p)}(\underline{\alpha}_N)) : S_p (\underline{\alpha}_N) < S_p (\underline{\alpha}_N + \Delta \underline{\alpha}) \quad \forall \Delta \underline{\alpha}$

Vu la complexité des opérations désignées, il nous semble impossible de procéder autrement que par approximations successives, et en effectuant tous les calculs numériquement.

On peut alors faire le schéma de calcul suivant :

I. Choix de  $S_p (\underline{\alpha})$  et de la formule  $U (\underline{\alpha}, r)$

et estimation d'un jeu ( $\underline{\alpha}$ ) de départ

II. Calcul itératif dont le k-ième cycle est :



1. calcul numérique de  $U(\alpha^k, r)$
2. résolution des équations radiales aux valeurs propres numériquement.
3. calcul des intégrales radiales nécessaires (par exemple intégrales de Slater, de Spin-orbite etc...)
4. calcul de  $S_p(\alpha^k)$
5. comparaison avec valeurs précédentes. Si on a obtenu le minimum, aller en III.
6. estimation de  $\Delta\alpha^k$  tel que  $S_p(\alpha^k + \Delta\alpha^k) < S_p(\alpha^k)$
7. faire  $\alpha^{k+1} = \alpha^k + \Delta\alpha^k$  . aller en 1.

III -  $\alpha_H = \alpha^k$ ; exploitation du potentiel trouvé .

Fin de calcul .

Nous verrons au chapitre IV en détail comment nous avons procédé pour effectuer ces différentes étapes.

Disons seulement dès maintenant que nous avons utilisé une méthode de recherche du minimum d'une fonction qui ne nécessite pas la connaissance de sa dérivée. Grâce à cela, nous avons pu écrire un programme en FORTRAN pour l'ordinateur UNIVAC 1108 de la Faculté des Sciences d'Orsay, qui peut traiter quatre critères différents.

Nous exposerons plus amplement ces critères au chapitre suivant. Nous donnerons juste leur nom ici :

- Le critère spectroscopique consiste à minimiser l'écart entre niveaux expérimentaux et théoriques, calculés à l'ordre  $p$ .
- Le critère variationnel, ou Hartree-Fock Généralisé à un Spectre (HFGS), consiste à minimiser l'énergie totale moyenne d'un ensemble de niveaux calculée à l'ordre 1.
- Le critère accélérateur de convergence des séries de perturbations (CAC) consiste à minimiser la valeur moyenne de  $H_1$

- Le critère de Condon et Shortley est une variante du précédent, ne faisant intervenir que les couches ouvertes.

## VII - Intérêt et limite de la méthode .

=====

La méthode que nous venons d'exposer permet, pour la première fois, nous semble-t-il, de comparer des critères de qualité différents dans les mêmes conditions d'emploi. Nous venons d'en mentionner quelques-uns mais on verra au chapitre III, qu'il est facile d'en définir de nouveaux et de les comparer à ceux-ci.

Nous pouvons donc, grâce à ce programme, faire des investigations détaillées et précises sur les caractères fondamentaux des solutions de l'équation de Schrödinger.

En dehors de cet aspect théorique, il y a, dans l'optique du calcul de quantités spectroscopiques, des avantages sur la méthode de Hartree-Fock et sur la méthode paramétrique classique.

Par rapport aux méthodes variationnelles, il permet beaucoup plus simplement les calculs en couplage intermédiaire et en interaction de configuration. Il est beaucoup plus adapté aux études de spectres entiers, puisqu'on obtient tous les niveaux d'un seul coup. Enfin, les fonctions radiales obtenues sont compatibles avec les études angulaires très poussées des méthodes de RACAH.

Par rapport à la méthode paramétrique classique, il permet d'obtenir les fonctions radiales; d'où découlent les hauteurs des configurations, les valeurs de n'importe quelle intégrale etc.

On pourra, en fait, grâce au critère spectroscopique, reprendre l'étude paramétrique de spectres trop simples (alcalins, alcalino-terreux, gaz rares) pour la méthode classique. On pourra également séparer les effets de différents mécanismes ayant même dépendance angulaire etc..

Quant aux limites, il en est une fondamentale : c'est la validité de la théorie des Perturbations. En effet, si la contribution des ordres élevés ne peut pas être rendue négligeable par un choix convenable du potentiel, il est à prévoir que les calculs deviendront très lourds, ou bien que les résultats seront décevants. Pour cette raison nous

accordons une importance extrême aux théorèmes de KATO et de KRIEGER (chap. I, par. IV) qui permettent d'utiliser la théorie des perturbations de manière asymptotique si les séries ne convergent pas.

Ces limites apparaîtront aux cours des calculs et nous laissons la suite de cette discussion au chapitre V, avec la présentation des résultats.

### VIII - Discussion des schémas de Perturbations

=====

Dans le cadre de cette thèse, nous n'avons fait que des calculs aux ordres 0 et 1, ainsi que quelques cas de mélanges de configurations. Ces calculs sont donc indépendants du schéma choisi.

Mais on peut néanmoins se demander, si, pour la suite, un des schémas est plus approprié.

Le grand avantage du schéma Brueckner-Goddstone dans les études paramétriques de type classique, qui est dû à l'emploi d'opérateurs effectifs (cf. chap. I par. II) disparaît ici, puisque chaque opérateur correspond à des sommes infinies qu'il faut de toutes façons évaluer. Ainsi, il n'y a pas moins de calculs dans ce schéma que dans celui de Rayleigh - Schrödinger.

Cependant, le remarquable travail de H. P. KELLY (14) utilisant un potentiel déduit d'une fonction de Hartree-Fock ressemble à ce que nous pourrions faire, et il montre clairement que les effets des opérateurs à trois particules sont nettement plus petits que ceux des opérateurs à deux particules. C'est pourquoi, nous pensons que, comme on doit tronquer les séries, on obtiendra de meilleurs résultats avec le schéma Brueckner-Goldstone.

Notons, d'autre part, qu'il est pratiquement impossible d'utiliser le schéma Brillouin-Wigner, car on ne connaît pas les solutions exactes  $E$  nécessaires.

IX - Résumé

=====

La méthode que nous avons exposée répond d'une certaine manière à la question: Comment choisir  $V(r)$  ? Pour cela, il nous a fallu faire deux opérations étroitement reliées l'une à l'autre :

- a - Restreindre  $V(r_i)$  à une classe de fonctions analytiques simples, dépendant de quelques paramètres, que nous appelons  $U(\underline{\alpha}, r)$
- b - Définir des critères de qualité, tels qu'à chaque critère  $C_p$  pourra être associée une fonction  $S_p(\underline{\alpha})$  ayant un minimum dans le domaine de variation des  $(\underline{\alpha})$ .

Nous dirons alors que le jeu de paramètres,  $(\underline{\alpha}_H)$  rendant  $S_p(\underline{\alpha}_H)$  minimale correspond au potentiel optimal  $U(\underline{\alpha}_H, r)$  selon le critère choisi.

Avec ces potentiels, on peut calculer les énergies et les fonctions d'ondes atomiques à tous les ordres de la théorie des perturbations. Nous avons étudié pour l'instant 4 critères : comparaison théorie-expérience, principe variationnel, et deux variantes d'accélération de la convergence des séries de perturbations.

Notre modèle permet donc la comparaison précise de ces différents critères. En outre, il permet d'étudier des spectres atomiques, de telle sorte que les études de symétrie angulaires si perfectionnées trouvent enfin leur partenaire radial.

Ses limites sont celles de la théorie des perturbations, et finalement, c'est l'expérience du calcul qui en montrera tout l'intérêt.

CHAPITRE III  
=====

ETUDE DES CRITERES DE QUALITE

Ce chapitre comprend deux parties :

- Dans la première nous exposerons une définition précise des critères de qualité pour les solutions approchées de l'équation de Schrödinger ; puis nous généraliserons cette définition aux critères de qualité pour les potentiels introduits par la théorie des Perturbations.
- Dans la deuxième partie, nous étudierons en détail pour chacun des critères que nous avons cités au chapitre précédent, les applications physiques et l'analyse selon les notions développées dans la première partie; la comparaison de ces différents critères ainsi formulés permettra de comprendre certains aspects de la théorie des Perturbations appliquée aux atomes isolés.

A - Définition précise des critères de qualité

=====

Au chapitre précédent, nous avons dit que chaque critère pouvait être relié à une propriété de la fonction  $\Psi$ , solution exacte de l'équation de Schrödinger. Mais toutes les propriétés de cette solution ne sont pas intéressantes au point d'en faire un critère. Ainsi la fonction  $\Psi$  est continue par rapport aux  $3N$  variables et elle s'annule à l'infini. Or, on ne voit pas l'intérêt de prendre la continuité ou l'annulation à l'infini comme critère d'une bonne solution, car il y a une infinité de fonctions ayant ces deux propriétés et qui sont de mauvaises approximations de  $\Psi$ .

Il nous faut donc être beaucoup plus précis. Nous aurons besoin pour cela par la suite de quelques notions d'analyse fonctionnelle, mais pour alléger l'exposé, nous avons reporté toutes les définitions en appendice.

I - Critères de qualité pour les fonctions d'onde

1 - Critères et distances

Les critères de qualité que nous étudierons dans ce paragraphe concernent toute solution approchée pour l'équation de Schrödinger, par quelque méthode qu'elle soit obtenue. Cependant, pour simplifier l'exposé, nous nous limiterons au cas d'un état non dégénéré et tel qu'il existe une correspondance biunivoque entre cet état et une solution exacte de l'équation de Schrödinger. C'est le cas pour le niveau fondamental des atomes, en général. L'opérateur hamiltonien :

$$H = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \Delta_i - Z \frac{e^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

est défini sur l'espace  $\mathcal{L}^2(3N)$  (cf. Appendice A 1), espace des fonctions à 3N variables, continues, deux fois dérivables et de carré sommable.

Dire que nous cherchons une solution approchée, c'est en fait, ne pas considérer la totalité du domaine de H, mais seulement un sous-espace.

Ainsi, on se limite souvent à  $D_N$ , qui est l'espace des combinaisons linéaires de déterminants de Slater. Cette constatation explique la remarque que la continuité ne peut pas définir la solution exacte : En effet, chercher une fonction non continue reviendrait à englober  $\mathcal{L}^2(3N)$  dans un espace plus général encore, et la solution trouvée ne pourrait être que la vraie solution, qu'on ne sait pas obtenir. Tandis qu'on sait obtenir des solutions approchées dans les sous espaces considérés, et nous allons voir comment.

C'est une évidence qu'un critère de qualité pour une solution approchée sert à juger si cette solution est proche, d'une manière ou d'une autre, de la solution exacte.

Nous allons donc introduire une distance dans le Domaine de H, notée  $\rho(\Phi, \Psi)$ .  
(Voir Appendice A 3a)

soit alors  $G$  un sous espace du domaine de  $H$ ,  $\mathcal{L}^2(3N)$

$$G \subset \mathcal{L}^2(3N)$$

et soit  $\Phi \in G$ , et  $\Psi \in \mathcal{L}^2$  la solution exacte.

On dit que  $\Phi$  est la solution approchée de  $\Psi$  dans  $G$ , si

$$\rho(\Phi, \Psi) < \rho(\Phi', \Psi) \quad \forall \Phi' \in G \neq \Phi \quad (3.1)$$

On voit que cette distance peut servir à la fois à comparer deux solutions approchées  $\Phi_1 \in G_1$  et  $\Phi_2 \in G_2$ , et à calculer effectivement ces fonctions par une méthode de minimisation. Ce sont les caractéristiques des critères de qualité. C'est pourquoi nous ferons l'hypothèse qu'à tout critère on peut associer une distance et réciproquement.

## 2 - Exemple du principe variationnel

Nous allons vérifier cette hypothèse pour le principe variationnel. Considérons la fonctionnelle (cf. App. A.2.)

$$E'(\Phi) = \frac{(\Phi | H | \Phi)}{(\Phi | \Phi)} \quad \Phi \in G \subset \mathcal{L}^2(3N)$$

(nous avons pris les notations classiques pour le produit scalaire et les éléments de matrices).

$$\text{Alors, l'expression } \rho(\Phi, \Psi) = |E'(\Phi) - E'(\Psi)| \quad (3.2)$$

est une distance,

à condition que

$$\rho(\Phi, \Psi) = 0 \iff \Phi = \Psi \quad (3.3)$$

Les deux derniers axiomes des distances (cf A 3 a) étant évidemment satisfaits.

C'est à dire  $\rho(\Phi, \Psi) = \rho(\Psi, \Phi)$

$$\rho(\Phi, \Psi) + \rho(\Psi, \chi) \geq \rho(\Phi, \chi)$$

Or, (3.3) n'est pas vrai en général comme nous allons le montrer. D'une part en effet :

$$E'(\lambda \Phi) = E'(\Phi) \quad \forall \lambda \text{ réel, donc } \rho(\Phi, \lambda \Phi) = 0 \text{ et } \Phi \neq \lambda \Phi$$

D'autre part, soient  $\Phi_1$  et  $\Phi_2 \in G$ , et que nous pouvons, sans perte de généralité, supposer normées et orthogonales.

Alors 
$$E'(\Phi_1 + \Phi_2) = \frac{(\Phi_1 + \Phi_2 | H | \Phi_1 + \Phi_2)}{(\Phi_1 + \Phi_2 | \Phi_1 + \Phi_2)}$$

posons 
$$\begin{aligned} E_1 &= (\Phi_1 | H | \Phi_1) \\ E_2 &= (\Phi_2 | H | \Phi_2) \\ E_{12} &= (\Phi_1 | H | \Phi_2) \end{aligned}$$

$$\|\Phi_1\| = \sqrt{(\Phi_1 | \Phi_1)}$$

Alors 
$$E'(\Phi_1 + \Phi_2) = \frac{E_1 + E_2 + 2E_{12}}{2}$$

Supposons que  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  soient telles que

$$E_{12} = \frac{E_1 - E_2}{2}$$

On a alors 
$$E'(\Phi_1 + \Phi_2) = E_1 = E'(\Phi_1)$$

On a donc trouvé deux fonctions  $\Phi_1$  et  $(\Phi_1 + \Phi_2)$  telles que

$$\rho(\Phi_1, (\Phi_1 + \Phi_2)) = 0 \text{ et } \Phi_1 \neq \Phi_1, \Phi_2$$

Cependant, nous voulons conserver cette distance, car il est bien clair, que selon le principe variationnel, les fonctions d'onde sont jugées d'après leur énergie totale associée, valeur de la fonctionnelle  $E'$ . Et si on se donne deux fonctions  $\Phi_1 \in G+1$  et  $\Phi_2 \in G+2$  ayant la même énergie totale, ne pouvant juger quelle est la meilleure, on doit les déclarer équivalentes.

Nous introduirons donc des classes d'équivalences pour la fonctionnelle  $E'$ , et nous dirons  $\Phi_1 \approx \Phi_2$  si  $E'(\Phi_1) = E'(\Phi_2)$

en particulier  $\lambda \Phi \approx \Phi \quad \forall \lambda \neq 0$

l'expression (3.2) est alors une distance pour ces classes d'équivalence.

Donnons un exemple de classes d'équivalence :

Considérons un ensemble  $G$  de fonctions d'essais dépendant d'un seul paramètre :  $\Phi(\beta)$

On sait alors qu'il existe une valeur de  $\beta, \beta_0$  rendant  $E'(\Phi(\beta_0))$  minimale. Au voisinage du minimum,  $E'(\Phi(\beta_0))$  ressemble à une parabole, et il y a donc 2 valeurs de  $\beta$

$\beta_1$  et  $\beta_2$ , encadrant  $\beta_0$ , qui donnent à  $E'$  la même valeur.

$\Psi(\beta_1)$  et  $\Psi(\beta_2)$  sont donc dans la même classe d'équivalence.



Montrons maintenant que la meilleure solution au sens du principe variationnel est celle qui est la plus proche de la solution exacte au sens de la distance (3.2)

Nous savons en effet, d'après le théorème de Ritz (chap. II; par. III) que la solution exacte  $\Phi_0$  est telle que

$$E'(\Phi_0) \leq E'(\Phi) \quad \forall \Phi \neq \Phi_0 \in \mathcal{L}^2(3N) \quad (3.4)$$

Considérons maintenant un sous ensemble  $G$  de  $\mathcal{L}^2(3N)$ , ou il existe une fonction  $\Phi_1$  telle que

$$E'(\Phi_1) \leq E'(\Phi') \quad \forall \Phi' \neq \Phi_1 \in G \quad (3.5)$$

et que, de plus,  $\Phi_1$  soit l'unique élément de sa classe d'équivalence dans  $G$  tel que

$$\|\Phi_1\| = 1 \quad (\text{pour la définition de la norme cf. A.4})$$

On aura alors

$$|E'(\Phi_0) - E'(\Phi_1)| < |E'(\Phi_0) - E'(\Phi')| \quad \forall \Phi' \in G \quad (3.6)$$

posons en effet

$$A_0 = -E'(\Phi_0), \quad A_1 = -E'(\Phi_1), \quad A' = -E'(\Phi')$$

d'après (3.4) et (3.5) on a

$$A_0 > A_1 > A' \quad (3.7)$$

alors

$$-A_1 < -A'$$

entraîne

$$A_0 - A_1 < A_0 - A' \quad (3.8)$$

Les deux membres étant positifs, on peut passer aux valeurs absolues, et on obtient

(3.6)

Réciproquement, si on sait que  $E'(\Phi) < 0$  (on ne s'intéresse rappelons-le qu'à l'état fondamental), on peut écrire

$$\begin{aligned} A_0 - A_1 &< A_0 - A' \quad \forall A' \\ &= A_1 < -A' \\ E'(\Phi_1) &< E'(\Phi') \quad \forall \Phi' \end{aligned}$$

Nous avons donc associé au principe variationnel une certaine distance dans  $\mathcal{L}^2(3N)$ .

De plus, notre raisonnement montre que la solution trouvée est unique si elle est la seule de sa classe d'équivalence à être normée.

Or, nous n'avons pas fait l'hypothèse que  $\Phi_0 \in G$ . Nous avons ainsi justifié l'application du principe variationnel à une classe de fonctions où l'on sait que ne se

trouve pas la solution exacte. Ainsi, la critique de Bartlett et al. (29), (chap. II, par. III) au sujet de la fonction de HYLLERAAS n'est-elle pas fondée.

### 3 - Généralisation

Le raisonnement précédent se généralise immédiatement à n'importe quelle fonctionnelle  $T(\phi)$  dont on sait que la solution exacte la rend extrémale, en considérant la distance

$$\rho_T(\phi, \psi) = |T(\phi) - T(\psi)|$$

Il faudra introduire également des classes d'équivalences appropriées.

Soit maintenant un opérateur hermitique  $A$ , dont le domaine est également  $\mathcal{L}^2(3N)$ .

Nous pouvons définir la fonctionnelle

$$S(\phi) = \frac{(\phi | A | \phi)}{(\phi | \phi)}$$

et la distance

$$\rho_S(\phi, \psi) = |S(\phi) - S(\psi)| \quad (3.9)$$

ou  $\psi$  est la solution exacte.

Nous ne pourrions pas, en général, en déduire une méthode de calcul de  $\phi$  si on ne connaît pas  $S(\psi)$ , ou si  $S(\psi)$  n'est pas extrémale. Mais nous nous servirons de cette distance plus loin (III, II, 15).

### 4 - Propriétés de la solution exacte

Remarquons que toutes les définitions de distance doivent satisfaire les premiers axiomes (A. 3.a) :  $\rho(x, y) = 0 \Leftrightarrow x = y$

Supposons que l'on se donne deux distances  $\rho_1$  et  $\rho_2$  dans un même espace. Alors

$$\rho_1(x_1, y) = 0 \text{ et } \rho_2(x_2, y) = 0$$

entraînent

$$x_1 = y = x_2$$

à condition que  $x_1, y, x_2$ , soient seuls dans leurs classes d'équivalence. On en déduit que, évidemment

$$\rho(\psi, \psi) = 0 \quad \text{quelle que soit } \rho$$

c'est-à-dire que la solution exacte rend minimales toutes les distances et satisfait tous les critères.

Inversement, il suffit que

$$\rho(\phi, \Psi) = 0$$

pour une distance particulière, et que  $\phi$  soit la seule de sa classe d'équivalence, pour que  $\phi$  soit la solution exacte.

En fait cet énoncé n'est pas assez précis, car les solutions approchées s'obtiennent en général comme limites de suites. Et il faut énoncer:

soit A un ensemble de fonctions d'essai contenant la solution exacte  $\Psi$ , et soit une suite  $\phi_n$  telle que

$$\rho(\phi_n, \Psi) < \epsilon \quad \forall n > n_0 \text{ donné à l'avance,}$$

alors, si A est compact (cf. A; 3.d.), on peut énoncer :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \phi_n = \Psi$$

et de plus, cette limite est indépendante de la définition de la distance choisie.

On voit qu'il faut faire appel à la compacité de l'ensemble des fonctions d'essai.

## II. Critères de qualité pour le potentiel

=====

Au chapitre II, nous avons introduit les critères de qualité pour les potentiels, en jugeant chaque  $V(r_i)$  selon les qualités de fonctions d'onde et des énergies qu'on pouvait calculer avec lui. Nous allons maintenant examiner cela plus précisément, et nous verrons alors tout l'intérêt de l'introduction de la notion de distance. Toutes les notions que nous exposons maintenant seront utiles dans la deuxième partie de ce chapitre, et nous ne donnerons pas d'exemple, pour alléger l'exposé.

### 1 - Définition des classes d'épreuve

=====

Rappelons tout d'abord, qu'avec chaque potentiel  $U(\underline{\alpha}, r)$ , on peut construire un hamiltonien  $H_0$

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \Delta_i + U(\underline{\alpha}, r) \right)$$

et calculer autant de fonctions d'onde et d'énergies que l'on désire.

En général, les énergies et les fonctions ne sont pas obtenues au même ordre des perturbations, et à chaque potentiel, on peut associer deux classes infinies :

1. La classe  $\mathcal{E}^{(p)}$  est l'ensemble des valeurs des énergies que l'on peut calculer à l'ordre  $p$  avec le jeu  $(\alpha)$

$$\mathcal{E}^{(p)} = \{ E_1^{(p)}(\alpha), \dots, E_j^{(p)}(\alpha), \dots \}$$

2. La classe  $\mathcal{F}^{(p)}$  est l'ensemble des fonctions d'onde que l'on peut obtenir à l'ordre  $p$  avec  $(\alpha)$

$$\mathcal{F}^{(p)} = \{ \Phi_1^{(p)}(\alpha), \dots, \Phi_j^{(p)}(\alpha), \dots \}$$

Il nous faut maintenant introduire un nouveau concept, indispensable pour définir des distances de manière précise, c'est celui de classe d'épreuve.

Une classe d'épreuve est une suite finie de  $N$  éléments, extraite des classes infinies ci-dessus, et notée :

$$\mathcal{E}_N^{(p)} = \{ E_1^{(p)}(\alpha), E_2^{(p)}(\alpha), \dots, E_N^{(p)}(\alpha) \}$$

A chaque potentiel, nous associerons une classe d'épreuve choisie de manière telle qu'entre deux classes d'épreuves quelconques (se référant bien sûr au même spectre),

$\mathcal{E}_N^{(p)}(\alpha)$  et  $\mathcal{E}_N^{(p')}(\alpha')$ , il y ait une correspondance biunivoque de composantes

$E_j^{(p)}(\alpha)$  et  $E_j^{(p')}(\alpha')$ . Ceci exclut, en particulier, les niveaux d'énergies dont la dégénérescence pourrait ne pas être levée à l'ordre  $g$

## 2 - Introduction des distances

Les classes d'épreuves  $\mathcal{E}_N^{(p)}$  font partie de l'espace  $M$  des suites finies (cf. Appendice A. 1) ; toutes les distances définies dans cet espace peuvent donc s'appliquer ici, en particulier

$$\bar{p}_m(\mathcal{E}_N^{(p)}, \mathcal{E}_N^{(p')}) = \left( \sum_{j=1}^N |E_j^{(p)}(\alpha) - E_j^{(p')}(\alpha')|^m \right)^{\frac{1}{m}} \quad (3. 10)$$

On voit, que, sans l'hypothèse de la correspondance biunivoque des énergies, cette distance n'aurait pas de signification physique. Il est possible également de définir des distances entre classes d'épreuve de fonctions, en faisant intervenir les distances définies au paragraphe I. 3 :

soit  $\rho(\phi_1, \phi_2)$  une telle distance, par exemple

$$\rho(\phi_1, \phi_2) = |S(\phi_1) - S(\phi_2)|$$

où  $S$  est une fonctionnelle quelconque;

alors

$$\bar{\rho}_m(\mathcal{F}_N^p, \mathcal{F}_N^{p'}) = \left( \sum_{j=1}^N \rho(\phi_j^{(p)}(\underline{\alpha}), \phi_j^{(p')}(\underline{\alpha}'))^m \right)^{\frac{1}{m}} \quad (3.11)$$

est une distance pour l'espace des suites finies de fonctions de  $\mathcal{L}^2(3N)$

En effet, le deuxième axiome

$$\bar{\rho}_m(\mathcal{F}, \mathcal{F}') = \bar{\rho}_m(\mathcal{F}', \mathcal{F})$$

est évidemment satisfait.

Pour le troisième axiome

$$\bar{\rho}_m(\mathcal{F}, \mathcal{F}') + \bar{\rho}_m(\mathcal{F}', \mathcal{F}'') \geq \bar{\rho}_m(\mathcal{F}, \mathcal{F}'')$$

on peut montrer qu'il l'est également à cause de l'inégalité de Minkowski, et de la relation :

$$\rho(\phi, \phi') + \rho(\phi', \phi'') \geq \rho(\phi, \phi'')$$

En ce qui concerne le premier axiome :

$$\bar{\rho}_m(\mathcal{F}, \mathcal{F}') = 0 \iff \mathcal{F} = \mathcal{F}'$$

il est satisfait si, là encore on introduit des équivalences pour les classes d'épreuves. Cependant nous pensons qu'un choix convenable des éléments des classes d'épreuves doit pouvoir éviter cela, car il est douteux qu'il y ait plusieurs potentiels donnant la même valeur d'une fonctionnelle pour toutes les fonctions d'onde. Nous pensons même que grâce au fait qu'il y a plusieurs fonctions dans une classe d'épreuve, les distances définies à partir de fonctionnelles quelconques (n'ayant pas d'extrémium) seront plus intéressantes que les distances définies à partir de la fonctionnelle  $E'$ .

### 3 - Définition des potentiels optimaux

Donnons-nous maintenant la classe d'épreuve correspondante des solutions exactes de l'équation de Schrödinger,  $E_N^\infty$

Nous généraliserons l'hypothèse du paragraphe I.1 en disant qu'à toute distance entre classes d'épreuves nous associerons un critère de qualité et réciproquement.

Nous pourrions alors dire qu'un potentiel  $U(\alpha_M, r)$  est optimal pour le critère  $C_p$  si

$$\bar{P}_p(\Sigma_N^p(\alpha_M), \Sigma_N^\infty) < \bar{P}_p(\Sigma_N^p(\alpha), \Sigma_N^\infty) \quad \forall (\alpha) \neq (\alpha_M)$$

Il n'est pas nécessaire que les fonctions  $S_p(\alpha)$  introduites au chapitre I soient effectivement des distances. Il suffit qu'à chaque  $S_p(\alpha)$  on puisse associer une distance telle que :

$$S_p(\alpha_M) < S_p(\alpha) \quad \forall (\alpha) \Leftrightarrow \bar{P}_p(\Sigma_N^p(\alpha_M), \Sigma_N^\infty) < \bar{P}_p(\Sigma_N^p(\alpha), \Sigma_N^\infty) \quad \forall (\alpha) \neq \alpha_M \quad (3.12)$$

Si deux fonctions  $S_p(\alpha)$  et  $S_p'(\alpha)$  correspondent à la même distance, nous dirons que les critères associés sont équivalents. Il est évident que dans ce cas là, les potentiels optimaux seront égaux.

#### 4 - Propriétés de la solution exacte

On généralise aisément aux classes d'épreuve les propriétés des solutions individuelles.

- La classe des solutions exactes  $\Sigma_N^\infty$  satisfait tous les critères.
- Soit une suite de classes d'épreuves,

$$F_N^n = \{ \phi_1^{(n)}(\alpha_n), \phi_2^{(n)}(\alpha_n), \dots, \phi_N^{(n)}(\alpha_n) \}$$

telles que les  $\phi_j^{(n)}(\alpha_n)$

- a) soient éléments d'un espace compact contenant les solutions exactes,
- b) soient en correspondance biunivoque avec les solutions exactes, et que
- c) pour chaque  $j$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \phi_j^{(n)}(\alpha_n) = \psi_j$$

Alors, on peut montrer que du fait que les suites sont de dimension finie (l'espace  $M$  étant compact (App. A 3d), on a également :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{P}_c (F_N^{(n)}, F^\infty) = 0$$

et, comme précédemment, cette limite est indépendante de la définition de la distance choisie.

### III - Conclusion

=====

Nous avons montré que toute solution approchée de l'équation de Schrödinger peut être comprise comme étant la plus proche de la solution exacte, au sens d'une distance convenable. A chaque définition de la distance correspond un critère de qualité et réciproquement.

On peut alors généraliser les critères aux potentiels, en définissant des distances entre ensemble de solutions obtenues à partir de différents potentiels. Pour cela, nous introduisons la notion de classe d'épreuve, ensemble fini de solutions judicieusement choisies.

Grâce à cette définition des critères, nous pouvons chercher la meilleure approximation des énergies et des fonctions d'onde, même si l'on sait que les solutions exactes ne sont pas dans l'ensemble des classes d'épreuve. D'autre part, on obtiendra des potentiels optimaux différents pour différents critères (sauf s'ils sont équivalents), et il sera du plus grand intérêt de comparer les résultats.

Nous allons maintenant appliquer les notions introduites ici à l'étude des quatre critères mentionnés au chapitre 3.

## B - Etude des différents critères

=====

Nous allons successivement examiner le critère spectroscopique, le critère variationnel (ou HFGS), le critère accélérateur de convergence CAC, et le critère de Condon et Shortley. Nous verrons que les potentiels optimaux ainsi obtenus peuvent être très différents, et nous emploierons l'expression de "modèle" pour désigner l'ensemble des résultats que l'on peut calculer à partir d'un de ces potentiels optimaux.

## I - Critère Spectroscopique

=====

### 1) Description qualitative

Ce critère est le premier auquel nous avons songé. Il consiste à déclarer optimal le potentiel qui rend minimal l'écart quadratique moyen entre énergies expérimentales et calculées à l'ordre  $p$  :

$$S_p(\alpha) = \left( \sum_{j=1}^N \frac{1}{N} |E_j^{\text{exp}}(\alpha) - E_j^{\text{calc}}|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.13)$$

pour  $N$  niveaux choisis à l'avance.

Avec ce critère, nous avons un modèle atomique paramétrique qui est une extension de la méthode paramétrique classique appliquée par CONDON et SHORTLEY, RACAH, JUDD etc.

Nous avons déjà dit, dans l'introduction à quel point cette méthode est utile pour l'étude des symétries angulaires des fonctions d'onde. Cependant, rappelons-le, elle ne donne aucune information sur les fonctions radiales, et, en conséquence, ne permet pas de prévoir d'autres grandeurs radiales que celles que l'on paramétrise.

Avec notre modèle (à critère spectroscopique), nous généralisons la méthode paramétrique de telle sorte d'avoir une vue complète de fonctions d'onde, et pas seulement l'aspect angulaire. Ceci entraîne de multiples conséquences:

1. Tout d'abord, sur le plan théorique, c'est un test beaucoup plus réel de la valeur de l'hypothèse du champ central. En effet, les intégrales intervenant sont vraiment calculées à partir des fonctions radiales, et non plus considérées comme des paramètres. Donc, si on décide d'arrêter les calculs à l'ordre  $p$ , il n'y aura



pas d'effets des ordres supérieurs qui viendront se "cacher" dans des paramètres. Chaque ordre de correction apparaît ainsi avec sa grandeur réelle. En fait, on arrive ainsi à séparer des effets différents, mais ayant la même dépendance angulaire, et nous pensons même mettre en évidence des effets que l'on considèrerait généralement comme négligeables (corrections relativistes à l'énergie cinétique, par exemple.)

2. Ensuite, sur le plan pratique, ce modèle peut être beaucoup plus utile aux spectroscopistes que le modèle paramétrique classique. Il permet d'utiliser pleinement la très grande quantité d'information contenue dans les résultats de la spectroscopie optique, pour en déduire toute grandeur atomique. Ainsi, les hauteurs des configurations deviennent des données utiles, et peuvent être prévues les uns à partir des autres. Les deux parités des spectres peuvent également être reliées l'une à l'autre. Les paramètres de structure hyperfine, les probabilités de transition peuvent se relier aux énergies expérimentales.

3. Enfin, il est utile dans de nombreux cas où la méthode classique ne s'applique pas, parce que le nombre de niveaux est égal ou inférieur au nombre de paramètres. Ainsi les spectres des alcalins, où il y a un seul terme par configuration, deviennent-ils l'objet d'une étude très fructueuse, comme nous le verrons au chapitre V.

Pour les spectres à deux électrons optiques (alcalino-terreux, gaz rares), on ne pouvait pas, auparavant, considérer les mélanges de configurations, qui introduisent un grand nombre d'intégrales, et c'est maintenant chose faisable.

Dans ce travail, nous avons en fait étudié trois critères spectroscopiques:

- $C_0$ : à l'ordre zéro, appliqué uniquement aux alcalins. Les énergies des niveaux sont alors tout simplement les  $\epsilon_{n\ell}$  monoélectroniques, et le calcul des fonctions radiales des couches complètes n'est pas nécessaire.
- $C_1$ : à l'ordre un, les configurations sont calculées en tenant compte des

interactions avec les couches complètes, et elles se séparent en termes et niveaux. Ce critère est applicable à tout spectre, et nous l'avons utilisé pour les alcalino-terreux et les gaz rares.

-  $\mathbb{C}_2$ : avec ce critère, nous avons introduit les mélanges de configurations dans le calcul des énergies, en diagonalisant des matrices. Ce n'est donc pas un véritable calcul à l'ordre 2, mais une partie des ordres supérieurs est traitée exactement. En fait, on peut le considérer comme un ordre 1 généralisé, où l'on aurait supposé la dégénérescence des configurations dont on étudie le mélange ..

Il semble donc que ces critères ouvrent des perspectives intéressantes, et il faut maintenant vérifier que l'on obtient ainsi une approximation correcte des solutions exactes.

## 2 - Distance associée =====

Il est naturel de faire l'hypothèse que les énergies expérimentales sont les solutions exactes de l'équation de Schrödinger. (Nous discuterons cela au paragraphe suivant). Si nous le supposons, alors, la comparaison de la formule de  $S_p(\underline{\alpha})$  (3.13) avec l'exemple des distances (3.10) est frappante. En fait, il faut introduire une nuance. En effet, ce ne sont pas les énergies totales qui sont connues expérimentalement, mais seulement les différences d'énergies, c'est-à-dire, les énergies à une constante près.

Montrons que l'on peut néanmoins associer une distance à cette fonction  $S_p(\underline{\alpha})$  (3.13). Pour cela, supposons que l'on se donne une définition de la norme des classes d'épreuves, et introduisons une "translation normée" de ces classes, définies ainsi :

$$T_{\alpha}(\underline{E}) = \underline{E} + \alpha \|\underline{E}\| = \{E_1 + \alpha \|\underline{E}\|, E_2 + \alpha \|\underline{E}\|, \dots, E_n + \alpha \|\underline{E}\|\}$$

ou  $\alpha$  est un nombre réel.

On vérifie alors que toute distance pour les classes translatées est une distance pour les classes non translatées. C'est-à-dire que, quelle que soit la distance  $\rho$

Si  $\rho'_T(\mathcal{E}, \mathcal{E}') = \rho(T_\alpha(\mathcal{E}), T_\alpha(\mathcal{E}'))$

alors  $\rho'_T$  est une distance.

En effet,

$$\rho(T_\alpha(\mathcal{E}), T_\alpha(\mathcal{E}')) = 0 \iff T_\alpha(\mathcal{E}) = T_\alpha(\mathcal{E}') \iff \mathcal{E} = \mathcal{E}'$$

car

$$\|\mathcal{E}\| = \|\mathcal{E}'\| \iff \mathcal{E} = \mathcal{E}'$$

les deux derniers axiomes sont satisfaits, puisque  $\rho$  est une distance.

Il est alors possible de définir la norme de ces classes par

$$\|\mathcal{E}\|_m = \left( \sum_{j=1}^N |E_j|^m \right)^{\frac{1}{m}}$$

Pour  $m = 1$ , et  $\alpha = \frac{1}{N}$ , on retranche simplement de la moyenne les énergies de la classe d'épreuve, (rappelons que  $E_j < 0 \forall j$ ), procédé classique dans la méthode paramétrique. Ce choix assure le minimum de l'écart quadratique moyen.

Nous avons, cependant, préféré utiliser la norme de Tchebycheff,  $m = \infty$ .

On a alors

$$\|\mathcal{E}\|_\infty = \max_j |E_j|$$

ce qui est la valeur absolue de l'énergie totale du niveau fondamental. Si l'on prend alors  $\alpha = 1$ , cela revient à translater toutes les classes d'épreuves de telle manière que leur fondamental ait l'énergie 0. Ce choix correspond donc à la convention généralement admise en spectroscopie.

Dans ces conditions, si l'on prend

$$\rho(T_1(\mathcal{E}), T_1(\mathcal{E}')) = \left( \sum_{j=1}^N |T_1(E_j) - T_1(E'_j)|^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

on a

$$\begin{aligned} S_p(\mathcal{E}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \rho_T(\mathcal{E}_N^p(\mathcal{E}), \mathcal{E}_N^\infty) \\ &= \left( \sum_{j=1}^N \frac{1}{N} |(E_j^p(\mathcal{E}) + |E_j^p(\mathcal{E})|) - (E_j^\infty + |E_j^\infty|)|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.14) \end{aligned}$$

Ce qui est identique à la signification implicite de (3.13), mais n'est pas égal à (3.10)

Nous pouvons donc dire que le potentiel optimal selon le critère spectroscopique rend la classe d'épreuve la plus proche possible de la classe correspondante des solutions exactes de l'équation de Schrödinger, au sens de la dis-

tance définie ci-dessus.

Remarquons d'ailleurs, avant de discuter ce modèle, que si l'on connaît les valeurs expérimentales d'un observable autre que l'énergie, on peut ajouter à  $S(\alpha)$  un terme faisant intervenir la différence moyenne entre calcul et expérience pour cet observable, au sens de la formule (3.11), qui est également une distance.

### 3 - Discussion

#### a. discussion des énergies expérimentales

Malheureusement, nous savons que les énergies expérimentales ne sont pas les solutions de l'équation de Schrödinger. En effet, cette équation ne tient pas compte de la relativité, ni de la structure du noyau, ni de la théorie quantique du champ etc. .... Néanmoins, on peut apprécier l'ordre de grandeur des corrections nécessaires, grâce à la théorie des perturbations au premier ordre, et on sait qu'elles sont petites.

En fait, si l'ordre de grandeur de ces corrections est  $\varepsilon$ , et que l'on ait

$$S_p(\alpha_H) \gg \varepsilon$$

où  $S_p(\alpha_H)$  est la valeur minimale de  $S_p(\alpha)$ , alors notre modèle est justifié. D'ailleurs si on a :

$$S_p(\alpha_H) \approx \varepsilon$$

On peut toujours ajouter aux énergies calculées les corrections mentionnées. C'est ce que nous avons fait pour les corrections relativistes à l'énergie cinétique (terme en  $\vec{p}^4$  et terme de contact). On peut d'ailleurs remarquer que si on ne tient pas compte des corrections, dans ce cas-là, les fonctions radiales deviennent effectives, au mauvais sens du terme; il faut donc utiliser ce modèle avec précaution.

#### b. Variation avec l'ordre

Depuis le chapitre II, nous avons noté les critères  $C_p$ , avec l'indice p. Insistons sur ce fait : il n'y a pas : un, mais des critères spectroscopiques,

selon que l'on calcule les énergies à l'ordre 0, 1, ..., p. Il n'y a aucune raison pour que ces critères soient équivalents.

Ainsi, supposons que l'on trouve le potentiel optimal à l'ordre 1 pour un spectre donné, soit  $U(\alpha_1, r)$ . On ne peut pas affirmer que les corrections d'ordre 2 calculées avec ce potentiel  $U(\alpha_1, r)$  amélioreront l'accord théorie - expérience. En effet,  $U(\alpha_1, r)$  minimise la somme de tous les effets d'ordre supérieur à 1, mais ces effets peuvent être de signes différents, et cela ne signifie pas que la contribution de chaque effet est petite. Si l'on désire un bon accord à l'ordre 2, il faudra utiliser un critère  $C_2$ , pour obtenir un nouveau potentiel  $U(\alpha_2, r)$ . De plus, si nous imaginons la suite des potentiels optimaux  $U(\alpha_p, r)$ , il n'y a pas de raison pour que cette suite converge. En effet, nous avons vu que  $U(\alpha_\infty, r)$  est arbitraire.

Ce fait constitue, à notre avis, un grave inconvénient, peut-être le plus grave du modèle avec critère spectroscopique. Il signifie en fait que, sauf exception, le caractère prévisionnel est limité à l'ordre pour lequel on a fait les calculs. Quoique cela permette encore la plupart des applications mentionnées plus haut, cela diminue beaucoup la puissance de la théorie des perturbations.

C'est pourquoi nous avons étudié d'autres critères, qui, appliqués à un ordre fixé une fois pour toutes, fourniraient de bons points de départ pour des calculs de perturbations.

## II - Critère variationnel (HFGS)

=====

### 1. Description qualitative

La méthode de Hartree-Fock, malgré son incompatibilité avec l'hypothèse du champ central, donne en général de bons résultats (tout au moins sur les atomes légers), eu égard à son caractère "ab initio" et à sa simplicité. C'est pourquoi nous avons songé à employer le même critère de qualité, c'est-à-dire, la minimisation des énergies totales à l'ordre. Cependant, comme nous étudions des spectres, nous

avons généralisé ce critère à un ensemble de niveaux, en posant :

$$\int_1(\alpha) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N E_j^{\psi}(\alpha)$$

Si la classe d'épreuve se réduit au fondamental, on obtient une variante de la méthode Hartree - Fock analytique où les paramètres variationnels ne sont pas dans les fonctions radiales, mais dans le potentiel. Il est intéressant de noter que L. BRILLOUIN avait suggéré cette méthode dès 1934 (31) mais personne, à notre connaissance, ne l'avait mise en oeuvre.

Examinons les propriétés de ce modèle :

a) Propriétés théoriques

On peut espérer qu'il constitue un bon point de départ pour la théorie des Perturbations, comme H.P. KELLY (14) l'a montré pour la méthode Hartree-Fock. En effet, celle-ci a la propriété de satisfaire le théorème de BRILLOUIN, que nous exposons brièvement, de la même manière que KELLY.

Choisissons un hamiltonien  $H_0$  tel que

$$H_0 = T + V_{HF}$$

où  $V_{HF}$ , potentiel de Hartree-Fock, est défini par ses éléments de matrices sur une base de fonctions monoélectroniques :

$$(i | V_{HF} | j) = (i | -\frac{Z}{r} | j) + \sum_{n=1}^N [(i | v | jn) - (in | v | nj)]$$

les symboles comme  $(in | | jn)$  désignant des produits de 2 fonctions monoélectroniques,  $v$  est l'interaction coulombienne, le deuxième terme de la somme représentant l'échange. Ce potentiel  $V_{HF}$  n'est autre que le champ auto-cohérent.

On voit alors que, par définition

$$\begin{aligned} (\Psi_i | H_1 | \Psi_j) &= (i | -\frac{Z}{r} | j) - (i | V_{HF} | j) + \sum_{n=1}^N [(i | v | jn) - (in | v | nj)] \\ &= 0 \end{aligned}$$

où  $\Psi_i$  et  $\Psi_j$  désignent des déterminants de Slater, ne différant que par les fonctions monoélectroniques  $(i |$  et  $(j |$

C'est pourquoi le théorème de BRILLOUIN s'énonce quelquefois ainsi :

L'effet des excitations monoélectroniques est nul pour des fonctions de Hartree-Fock.

On voit immédiatement l'intérêt de ce potentiel de Hartree-Fock; une partie des corrections du second ordre s'annulent identiquement.

Il n'est pas déraisonnable de penser que notre potentiel optimal suivant ce critère jouisse de propriétés-voisines, c'est-à-dire rendent assez petites ces corrections. En effet, H. P. KELLY montre que pour des niveaux atomiques n'ayant pas la symétrie sphérique  $V_{HF}$  doit être calculé avec une méthode Hartree-Fock non restreinte, qu'il n'a pas employée.

Il a donc fait des calculs approximatifs, modifiant de plus  $V_{HF}$  pour les états excités, et néanmoins trouve des valeurs très petites pour ces éléments de matrices, qui ne sont évidemment plus nuls. Nous pensons donc que notre potentiel se prêterait également assez bien à des calculs d'énergie de corrélation.

#### b) Propriétés pratiques.

D'un point de vue pratique, ce modèle peut être utile aux spectroscopistes. Il permet en effet d'obtenir une idée raisonnable, quoique totalement indépendante de l'expérience, d'un spectre de niveaux d'énergie. En cela, il y a un gain de temps et de précision important par rapport aux calculs de Hartree-Fock habituels, qui nécessitent un calcul complet de l'énergie totale pour chaque niveau excité. Avec le potentiel paramétrique, l'énergie des couches complètes est une constante du spectre, et les différences des énergies ne font intervenir que des intégrales portant sur les couches ouvertes. Ainsi, la structure générale du spectre est préservée.

#### 2 - Distance associée

Nous avons vu (au paragraphe A. II) que l'application du principe variationnel revenait à rechercher la meilleure approximation aux solutions exactes au sens de la distance

$$\rho(\phi, \psi) = |E'(\phi) - E'(\psi)|$$

où

$$E'(\phi) = \frac{(\phi | H | \phi)}{(\phi | \phi)}$$

Or, si l'on prend pour  $\phi$  des solutions normées de  $H_0$ , la valeur de cette fonctionnelle est simplement

$$E'(\phi_{(z)}^{(j)}) = (\phi^{(j)} | H_0(z) + H_1(z) | \phi^{(j)}) = E_j^{(j)}(z) \quad (3.15)$$

(Nous verrons l'importance de cette remarque à propos du critère suivant).

Or, on sait que les distances entre classe d'épreuve peuvent s'exprimer par :

$$\bar{P}_m(\Sigma, \Sigma') = \left( \sum_{j=1}^N \rho(\phi_j, \phi'_j)^m \right)^{\frac{1}{m}}$$

Considérons la valeur  $m = 1$ . Il est évident que la recherche du minimum de

$$\bar{P}_1(\Sigma_N^{(j)}, \Sigma_N^{\infty}) = \sum_{j=1}^N |E'(\phi_{(z)}^{(j)}) - E'(\phi^{\infty})|$$

est équivalente à la minimisation de l'énergie moyenne à l'ordre 1 à cause (3.15)

soit

$$S_j(z) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N E_j^{(j)}(z)$$

Cette distance entre classe d'épreuve n'est pas la même que celle du critère spectroscopique (3.14) et ces deux critères ne sont donc pas équivalents.

### 3. Discussion

Nous avons donc obtenu un critère de qualité pour le potentiel qui devrait donner un bon point de départ pour l'application de la théorie des Perturbations, et permettre d'obtenir a priori des valeurs raisonnables, comme la méthode de Hartree-Fock, de certaines grandeurs atomiques. Remarquons toutefois, que dans le cas où ces grandeurs font intervenir deux configurations différentes, la comparaison de nos résultats, de ceux de Hartree-Fock, et de l'expérience peut nous être défavorable. En effet, le fait que dans cette dernière méthode les couches complètes ne soient pas identiques dans les deux configurations peut changer considérablement les résultats. C'est ce que nous avons observé dans le calcul du déplacement isotopique spécifique, pour lequel J. BAUCHE, sur le spectre du Ni I, employant le programme Hartree-Fock de C. FROESE-FISHER, a obtenu un accord avec l'expérience bien meilleure qu'avec notre programme. Pour reproduire ces résultats, il nous faudrait probablement faire intervenir des interactions avec des configurations où les couches complètes seraient excitées.



### III - Critère accélérateur de convergence (CAC)

#### 1) Description

Le critère précédent (HFGS), inspiré du principe variationnel, pouvait sembler étranger à la théorie des perturbations. Nous avons pensé qu'il serait intéressant de formuler un critère entièrement justifié par cette théorie.

Or, nous avons vu au chapitre II que les séries de perturbations (2.2) convergeaient d'autant plus vite que la perturbation était plus petite. Il était alors naturel de chercher à rendre  $H_1$  le plus petit possible.

Pour définir la grandeur de l'opérateur  $H_1$ , nous avons utilisé sa valeur moyenne quadratique sur une classe d'épreuve, et nous avons associé à ce critère la fonction

$$S_1(\phi) = \left( \sum_{j=1}^N \frac{1}{N} (\Psi_j^{(0)} | H_1 | \Psi_j^{(0)})^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

#### 2) Distance associée

Pour trouver une distance associée à cette fonction  $S_1(\phi)$ , il nous faut faire un petit raisonnement :

Plus  $\langle H_1 \rangle$  est petit, plus l'influence de  $\langle H_0 \rangle$  dans l'énergie totale  $E = \langle H_0 + H_1 \rangle$  est grande. Donc rendre  $\langle H_1 \rangle$  minimum revient à faire de  $e^{(0)}$  la plus grande contribution à la série

$$E^\infty = \sum_{p=0}^{\infty} e^{(p)}$$

ce qui est effectivement l'idée que l'on se fait habituellement d'une forte convergence. On peut alors associer à  $S_1(\phi)$  la distance

$$\bar{p}(\xi_N^{(0)}(\phi), \xi_N^\infty) = \left( \sum_{j=1}^N |E_j^{(0)}(\phi) - E_j^\infty|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.16)$$

Mais, contrairement à ce qui se passait pour le critère variationnel HFGS, on ne peut pas relier cette distance à une optimisation des fonctions d'onde.

En effet, supposons que l'on puisse définir, en termes d'un opérateur  $X$ , une distance, dans l'espace des fonctions d'onde telle que

$$p_x(\phi, \chi) = \left| \frac{(\phi | X | \phi)}{(\phi | \phi)} - \frac{(\chi | X | \chi)}{(\chi | \chi)} \right| = |E^0 - E^\infty|$$

pour obtenir

$$\frac{(\phi | \chi | \phi)}{(\phi | \phi)} = E^0$$

il faut prendre

$$X = H_0 = \sum_{i=1}^{\infty} -\frac{1}{2} \Delta_i + V(r_i)$$

et non pas

$$H = \sum_{i=1}^{\infty} \left( -\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

En effet, comme nous l'avons remarqué plus haut, même avec la plus simple approximation  $\phi^{(0)}$  on a :

$$\frac{(\phi^{(0)} | H | \phi^{(0)})}{(\phi^{(0)} | \phi^{(0)})} = E^{(0)} \neq E^{(e)}$$

mais alors la fonction  $\chi$  telle que

$$\frac{(\chi | H_0 | \chi)}{(\chi | \chi)} = E^{\infty}$$

n'est pas la solution exacte  $\phi^{\infty}$  de l'équation de Schrödinger, qui, elle, est valeur propre de H :

$$\frac{(\phi^{\infty} | H | \phi^{\infty})}{(\phi^{\infty} | \phi^{\infty})} = E^{\infty}$$

La classe d'épreuve qui minimise la distance (3.16) est donc composée de solutions approchées de fonctions  $\chi$ , et non pas de fonctions  $\phi^{\infty}$

Autrement dit, ce critère ne donne pas de bonnes approximations des fonctions solutions de l'équation de Schrödinger, dont l'hamiltonien est H, il donne un opérateur  $H_0$ , dont les valeurs propres seraient les plus proches possibles, des valeurs propres de H, ce qui est très différent.

### 3) Discussion

Anticipant sur le chapitre V nous dirons que les résultats obtenus avec ce critère sont extrêmement différents de ceux obtenus, dans les modèles HFGS et Spectroscopiques, si différents, même, qu'ils sont inutilisables pour la prévision de quelque grandeur que ce soit..

Ceci se comprend à la lumière de l'analyse ci-dessus. On voit en effet, sur les résultats, que l'énergie totale à l'ordre 0 ainsi calculée est très proche de l'énergie totale à l'ordre 1 obtenue par HFGS, vérifiant ainsi l'hypothèse de la distance (3.16)

Remarquons, également, que ce critère est relié beaucoup plus directement aux opérateurs que les deux précédents, qui s'attachent plus aux résultats. Nous justifions ainsi "a posteriori" le choix des distances de classes d'épreuve de fonctions, comme critère du potentiel, et non pas l'examen des propriétés intrinsèques du potentiel.

#### IV. - Critère de Condon et Shortley

##### 1. Description

Ce critère est une variante du précédent, que nous avons imaginé avant de comprendre la raison de ses propriétés inattendues. Nous croyions, en effet, que ses résultats venaient du trop grand poids des couches complètes dans la minimisation de  $\langle H1 \rangle$

C'est pourquoi nous avons eu l'idée d'exclure les couches complètes de la fonction  $S_j(\mathbb{A})$  ci-dessus.

D'une manière plus précise, écrivons

$$E^{(0)} = e_{cc}^0 + e_{c_0}^0$$

$$E^{(1)} = e_{cc}^1 + e_{c_0}^1$$

$e_{cc}^0$  et  $e_{cc}^1$  sont les énergies du système obtenu en supprimant les couches ouvertes, et  $e_{c_0}^0$  et  $e_{c_0}^1$  la différence avec l'énergie totale (qui fait donc intervenir pour  $e^1$  l'interaction couche directe - couche fermée). Nous avons alors posé

$$S'_{(2)} = \left( \sum_{j=1}^N \frac{1}{N} (e_{c_0}^0 - e_{c_0}^1)^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

Pour plus de précision voir chapitre IV, paragraphe V. 5

##### 2 - Distance associée

On peut relier la distance impliquée ici à la précédente (3.16) puisqu'il

ne s'agit que d'une variante du critère C.A.C. . Il faut cependant introduire une translation dans les classes d'épreuve; cette translation revient à donner la valeur zéro à l'énergie des couches complètes. Il est évidemment difficile de relier cela à une norme dans les classes d'épreuve. Cependant, si on se limite au sous-espace  $\mathcal{D}_N$  des déterminants de Slater, cette énergie des couches complètes est parfaitement définie, et on voit que le raisonnement du par. B.I. 2 est encore valide, si la correspondance entre une classe d'épreuve et cette énergie est biunivoque.

Nous pouvons donc associer à ce critère la distance

$$\rho'_T(\xi_N^o, \xi_N^\infty) = \left( \sum_{j=1}^N [(E_j^o + |E_{cc}(j)|) - (E^\infty + |E_{cc}^\infty|)]^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

### 3 - Discussion

Anticipons là encore sur les résultats : ils sont bien meilleurs que les précédents. Cene peut être que l'effet de cette translation. En effet, les couches complètes apportent une contribution à  $E^\circ$  qui peut être mille fois plus grande que celle des couches ouvertes. Dans ces conditions  $E^\circ$  n'a aucune raison de devenir minimale, et il est concevable que le résultat ressemble à celui du critère spectroscopique d'ordre zéro. En effet, pour ce critère là, il y a également une translation dans la définition de la distance associée, et les deux distances seraient identiques si les translations étaient égales. En fait, elles sont très voisines, dans le cas des alcalins, puisque l'énergie des couches ouvertes est beaucoup plus petite que celles des couches fermées.

Cet exemple illustre donc l'importance des translations dans la définition des distances.

### V - Définition d'autres critères

=====

1. Comme tout critère correspond à une définition d'une distance pour les classes d'épreuve, il suffit d'imaginer des distances différentes pour avoir de nouveaux critères. On peut faire cela de plusieurs façons.

a) l'utilisation d'autres fonctionnelles que l'énergie peut servir à définir d'autres distances élémentaires (entre fonctions d'onde).

Par exemple, on pourrait employer le critère de BARTLETT et al. qui revient à trouver le maximum d'une borne supérieure de l'énergie. Ils montrent (29) que la fonction qui a cette propriété rend minimale la fonctionnelle

$$E''(\phi) = \left[ \frac{(\phi | H^2 | \phi) - (\phi | H | \phi)^2}{(\phi | \phi)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Le calcul de cette expression a été étudié par F. COMBET-FARNOUX (32)

On a alors  $E''(\phi) < E''(\phi^0) \quad \forall \phi \neq \phi^0 \in \mathcal{L}^2_{(3N)}$

et on peut encore définir une distance

$$\rho(\phi, \psi) = |E''(\phi) - E''(\psi)|$$

ce qui permettrait des calculs a priori comme le critère HFGS. Toute fonctionnelle rendue extrémale par une solution exacte pourrait être employée de la même façon.

b) remarquons que si on a deux distances  $\rho_1$  et  $\rho_2$  dans le même espace

$\rho'(x, y) = \alpha \rho_1(x, y) + \beta \rho_2(x, y) \quad \alpha > 0 \text{ et } \beta > 0$   
est une distance également.

On peut donc employer la remarque du par. A. II 3 pour modifier le critère spectroscopique : soit un opérateur A dont on connaît les valeurs moyennes expérimentales pour une classe d'épreuve. On peut définir

$$\rho_A(\phi, \psi) = \left| \frac{(\phi | A | \phi)}{(\phi | \phi)} - \frac{(\psi | A | \psi)}{(\psi | \psi)} \right|$$

et en faire une distance entre classes d'épreuve.

$$\bar{\rho}_A(\Sigma_N^{(P)}, \Sigma_N^{\infty}) = \left( \sum_{j=1}^N \rho_A(\phi_j^{(P)}, \phi_j^{\infty})^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

on peut alors remplacer la distance du critère spectroscopique  $\bar{\rho}_S$  par

$$\bar{\rho}' = \alpha \bar{\rho}_S + \beta \bar{\rho}_A$$

Les observables que l'on pourrait employer correspondent aux constantes de structure hyperfine, aux facteurs de Landé, aux probabilités de transitions, etc.

c) il est encore possible de conserver les mêmes distances élémentaires, mais de changer la définition des distances des classes d'épreuves. Nous avons vu en effet que :

$$\bar{\rho}_m(\xi_N^{(p)}, \xi_N^{(\infty)}) = \left( \sum_{j=1}^N |E_j^{(p)} - E_j^{\infty}|^m \right)^{\frac{1}{m}}$$

À chaque valeur de  $m$  correspond une distance différente. Cependant, il semble que cela ne fasse que changer le poids de chaque différence  $|E_j^{(p)} - E_j^{\infty}|$  selon sa grandeur, et cela ne nous paraît pas très fécond.

2. l'analyse du critère CAC montre que les distances en termes d'énergies (classes d'épreuve  $\xi_N^{(p)}$ ) ne sont pas toujours équivalentes à des distances concernant les fonctions d'onde (classes d'épreuves  $\mathcal{F}_N^{(p)}$ ). Il faut évidemment tenir compte de ce fait dans l'étude de nouveaux critères, et nous pensons que les meilleurs seront ceux que l'on pourra rattacher à une distance entre les fonctions d'onde.

3. la définition, et l'étude, de critères nouveaux sont rendus possibles par le fait que le potentiel introduit par la théorie est paramétrique, puisqu'on pourra chercher le jeu de paramètres  $(\underline{\alpha}_M)$  qui rendra minimale une fonction  $S(\underline{\alpha})$  quelconque. La méthode du potentiel paramétrique que nous proposons n'est donc pas, à proprement parler un modèle atomique, mais un banc d'essai pour de tels modèles, chacun construit sur un critère de qualité, c'est-à-dire, sur une définition d'une distance entre classes d'épreuve.

## VI - Conclusion

=====

### 1. Résumé

Nous avons dans ce chapitre montré que, d'une manière générale, à chaque critère de qualité pour les fonctions d'onde correspond une définition de la distance dans l'espace de ces fonctions. Nous avons généralisé ces critères aux potentiels, en introduisant des distances entre classes d'épreuve, qui sont des ensembles de solutions obtenues avec ces potentiels.

En décrivant les applications de ces critères nous avons vu que les résultats obtenus étaient très différents, et nous pensons qu'en fait il s'agit de modèles différents.

Voici les principales caractéristiques de ces modèles.

1. Le modèle à critère spectroscopique est fondé sur la minimisation de l'écart quadratique moyen entre théorie et expérience, à une constante près. Il permet d'étendre la méthode paramétrique classique à tous les problèmes où la connaissance des fonctions radiales, ou des hauteurs de configurations sont nécessaires. Mais nous pensons que son caractère prévisionnel est limité à l'ordre des perturbations pour lequel le potentiel a été optimisé.
2. Le modèle à critère Hartree-Fock généralisé aux facteurs (HFGS) qui permet des calculs à priori, nous semble un bon point de départ pour l'étude des perturbations.
3. Le critère accélérateur de convergence (CAC) débouche sur un modèle où l'opérateur perturbation  $H_1$ , joue un rôle négligeable; nous montrons qu'il ne donne pas de bonnes approximations de fonctions d'onde.
4. Le modèle de Condon et Shortley, variante du précédent qui ne fait pas intervenir les couches complètes, nous semble réservé aux alcalins.

Nous avons montré qu'il est possible de définir de nouveaux critères, soit pour des calculs à priori en utilisant des fonctionnelles rendues extrémales par les solutions exactes, soit pour les calculs spectroscopiques, en utilisant la comparaison avec les valeurs expérimentales de n'importe quel observable.

## 2. Discussion

L'introduction du potentiel paramétrique a donc permis d'obtenir des potentiels optimaux suivant différents critères, et de comparer les propriétés de modèles construits sur ces critères.

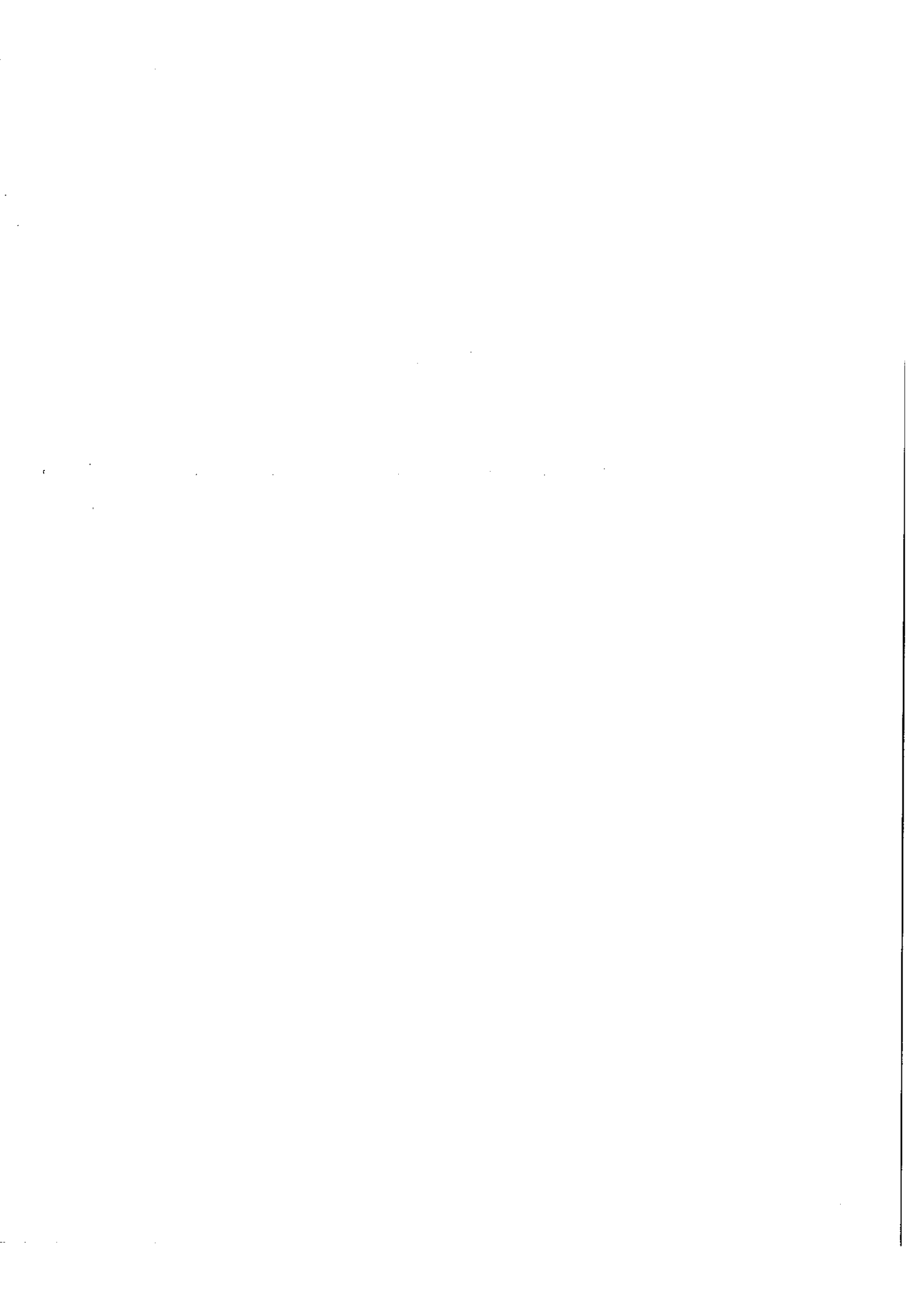
L'analyse du critère CAC jette une lumière nouvelle sur la signification de la théorie des perturbations et de l'hypothèse du champ central : il ne faut pas en effet que la perturbation soit la plus petite possible, car on ne peut pas alors obtenir de bonnes fonctions d'onde.

Ceci justifie notre définition des critères de qualité pour les potentiels, à partir des résultats, et non pas à partir des propriétés intrinsèques de  $V(r_i)$ .



DEUXIEME            PARTIE  
=====

Dans cette partie, qui constitue le chapitre IV, nous décrivons les méthodes numériques nécessaires au calcul des potentiels optimaux.



## CHAPITRE IV

### Méthodes numériques et Programmes

Avec ce chapitre, nous quittons les considérations générales sur la méthode du potentiel paramétrique, pour aborder l'examen des moyens nécessaires à sa mise en oeuvre. Nous rappellerons d'abord le schéma de calcul exposé brièvement au chapitre III, puis nous considérerons les différents problèmes dans l'ordre où ils surgissent dans ce schéma : choix des formules analytiques pour  $U(\alpha, r)$ , calcul des fonctions radiales, calcul des intégrales, calcul des énergies et de la fonction  $S(\alpha)$ , méthodes de recherche du minimum de  $S(\alpha)$ . Enfin nous décrivons les performances du programme actuel et les améliorations possibles.

#### I - Algorithme général -

Le problème que nous avons à résoudre est de mener à bien la suite de calculs exposée au chapitre III, et que nous reproduisons ici pour plus de clarté.

I - Choix de  $S_p(\alpha)$ , de la formule  $U(\alpha, r)$ , et estimation d'un jeu initial ( $\alpha^0$ )

II - Calcul itératif dont le k-ième cycle est :

- 1 - Calcul numérique de  $U(\alpha^k, r)$
- 2 - Résolution des équations radiales aux valeurs propres numériquement
- 3 - Calcul des intégrales nécessaires (Intégrales de Slater etc..)
- 4 - Calcul de  $S_p(\alpha^k)$
- 5 - Comparaison avec les valeurs précédentes . Si on a atteint le minimum, aller en III.
- 6 - Estimation de  $\Delta\alpha^k$  tel que  $S_p(\alpha^k + \Delta\alpha^k) < S_p(\alpha^k)$
- 7 - Faire  $\alpha^{k+1} = \alpha^k + \Delta\alpha^k$

### III - Utilisation du potentiel trouvé

Rappelons que si la résolution des équations radiales se fait numériquement, c'est parce qu'on ne connaît pas les solutions exactes de  $H_0$ , et que si la minimisation de  $S(\alpha)$  est itérative, c'est parce qu'il est impossible d'exprimer  $S(\alpha)$  de manière analytique.

Pour réaliser cet objectif, nous avons conçu et mis au point quatre programmes successifs, de complexité croissante, donc chacun a servi de banc d'essai pour les méthodes nécessitées par chaque étape de l'algorithme général. Voici ces programmes :

- 1 - MAPPO, où nous avons mis au point une méthode de calcul des fonctions radiales -
- 2 - MAPP 1, qui était conçu pour le critère spectroscopique à l'ordre zéro, et n'était applicable qu'aux alcalins. C'est grâce à ce programme que nous avons obtenu les premiers résultats intéressants. Il nous a permis de constater que la méthode des moindres carrés n'était pas adaptée à notre problème.
- 3 - ORDRE 1, qui calcule les énergies à l'ordre 1 en couplage pur. C'est dans ce programme que nous avons utilisé le procédé SIMPLEX pour réaliser l'étape n° 6 de l'algorithme, et que nous décrirons en détail. Grâce à cela, nous avons pu très facilement étudier les quatre critères énumérés au chapitre III. C'est à ce stade également que nous avons introduit les corrections relativistes à l'énergie cinétique. Ce programme peut traiter n'importe quel spectre..
- 4 - MAPPAC, le dernier en date, contient donc des parties des trois autres. C'est le seul utilisé actuellement ; en effet, en plus des possibilités de ORDRE 1, il permet de traiter le couplage intermédiaire et le mélange de configurations, et également d'évaluer de nombreuses sortes d'intégrales utiles en Spectroscopie atomique.

Nous n'allons pas décrire ces programmes en détails, ce qui serait de peu d'intérêt. Mais nous allons examiner certains points importants de l'algorithme général, et décrire les problèmes posés et les méthodes choisies. Nous ne parlerons pas du choix de  $S(\alpha)$  qui a été examiné au chapitre III, ni des étapes 5 et 7, qui bien que logiquement nécessaires à la compréhension de l'algorithme, sont triviales.

## II - Choix de la représentation analytique de $U(\alpha, r)$

### 1 - Position du problème -

Le choix d'une formule pour décrire le potentiel introduit par la théorie des perturbations est une tâche délicate. En effet, en toute rigueur, il ne s'agit pas d'approximer une fonction connue, mais de deviner quelle sera la forme des potentiels optimaux selon les critères choisis (chap. III). On pouvait donc craindre qu'une formule choisie au hasard donne de mauvais résultats, ou soit adaptée à certains cas seulement. D'autre part, il était difficile de consacrer un temps considérable à l'essai d'un grand nombre de formules pour de nombreux atomes. C'est pourquoi, bien que ce ne soit peut-être pas la meilleure solution, nous avons cherché dans la littérature des approximations analytiques de potentiels calculés par les méthodes de Thomas - Fermi et de Hartree - Fock, pensant que ce serait un point de départ raisonnable. Nous en avons déduit deux formules, l'une simple et l'autre "complète" que nous exposons tour à tour.

### 2 - Revue des formules existantes. -

L'idée de représenter la fonction  $V(r)$  par une formule analytique est déjà ancienne : CONDON et SHORTLEY citent un travail de PROKOFJEV datant de 1928 (33); celui-ci posait :

$$V(r) = \frac{U(r)}{2}$$

et il décrivait  $U(r)$  par plusieurs arcs de paraboles, dont il choisissait

les coefficients et les points de raccordement. PROKOFJEW était un précurseur de notre méthode, car il a effectivement cherché les valeurs de ses paramètres qui expliquaient le spectre du Sodium.

Plus récemment, de nombreuses tentatives de descriptions analytiques de potentiels atomiques ont été faites, mais dans un esprit très différent : il s'agissait, non pas de faire varier les paramètres pour optimiser un potentiel, mais de décrire analytiquement un potentiel obtenu point par point dans le cadre d'une méthode classique : l'approche de Thomas-Fermi ou de Hartree-Fock.

Ces tentatives peuvent se classer en deux groupes:

a - Corrections analytiques au potentiel de Thomas-Fermi

VILLARS (34), puis BRUDNER et BOROWITZ (35) ajoutent au potentiel de Thomas-Fermi obtenu point par point des corrections pour tenir compte de l'échange, de la polarisation du coeur, et de la "pénétration". Ils emploient les formules suivantes :

$$U(r) = U_0(r) \left[ \left(1 + \beta r e^{-\left(\frac{r}{r_0}\right)^\alpha}\right) + \frac{\alpha}{r^4} \left(1 - e^{-\left(\frac{r}{r_0}\right)^\alpha}\right) \right]$$

$\beta, r_0, \alpha, n$  sont choisis d'après des considérations "à priori".

b - Description complète d'un potentiel

1 - R. LATTER (36) a employé l'expression :

$$V(r) = \begin{cases} Z \frac{\phi(r)}{r} + A \sqrt{\frac{\phi(r)}{r}} & \text{si } V(r) > \frac{1}{r} \\ \frac{1}{r} & \text{si } V(r) \leq \frac{1}{r} \end{cases}$$

ou

$$A = \frac{3\sqrt{2}}{4\pi} \sqrt{\frac{Z}{a_0}}$$

et  $\phi(r) = (1 + a_1 r^{\frac{1}{2}} + a_2 r + a_3 r^{\frac{3}{2}} + a_4 r^2 + a_5 r^{\frac{5}{2}} + a_6 r^3)^{-1}$

le premier terme est adapté pour reproduire le potentiel de Thomas-Fermi, le deuxième terme est une correction d'échange s'inspirant de l'approximation de Slater.

2 - De nombreux auteurs ont employé des fonctions exponentielles, dites "de Yukawa" du genre :

$$U(r) = \frac{Z}{r} \left( \sum_{i=1}^n \gamma_i e^{-\lambda_i r} \right)$$

(BYATT (37) ; STRAND et BONHAM (38)), pour reproduire des potentiels de l'approximation Hartree-Fock-Slater.

STRAND et TIETZ (39) notamment, ont employé systématiquement :

$$U(r) = \frac{Z}{r} \left( \sum_{i=1}^2 \gamma_i^a e^{-\lambda_i^a r} + r \sum_{i=1}^M \gamma_i^b e^{-\lambda_i^b r} \right)$$

ou M est le nombre de couches complètes, et ils donnent des valeurs des paramètres jusqu'à Z = 36.

### 3 - Formule simple -

#### a) raison du choix

Nous avons pensé que, pour notre problème, cette dernière catégorie était la plus adéquate. Elle donne en effet des formules simples, qui permettent aisément l'évaluation de  $\frac{\partial U}{\partial r}$  nécessaire pour le calcul de l'interaction spin-orbite ; dans l'optique de la méthode des moindres carrés que nous avons utilisé au début (cf. par. VI) cette formule avait également l'avantage de donner facilement  $\frac{\partial U(\alpha_k, r)}{\partial \alpha_k}$ , dérivée du potentiel par rapport aux paramètres.

#### b) adaptation

Cependant, nous ne pouvions pas utiliser ces formules telles quelles. Elles représentent en effet le potentiel atomique pour une charge extérieure à l'atome (électron, pour problème de diffusion, ou autre atome, pour calcul de molécules). Or, ce qu'il nous faut, c'est le champ dans lequel se déplace un des électrons de l'atome. Lorsque cet électron va à l'infini, la charge totale agissant sur lui est la charge du noyau et des (N-1) électrons restants.

Si nous convenons de représenter le potentiel (ou, pour être plus précis, l'énergie potentielle) par :

$$V(r) = -e^2 \cdot \frac{Z_{eff}(r)}{r}$$

(où  $-e$  est la charge de l'électron, qui vaut -1 en unités atomiques), il faut alors que

$$Z_{eff}(\infty) = Z - (N - 1)$$

ou N est le nombre d'électrons. Remarquons que Z-N est le degré

d'ionisation de l'atome considéré et  $Z-N+1$  est le numéro conventionnel du spectre pour les spectroscopistes : 1 pour l'atome neutre, 2 pour l'atome ionisé une fois etc ... Si nous appelons  $I$  ce numéro, il vient :

$$Z_{eff}(\infty) = I$$

D'autre part, on sait que les autres électrons ne font pas écran à la charge nucléaire tout près de l'origine, nous aurons donc :

$$Z_{eff}(0) = Z$$

Nous pouvons alors écrire notre formule simple ainsi :

$$U(\alpha, r) = - \frac{(Z-I) e^{-\alpha r} + I}{r} \quad (4.1)$$

(formule à un paramètre). Nous avons également essayé une formule simple à trois paramètres :

$$U(\alpha, r) = - \frac{(Z-I) e^{-\alpha_1 r} + \alpha_2 r e^{-\alpha_3 r} + I}{r} \quad (4.2)$$

#### c) discussion -

Nous avons fait de nombreux calculs avec ces formules pour le critère Spectroscopique à l'ordre zéro, sur les spectres des alcalins. Les résultats sont bons (cf. Chap. V) pour les alcalins légers, mais cette formule est nettement trop grossière pour les atomes lourds. De plus avec le critère HFCS, on obtient des valeurs de l'énergie totale sensiblement plus haute que les résultats de Hartree-Fock. Enfin, les paramètres  $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$  n'ont pas de signification physique, ce qui rend difficile l'estimation du jeu initial  $(\alpha^0)$  (voir algorithme général).

C'est pourquoi nous avons cherché une formule plus fine.

#### 4 - Formule complète -

##### a) Potentiel et répartition de charge. -

Pour donner une signification "physique" aux paramètres, nous avons tenté d'employer une formule, décrivant le potentiel d'une répartition de charge raisonnable des couches complètes.

On peut, en effet, calculer ainsi la répartition de charge donnant le



le potentiel ( 4. 1 ) :

écrivons

$$U(r) = - \frac{(Z-I)e^{-\alpha r}}{r} + I = \frac{Z - Z(1 - e^{-\alpha r}) + I(1 - e^{-\alpha r})}{r} \quad (4.3)$$

L'équation de Poisson :

$$\Delta U(r) = -4\pi \rho(r)$$

peut, en employant la densité radiale de charge

$$D(r) = \frac{\rho(r)}{4\pi r^2}$$

s'écrire

$$\frac{1}{r} \frac{d^2(r \cdot U(r))}{dr^2} = - \frac{D(r)}{r^2}$$

appliquant cela à (4.3) on obtient :

$$D(r) = Z \delta(r) - \alpha^2 r (Z-I) e^{-\alpha r}$$

Le premier terme représente correctement le noyau, mais la structure en couches des électrons n'est pas du tout apparente dans le deuxième terme. De plus, on sait que les fonctions radiales se comportent à l'origine comme :

$$R_{nl}(r) = A_0 r^{l+1}$$

ce qui devrait donner pour le deuxième terme une expression en  $r^k e^{-\alpha r}$  avec  $k \geq 2$  et non  $r e^{-\alpha r}$

Nous avons alors cherché à représenter les densités radiales de charges par une expression simple, dont on pourrait déduire une formule pour les potentiels. Nous montrons en appendice (B), qu'une densité de charge électronique normalisée :

$$D(r) = - \frac{(\alpha)^{2l+3}}{(2l+2)!} (r^{l+1} e^{-\frac{\alpha}{2} r})^2$$

correspondant à l'approximation de Slater des fonctions radiales sans noeuds, produit un potentiel électrostatique :

$$\begin{aligned} \psi_l(\alpha, r) &= \frac{1}{r} \left[ 1 - e^{-\alpha r} \left( \sum_{j=0}^{2l+1} \left(1 - \frac{j}{2l+2}\right) \frac{(\alpha r)^j}{j!} \right) \right] \\ &= \frac{1 - \psi_l(\alpha, r)}{r} \end{aligned}$$

Introduisant alors le potentiel produit par des couches complètes et le noyau, on décrit l'énergie potentielle d'un électron en présence de ces charges par :

$$U(\underline{\alpha}, r) = - \frac{\sum_{k=1}^M q_k g_{L_k}(\alpha_k, r) + \sum_{k=1}^{M'} q_{k'} f_{e_k}(\alpha_{k'})}{r} + 1 \quad (4.4)$$

Les fonctions  $g_{L_k}(\alpha_k, r)$  décrivent l'effet de la k-ième couche complète de nombre quantique orbitale maximum  $L_k$ . Les  $q_k$  et  $q_{k'}$  sont des nombres d'électrons effectifs sur chaque couche ou sous-couche.

#### b) discussion -

Cette formule est plus complexe que la précédente, et elle fait intervenir plus de paramètres. Mais ceci est compensé par ses avantages, qui sont :

- interprétation physique des paramètres, permettant leur estimation et extrapolation. -
- très bons résultats pour les calculs HFGS, indiquant que l'approximation choisie pour la répartition de charge était suffisante. En effet, si nous avons exactement le même résultat que la méthode Hartree-Fock, le potentiel serait autocohérent.

Nous avons ainsi résolu le problème du choix de la représentation analytique de  $U(\underline{\alpha}, r)$  et de son calcul point par point.

### III - le calcul des fonctions radiales

#### 1 - Position du problème

Nous avons vu (chap. II Par. I) que les équations donnant les fonctions radiales :

$$\left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + V(r) \right) R_{n\ell}(r) = \epsilon_{n\ell} R_{n\ell}(r) \quad (4.5)$$

ne pouvaient se résoudre que numériquement.

Il y a deux méthodes pour ce faire, que l'on utilise également dans

les calculs de Hartree-Fock.

- a) Méthode analytique : Elle consiste à développer  $R_{nl}(r)$  sur une base de fonctions analytiques, et à optimiser les coefficients. Cette méthode est très longue pour les atomes lourds, car il y a alors un grand nombre de coefficients à faire varier. Or, la rapidité est une de nos préoccupations principales, comme nous le verrons par la suite, car nous devons résoudre ces équations de nombreuses fois, avec des  $U(\underline{\alpha}, r)$  différents.
- b) Méthode numérique : On représente alors  $R_{nl}(r)$ , point par point, et on utilise les méthodes de l'analyse numérique pour la résolution approchée des équations (4.5). Cette méthode, appliquée par C. FROESE-FISHER (40), est très rapide, et c'est celle-ci que nous avons adoptée.

Nous allons exposer maintenant la méthode de FROESE, puis ses inconvénients pour notre problème, et enfin les modifications que nous avons apportées.

## 2 - Méthode de FROESE

- a) Choix des abscisses : On sait que les fonctions radiales ont des "bosses" près de l'origine, et qu'elles s'étendent fort loin pour les électrons faiblement liés. C'est pourquoi, pour représenter correctement toutes les régions, C. FROESE a choisi les abscisses en progression géométrique :

$$r_n = r_0 \times e^{nh} \quad n = 1 \text{ à } \dots N(4.6)$$

$e^h$  est la raison de cette progression.

Ceci revient, en fait, à faire un changement de variable

et :  $x = \log_e r$

$$x_n = x_0 + nh \quad (4.6 \text{ bis})$$

h est alors le pas.

b) Etude de l'équation -

Réécrivons l'équation (4.5) sous une forme plus pratique. Pour cela suivant la convention de HARTREE, nous changerons les unités d'énergie en posant :

$$E_{n\ell} = -\frac{1}{2} E_{n\ell}$$

$E_{n\ell}$  est maintenant en rydbergs, et positive pour les électrons liés. De plus, nous poserons :

$$U(r) = -r \cdot V(r)$$

de telle sorte que :

$$U(0) = Z \text{ et } U(\infty) = I \text{ (cf par. II)} \quad (4.7)$$

on a alors :

$$\frac{d^2 R_{n\ell}}{dr^2} + \left[ \frac{2U(r)}{r} - E_{n\ell} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R_{n\ell} = 0 \quad (4.8)$$

On a alors trois zones intéressantes :

- 1) au voisinage de l'origine,  $U(r) = Z$ , et en développant on obtient :

$$\left[ R_{n\ell}(r) \right]_{r \rightarrow 0} = A_0 r^{\ell+1} \left( 1 - \frac{Zr}{\ell+1} + \dots \right)$$

- 2) dans la zone intermédiaire, on a

$$f(r) = \left[ \frac{2U(r)}{r} - E_{n\ell} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] > 0 \quad (4.9)$$

et la fonction a un comportement oscillant.

- 3) dans la zone "lointaine"  $f(r)$  change de signe.  $R_{n\ell}$  a donc un point d'inflexion,  $r_i$ , tel que :

$$f(r_i) = 0$$

après ce point d'inflexion, la fonction a un comportement exponentiel, et, à l'infini :

$$\left[ R_{n\ell}(r) \right]_{r \rightarrow \infty} = A_1 e^{-\sqrt{E_{n\ell}} r}$$

Lorsque l'on utilise la description point par point (4.6), on peut utiliser la variable  $x$ . On a intérêt alors à étudier la fonction

$$P_{n\ell}(x) = \frac{R_{n\ell}(r)}{\sqrt{r}}$$

Cette définition supprime la dérivée du premier ordre qui apparaît du fait du changement de variable. On a alors l'équation :

$$\frac{d^2 P}{d x^2} + [2 r. U(r) - r^2 E_{n\ell} - (\ell + \frac{1}{2})^2] P = 0 \quad (4.9)$$

qui a les mêmes propriétés que l'équation précédente.

Si on connaissait la valeur propre  $E_{n\ell}$ , on aurait à résoudre une simple équation différentielle avec les deux conditions aux limites :

$$R_{n\ell}(0) = R_{n\ell}(\infty) = 0$$

En fait, on ne la connaît pas à l'avance et il faut la trouver également. Or, si on met dans cette équation (4.8) une valeur quelconque  $E$ , et si l'on résoud l'équation différentielle ainsi obtenue, la solution ne sera pas fonction propre, et elle ne pourra pas satisfaire les conditions aux limites. Cet argument classique est utilisé dans la résolution de l'équation (4.8) pour l'Hydrogène. Si on fixe

$$R_{n\ell}(0) = 0$$

on aura alors

$$R_{n\ell}(\infty) = \pm \infty$$

Il s'agit donc de résoudre l'équation (4.8) avec plusieurs estimations de  $E_{n\ell}$ , jusqu'à ce que les conditions aux limites soient satisfaites.

### c) Procédé itératif de FROESE -

FROESE emploie une variante d'un procédé dû à HARTREE : on coupe le domaine de la fonction  $R_{n\ell}$  (ou  $P$ ) en deux parties, avec un point de raccordement  $r_c$ . On intègre l'équation "en sortant", de l'origine à  $r_c$ , puis "en rentrant", de l'infini à  $r_c$ . Si on a fixé

$$R(0) = 0 = R(\infty)$$

La fonction obtenue pour une valeur arbitraire de l'estimation  $E$  n'étant pas fonction propre, sa dérivée ne sera pas continue au point de raccordement. De la différence des dérivées "entrante" et "sortante" en  $r_c$ , on déduit une correction à l'estimation initiale.

Pour sa part, C. FROESE a décrit un algorithme qui permet de se fixer une abscisse maximale  $r_m$  telle que

$$R_{nl}(r_m) < \tau$$

où  $\tau$  est choisi à l'avance (par exemple  $10^{-7}$ ), ce qui évite d'aller "à l'infini".

On obtient alors le schéma de calcul itératif décrit ci-dessous.

$\delta$ , test de convergence, est également donné à l'avance (par exemple  $10^{-6}$  Rydbergs).  $N_d$ , nombre maximum d'essai est également fixé à l'avance

- 1 - estimation initiale  $E^0$
- 2 - intégration "sortante" de 0 à  $r_c$
- 3 - intégration "entrante" de  $r_m$  à  $r_c$
- 4 - calcul du défaut de continuité, de la dérivée et estimation de la correction  $\Delta E^m$
- 5 - si  $|\Delta E^m| < \delta$  aller en 8
- 6 - si  $m > N_d$ , le processus est déclaré divergent. Arrêt du calcul.
- 7 -  $E^{m+1} = E^m + \Delta E^m$  - aller en 2
- 8 - fin de calcul  $E_{nl} = E^m$

d) divergences -

La boucle ci-dessus, n'est effectuée qu'un certain nombre de fois  $N_d$  au maximum (par exemple  $N_d = 15$ ). Si on n'a pas obtenu la convergence avant les  $N_d$  cycles, on déclare le processus divergent. C'est le cas en général quand les  $\Delta E^m$  successifs sont pratiquement égaux en valeur absolue, mais de signes contraires. Alors, les erreurs dues à la précision de la machine ne sont plus négligeables pour le calcul des  $\Delta E^m$ , et il se pourrait qu'on ne sorte plus de la boucle. Cette limitation est donc nécessaire.

e) Méthode numérique

La méthode utilisée pour l'intégration "sortante" est la méthode de Numérov, que nous décrivons dans l'appendice C. Pour l'intégration "entrante", FROESE a mis au point un algorithme "de queue", également décrit en appendice. Pour le point de raccordement  $r_c$ , FROESE choisit un point où la fonction est "grande", qui correspond au rayon moyen hydrogénoïde :

$$r_c = \frac{3n^2 - \ell(\ell+1)}{2Z}$$

f) Précision

C. FROESE a contrôlé la précision de ce procédé itératif en calculant ainsi les fonctions de l'Hydrogène, et en comparant aux solutions exactes. Les erreurs sont de l'ordre de  $10^{-6}$  Rydbergs pour les énergies, et de  $10^{-4}$  pour les fonctions d'onde.

3 - Inconvénients de cette méthode

a) divergence

D'après notre expérience du calcul Hartree-Fock, la méthode ci-dessus est très sensible au choix de l'estimation initiale  $E^0$ , surtout pour les électrons externes. Ainsi, pour les électrons 6p du Baryum, une différence de 5 % entre l'estimation et la valeur exacte cause la divergence. Il arrive également que ce soit les équations pour les fonctions sans noeuds (1s, 2p, 3d, 4f) qui divergent. Dans les deux cas, tout le calcul (c'est-à-dire l'algorithme principal) s'arrête. Pour les calculs Hartree-Fock, on peut recommencer avec de meilleures estimations de départ des valeurs propres  $E_{n\ell}$  et des fonctions  $R_{n\ell}$ . Dans la méthode du potentiel paramétrique, on ne connaît pas la forme du potentiel optimal, ni, à fortiori, les  $E_{n\ell}$  associées. Il nous a donc fallu s'affranchir de cette trop grande dépendance de  $E^0$ .

$h = 0,0625$   
 $\delta = 10^{-5}$

$\Delta$  converge vers  $6p$   
 $\circ$  converge vers  $5p$

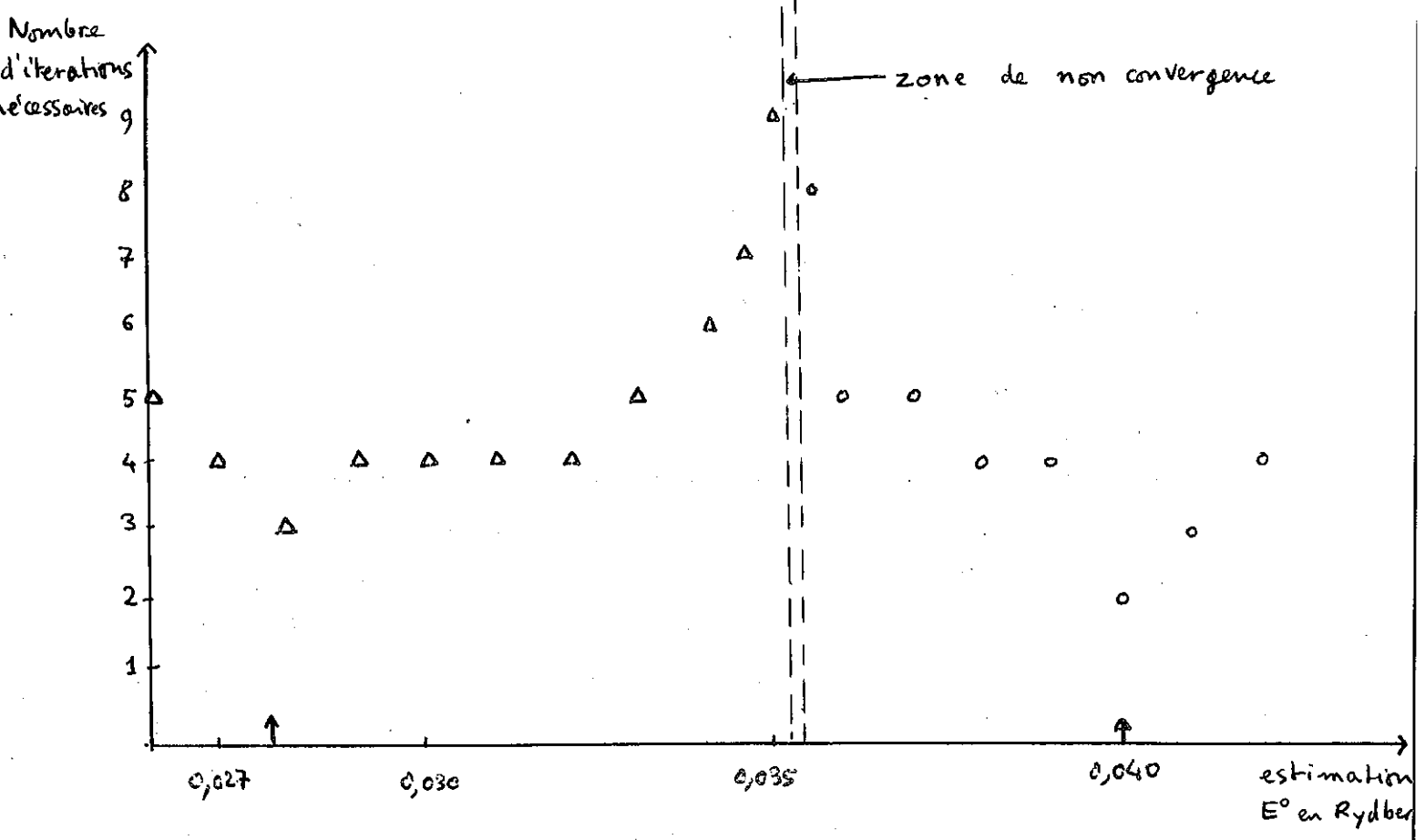


Figure 4.1



b) Convergence vers un mauvais résultat

Il arrive fréquemment, avec ce programme, que désirant une fonction  $R_{nl}$  (n et l fixés), on obtienne une fonction  $R_{n'l}$ . Par exemple, cherchant une fonction 6p, on obtient une fonction 7 p. On s'aperçoit de ce fait en comptant le nombre de noeuds. On peut, en effet, montrer que le nombre de noeuds des solutions de (4.8) est indépendant de la forme du potentiel (sous certaines conditions). (41) p 795, et est égal à

$$N_n = n-1-l$$

(où n et l sont les nombres quantiques habituels.)

Là encore, dans la méthode Hartree-Fock, on peut recommencer le calcul en affinant l'estimation  $E^0$ , mais ce phénomène est très grave pour nous, puisque chaque potentiel est jugé sur ses résultats, qui seraient faux dans ce cas.

c) Essais systématiques

Pour apprécier l'importance de ces deux effets, nous avons faits des calculs systématiques de fonctions hydrogénoïdes, avec différentes estimations initiales  $E_0$ . Les résultats sont reportés sur la figure (4.1). Il s'agit d'un électron 6p. Les flèches désignent les solutions exactes ( $E_{n\ell} = \frac{1}{n^2}$ )

4 - Modifications

a) Compte des noeuds

Nous avons vu que la fonction  $R_{n\ell}$  possède un point d'inflexion, au delà duquel il n'y a plus de noeud. Nous avons alors pris comme point de raccordement, le point d'inflexion lui même, que l'on détermine par l'abscisse qui rend nulle la fonction  $f(r)$  (4.9). Comme nous voulons nous affranchir du choix de  $E^0$ , nous avons prévu

deux cas :

$$1 - r_i \leq r_0$$

( $r_0$  est le premier point de définition (f. 4.6). Ceci signifie que le point d'inflexion est trop près de l'origine, c'est-à-dire que l'estimation  $E^0$  est beaucoup trop grande. Nous multiplions alors  $E^0$  par  $2/3$ , et nous cherchons le nouveau point d'inflexion. la valeur  $2/3$  a été choisie pour éviter les boucles sans fin qui avaient tendances à se former (voir page suivante).

$$2 - r_i > r_0$$

Le point d'inflexion étant dans une zone correcte, on effectue l'intégration "sortante" et on compte les noeuds de la fonction obtenue. Si le nombre trouvé correspond à un nombre quantique

$$n' \neq n$$

Nous faisons la correction

$$E^{m'} = E^m \times \left(\frac{n'}{n}\right)^2$$

Ceci donne un bon ordre de grandeur, même si l'estimation est beaucoup trop petite.

Avec ces deux procédés, l'estimation initiale n'a plus aucune importance, et nous avons vérifié que des valeurs initiales de  $10^{+6} \times E_{n\ell}$  ou  $10^{-6} \times E_{n\ell}$  donnaient des résultats corrects.

#### b) Divergence

Le procédé de révision ci-dessus n'empêche pas la divergence. Or, on voit, sur la figure (4.1) que la zone d'estimation causant cette divergence est très étroite. Pour en sortir, nous multiplions l'estimation qui a donné le bon nombre de noeuds par

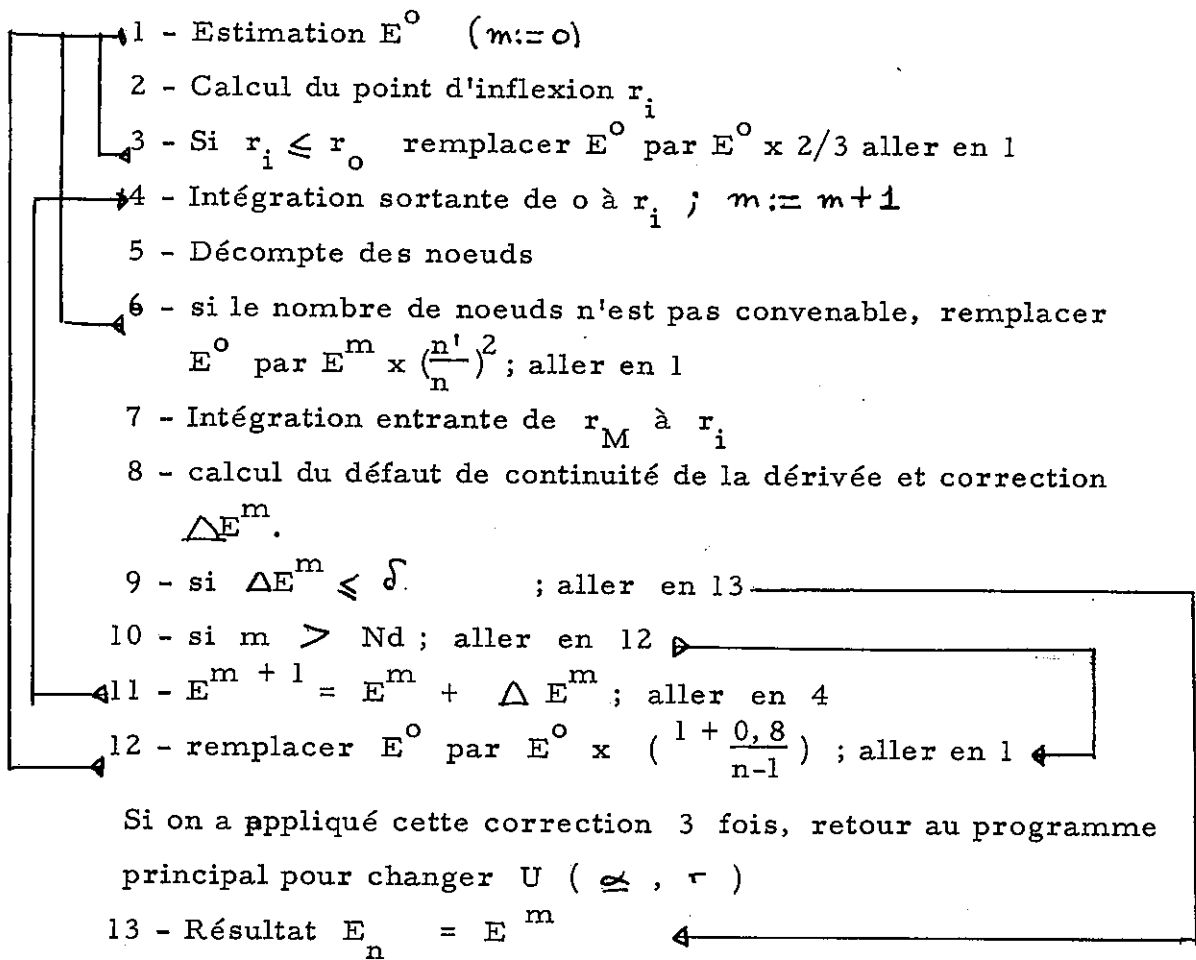
$$X = 1 + \frac{0,8}{n-1}$$

Les cas, rarissimes, ou ceci ne suffit pas, après plusieurs tentatives, sont exclusivement des fonctions sans noeuds (surtout 3d et 4f), et pour des valeurs des paramètres du potentiel qui sont loin de l'optimum. Alors, au lieu d'arrêter l'algorithme général, nous changeons légèrement les valeurs de ces paramètres.

Cela n'a pas d'importance, puisque les énergies ne sont alors que des résultats intermédiaires.

### C) Schéma modifié

En résumé, nous avons substitué à l'algorithme de FROESE le schéma suivant :



Si on a appliqué cette correction 3 fois, retour au programme principal pour changer  $U(\alpha, \tau)$

13 - Résultat  $E_n = E^m$

Passer à la fonction radiale suivante.

Ce schéma est évidemment beaucoup plus compliqué, mais grace à lui, nous pouvons obtenir les fonctions radiales pour n'importe quel potentiel, pour toutes valeurs de  $n$  et de  $l$ , de manière indépendante des estimations de départ. Nous avons ainsi franchi une étape essentielle de l'algorithme principal puisque ces fonctions sont indispensables pour la suite.

#### IV - Calcul des intégrales -

Nous avons vu que les fonctions  $S(\epsilon)$  s'exprimaient à partir d'énergies de niveaux. On sait que celles-ci dépendent d'un certain nombre d'intégrales faisant intervenir les fonctions radiales dont nous venons de parler. Là encore, nous nous sommes inspirés des méthodes de C. FROESE, qui sont à la fois précises et rapides. La rapidité est encore plus importante ici que pour le calcul des fonctions, car, dans le cas de mélanges de configurations, le nombre d'intégrales peut être très grand. Pour le calcul du Spectre du Baryum, nous avons eu besoin de 250 intégrales, qui représentent presque  $2/3$  du temps de calcul de chaque cycle de l'algorithme principal.

Nous allons examiner en détail le calcul des intégrales de Slater, puis nous dirons quelques mots des autres intégrales que nous avons programmées (Spin-Orbite, Structure hyperfine etc...), et nous terminerons par la description des corrections relativistes à l'énergie cinétique.

##### 1 - Intégrales de Slater

Nous avons utilisé la méthode de FROESE.

Soit l'intégrale :

$$R^k(a, b, c, d) = \iint R_a(r_1) R_b(r_2) \frac{r_2^k}{r_1^{k+1}} R_c(r_1) R_d(r_2) dr_1 dr_2$$

On sait que les intégrales  $F^k$  et  $G^k$  en sont des cas particuliers :

$$F^k(a, b) = R^k(a, b, a, b)$$

$$G^k(a, b) = R^k(a, b, b, a)$$

Introduisons 2 fonctions de  $r$ ,  $y^k$  et  $z^k$  :

$$z^k(a, b, r) = \int_0^r R_a(r') R_b(r') \left(\frac{r'}{r}\right)^k dr'$$

$$y^k(a, b, r) = z^k + \int_r^\infty R_a(r') R_b(r') \left(\frac{r'}{r}\right)^{k+1} dr'$$

On peut alors écrire :

$$R^k(a, b, c, d) = \int_0^\infty R_a(r_1) R_c(r_1) \frac{1}{r_1} y^k(b, d, r_1) dr_1$$

Si l'on connaît la fonction  $y^k$ , on se ramène donc à une intégrale simple que l'on peut évaluer par la méthode de Simpson(30).

a) calcul de la fonction  $y^k$

Rappelons que les fonctions sont obtenues point par point, avec les abscisses en progression géométrique, ce que l'on peut exprimer par le changement de variable :

$$x_n = \log_e r_n$$

et

$$x_n = x_0 + n h$$

On voit alors que  $y^k$  et  $z^k$  satisfont deux équations différentielles couplées :

$$\frac{dz^k}{dx} = r R_a(r) R_b(r) - k z^k \quad (4.11)$$

$$\frac{dy^k}{dx} = (k+1) y^k - (2k+1) z^k \quad (4.12)$$

D'après les définitions ci-dessus, les conditions aux limites sont :

$$z^k(a, b, 0) = 0$$

$$y^k(a, b, \infty) = z^k(a, b, \infty)$$

On intègre alors l'équation (4.II) de 0 à l'infini, puis l'équation (4.12) de l'infini à 0. Pour ce faire, on emploie les facteurs intégrants :

$$\begin{aligned} d(z^k e^{kx}) &= r R_a(r) R_b(r) e^{kx} dx \\ d(y^k e^{-(k+1)x}) &= -(2k+1) z^k e^{-(k+1)x} dx \end{aligned}$$

Ceci s'intègre par quadrature, en appliquant la méthode de Simpson.

b) Précision

FROESE a comparé les résultats obtenus par cette méthode, avec les valeurs exactes, pour l'Hydrogène. L'erreur est comprise entre  $10^{-5}$  U.a et  $10^{-6}$  U.a. selon les cas. Ceci correspond à quelques dixièmes de  $C_m^{-1}$ , ce qui est largement suffisant pour nous.

2 - Intégrale de Spin-Orbite

Nous avons programmé deux formules, la formule classique et la formule de BLUME et WATSON.

a) Formule classique

L'interaction Spin-Orbite peut se décrire, dans la théorie du champ central par

$$\sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i$$

ou

$$\xi(r_i) = \frac{\alpha^2}{2} \frac{1}{r_i} \frac{dV(r_i)}{dr_i}$$

(ici  $\alpha$  est la constante de structure fine)

Il est donc nécessaire d'évaluer les intégrales :

$$\int_{n\ell} \xi = \frac{\alpha^2}{2} \int_0^\infty R_{n\ell}^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} dr \quad (4.13)$$

Pour calculer  $\frac{dV}{dr}$  nous avons utilisé deux méthodes :

1) méthode analytique comme le potentiel est décrit par une formule analytique, on peut le dériver formellement, et calculer ensuite, la

dérivée point par point pour évaluer l'intégrale.

2) méthode numérique on peut également calculer la dérivée numériquement. Etant donné la finesse du pas, il suffit d'une formule très simple. Pour une fonction y quelconque donnée aux points  $x_n$ , de pas h, on a :

$$y'_n = \frac{1}{2h} (y_{n+1} - y_{n-1})$$

Après comparaison, il est apparu que la méthode numérique était aussi précise que l'analytique, mais beaucoup plus rapide, et nous l'avons préférée. Les intégrales (4.13) s'évaluent alors par la méthode de SIMPSON.

### b) Formule de BLUME et WATSON

BLUME et WATSON (28) ont montré que, pour une fonction de Hartree-Fock (où  $V(r)$  n'est pas connu) on peut exprimer  $\sum_{nl}$  par une combinaison d'intégrales de trois sortes :

$$M^k(a, b) = \frac{\alpha^2}{4} \iint_{r_1 > r_2} R_a^2(r_1) R_b^2(r_2) \frac{r_2^k}{r_1^{k+3}} dr_1 dr_2$$

$$N^k(a, b) = \frac{\alpha^2}{4} \iint_{r_1 > r_2} R_a(r_1) R_b(r_1) \frac{r_2^k}{r_1^{k+3}} R_a(r_2) R_b(r_2) dr_1 dr_2$$

$$V^k(a, b) = \frac{\alpha^2}{4} \iint R_a(r_1) R_b(r_2) \frac{r_2^k}{r_1^{k+3}} \left( R_a(r_2) \frac{dR_b(r_1)}{dr_1} - R_b(r_1) \frac{dR_a(r_2)}{dr_2} \right) r_1 dr_1 dr_2$$

C. FROESE a montré que ces intégrales peuvent être calculées de la même manière que les intégrales de Slater, en définissant des fonctions  $y^k$  légèrement différentes et nous avons utilisé également sa méthode.

### 3) Autres intégrales

Nous avons également programmé le calcul d'autres intégrales.

#### a) Intégrales de Spin-Spin et Spin-autre-orbite

FENEUILLE et ARMSTRONG (42) ont généralisé les intégrales  $N^k$  et  $V^k$ , introduisant les symboles  $P^k$  et  $Q^k$  - on a alors :

$$N^k(a, b) = P^k(a, b, b, a)$$

$$M^k(a, b) = P^k(a, b, a, b)$$

$$V^k(a, b) = Q^k(a, b, b, a)$$

Ces nouvelles intégrales sont calculées de manière identique aux précédentes.

b) Structure Hyperfine

Nous avons calculé les corrections relativistes à la structure hyperfine, selon les formules de CASIMIR (6), et de JUDD (43). Il intervient dans ces formules une valeur effective de la charge nucléaire  $Z$ , qui est d'habitude évaluée d'après une règle empirique: ( $Z_{eff} = Z-4$  pour les électrons p etc...)

Nous avons employé :

$$Z_{eff}(nl) = \frac{\int_0^{\infty} R_{nl}^2 U(\alpha', r) \cdot r^{-3} dr}{\langle r^{-3} \rangle_{nl}}$$

ici  $U(\alpha', r) = -r \cdot U(\alpha, r)$

et  $\langle r^{-3} \rangle_{nl} = \int_0^{\infty} R_{nl}^2 \cdot r^{-3} dr$

qui est utile également pour la structure hyperfine.

On obtient ainsi, en général, des corrections plus grandes qu'avec la formule empirique.

4) Corrections relativistes à l'énergie cinétique

a) terme en  $p^4$

Dans l'hamiltonien non relativiste, l'énergie cinétique s'écrit :

$$T = \frac{1}{2m} p^2 = -\frac{1}{2} \Delta_i \quad (4.14)$$

(en unités atomiques  $m$ , masse de l'électron, vaut 1, ainsi que  $\hbar$ , et  $c$  vaut  $1/\alpha$ ).

D'autre part, on sait que l'équation de Dirac a des solutions très différentes de celle de Schrödinger, mais on peut s'intéresser aux corrections à l'énergie cinétique en faisant un calcul de perturbation au premier ordre. Par rapport à la différence entre la théorie et l'expérience, que nous obtenons, ces corrections sont loin d'être négligeables. Pour les calculer, nous suivons la méthode de Condon et Shortley ((15) p118), et nous écrivons l'énergie cinétique relativiste :

$$T_R = m c^2 \left[ \sqrt{1 + \frac{p^2}{m^2 c^2}} - 1 \right]$$



Si on développe la racine, en ne gardant que le premier terme en  $\frac{1}{c^2}$ , on obtient :

$$T_R = \frac{1}{2m} p^2 - \frac{1}{8m^3 c^4} p^4 + \dots$$

Comparant ceci avec (4.14), on voit qu'il y a un terme supplémentaire que l'on peut traiter comme une perturbation. On obtiendra ainsi une correction aux énergies d'ordre zéro :

$$E'_{nl} = E_{nl} - \frac{1}{8m^3 c^4} \langle p^4 \rangle_{nl}$$

Pour évaluer cette correction, suivant toujours Condon et Shortley, on procède ainsi :

l'hamiltonien pour une particule  $H_0$  s'écrit :

$$H_0 = \frac{1}{2m} p^2 + V(r)$$

$$\text{donc } \left( \frac{1}{2m} p^2 + V(r) \right) \varphi_{nl} = E_{nl} \varphi_{nl}$$

$$\text{soit } p^2 \varphi_{nl} = 2m (E_{nl} - V(r)) \varphi_{nl}$$

élevant au carré les opérateurs :

$$p^4 \varphi_{nl} = 4m^2 (E_{nl} - V(r))^2 \varphi_{nl}$$

Comme cet opérateur n'agit pas sur la partie angulaire, la correction vaut :

$$-\frac{1}{8m^3 c^4} \langle p^4 \rangle_{nl} = -\frac{2^2}{2} \int_0^\infty R_{nl}^2 (E_{nl} - V(r))^2 dr$$

Cette intégrale est calculée par la méthode Simpson.

#### b) Terme de contact

Cela n'aurait pas de sens de calculer la correction précédente si on n'ajoutait pas le terme de contact, qui est du même ordre de grandeur, mais de signe contraire (tout au moins pour les électrons S). Ce terme peut s'écrire : (15) p. 130)

$$C = -\frac{1}{4m^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} \varphi_{nl}$$

$$\text{or } \varphi_{nl} = \frac{R_{nl}}{r} Y_m^l(\theta, \varphi)$$

$$\text{donc } \frac{\partial \varphi}{\partial r} = \frac{dR_{nl}}{dr} - \frac{R_{nl}}{r}$$

Il faut donc évaluer l'intégrale :

$$I = - \frac{\alpha^2}{4} \int_0^{\infty} R_{nl}(r) \frac{dV}{dr} \cdot \left( \frac{dR_{nl}}{dr} - \frac{R_{nl}}{r} \right) dr$$

Nous avons calculé les dérivés numériquement, comme pour les intégrales de spin-orbite, par une formule à 2 points.

Nous avons comparé nos intégrales avec les valeurs données par HERMANN et SKILLMAN (2), et nous obtenons le même ordre de grandeur.

### 5 - Conclusion

En utilisant trois méthodes classiques :

- la méthode de Simpson pour les intégrales simples,
- une formule à deux points pour les dérivées,
- les fonctions  $y^k$  et  $z^k$  pour les intégrales doubles,

nous avons pu calculer toutes les intégrales intéressantes pour la spectroscopie atomique, avec une rapidité et une précision acceptables. Nous avons ainsi franchi l'étape n° 3 de l'algorithme principal (voir chap.IV par. I).

V - Calcul des Energies et des fonctions S (α)

Après avoir obtenu les fonctions radiales, puis les intégrales radiales nécessaires il nous faut calculer les fonctions S (α), dont le minimum donnera le jeu de paramètres (α<sub>M</sub>) optimal pour le potentiel U (α<sub>M</sub>, r). Ces fonctions S (α) dépendent des Energies. Nous allons donc donner les formules des énergies, puis nous examinerons les différents critères tour à tour.

1. Formules des Energies

Nous allons maintenant décomposer les énergies en plusieurs parties logiques, que nous regrouperons pour le calcul.

On a 
$$H = H_0 + H_1$$
 et avec des fonctions d'onde d'ordre zéro, (c.à.d solutions de H<sub>0</sub>)

$$E^{(1)} = (\Psi^{(0)} | H_0 + H_1 | \Psi^{(0)}) = e^0 + e^1$$

Or, on a

$$e^0 = \sum_{nl} q_{nl} E_{nl}$$

où q<sub>nl</sub> est le nombre d'électrons de nombres quantiques "nl" dans la configuration considérée (y compris les couches complètes). Il nous faut maintenant apprécier e<sup>1</sup>.

On a

$$e^1 = (\Psi^{(0)} | H_1 | \Psi^{(0)}) = (\Psi^{(0)} | \sum_i (-V(r_i)) - \frac{Ze^2}{r} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} | \Psi^{(0)})$$

Nous allons séparer cette expression en quatre parties :

$$e^1 = e_v^1 + e_f^1 + e_{fo}^1 + e_o^1$$

où e<sub>v</sub><sup>1</sup> est une correction du potentiel, e<sub>f</sub><sup>1</sup> est l'énergie des couches fermées, e<sub>fo</sub><sup>1</sup> l'énergie des couches fermées, e<sub>fo</sub><sup>1</sup> l'interaction couches fermées-couches ouvertes, et e<sub>o</sub><sup>1</sup> est l'énergie des couches ouvertes.

1) Correction du potentiel

posons

$$U_{nl} = \int_0^\infty R_{nl}^2 (-V(r) - \frac{Z}{r}) dr$$

on peut alors écrire

$$e_v^1 = \sum_{nl} q_{nl} U_{nl}$$

2) Energie des couches fermées

Si on limite la somme sur i et j dans l'équation ci-dessus aux fonctions mono-électroniques des couches fermées, on obtient une formule simple (1), (15) etc. :

$$e_f^1 = \sum_a \left\{ \frac{1}{2} q_a (q_a - 1) F^0(a, a) - \sum_k A(l_a, k) F^k(a, a) \right\} + \sum_{a \neq b} \left\{ q_a q_b F^0(a, b) - \sum_k B(l_a, l_b, k) G^k(a, b) \right\}$$

Les symboles a et b représentent des nombres quantiques (nl) des couches complètes. Les coefficients A (la, k) et B(la, lb, k) sont donnés dans les références citées.

3) Interaction couches ouvertes - couches fermées

On montre également qu'elle peut se mettre sous une forme simple (1) (15), etc..... nous désignerons les nombres quantiques (nl) des couches ouvertes par des lettres grecques ( $\lambda$ ) on a alors

$$e_{f_0}^1 = \sum_{\lambda} q_{\lambda} \left\{ \sum_a [q_a F^0(a, \lambda) - \sum_k \frac{B(l_a, l_{\lambda}, k)}{4l_{\lambda} + 2} G^k(a, \lambda)] \right\}$$

4) Energie des couches ouvertes

Il y a dans cette énergie une partie que l'on peut programmer, et qui correspond au paramètre "Fo" symbolique de la méthode paramétrique, on a en fait :

$$e_o^1 = \sum_{\lambda} \frac{1}{2} q_{\lambda} (q_{\lambda} - 1) F^0(\lambda, \lambda) + \sum_{\lambda \neq \nu} q_{\lambda} q_{\nu} F^0(\nu, \lambda) + e_j^1$$

il ne reste plus que le terme  $e_j^1$ , qui constitue l'objet de l'étude paramétrique des énergies et qui, seul, dépend du niveau étudié; En général,  $e_j^1$  est donné par les valeurs propres d'une matrice qu'il faut diagonaliser, comme nous le verrons tout à l'heure.

B) utilisation du potentiel de Hartree. -

Nous allons maintenant regrouper les quatre parties pour que le calcul soit plus commode. Nous allons, pour cela, utiliser les fonctions  $y^k$  introduites au paragraphes IV.

On a effet :

$$F^0(a, b) = \int_0^{\infty} R_a^0(r_1) R_b^0(r_1) \frac{1}{r_1} y^0(b, b, r_1) dr_1$$

On peut alors réécrire le premier terme de  $e^1$

$$q_\lambda \sum_a q_a F^\circ(a, \lambda) = q_\lambda \int_0^\infty R_\lambda^2 \left( \sum_a q_a \frac{1}{r} y^\circ(a, a, r) \right) dr$$

Ce qui fait apparaître le potentiel de Hartree :

$$V_H(r) = \sum_a q_a \frac{1}{r} y^\circ(a, a, r)$$

On peut alors ajouter ce potentiel au terme  $e^1_V$  pour obtenir le potentiel perturbateur :

$$W(r) = -V(r) - \frac{Z}{r} + V_H(r)$$

Le potentiel perturbateur interviendra dans toutes les configurations ayant les mêmes couches complètes, et on peut le calculer une fois pour toutes.

On peut également définir un tel potentiel pour chaque couche fermée (différent pour chacune) :

$$W_a(r) = -V(r) - \frac{Z}{r} + \frac{1}{2} (q_a - 1) y^\circ(a, a, r) + \sum_{b \neq a} q_b y^\circ(b, b, r)$$

### C) Regroupement

On peut alors réécrire l'énergie totale, en groupant l'énergie du coeur d'une part, une partie de l'énergie des couches ouvertes et l'interaction couches-ouvertes fermées d'autre part, enfin ce qui dépend de chaque niveau en troisième lieu : on a alors

$$E^1 = e^0 + e^1 \\ = E_{\text{coeur}} + E_{\text{conf}} + E_{\text{niveau}}$$

où

$$E_{\text{coeur}} = \sum_a q_a \left\{ \varepsilon_a + \langle W_a(r) \rangle_a - \sum_{k \neq 0} A(l_a, k) F^k(a, a) \right\} \quad (4.15)$$

$$- \sum_{a, b, k} B(l_a, l_b, k) G^k(a, b)$$

$$E_{\text{conf}} = \sum_\lambda q_\lambda \left\{ \varepsilon_\lambda + \langle W(r) \rangle_\lambda + \frac{1}{2} (q_\lambda - 1) F^\circ(\lambda, \lambda) - \sum_{a, k} \frac{B(l_a, l_\lambda, k) G^k(a, \lambda)}{4l_\lambda + 2} + \sum_{\nu \neq \lambda} q_\nu F^\circ(\nu, \lambda) \right\}$$

$$E_{\text{niveau}} = e^1_J$$

Nous conviendrons d'appeler "énergie totale" cette expression, où intervient l'énergie du coeur, et nous employerons l'expression "énergie de configuration" pour le deuxième terme seul. Nous sommes maintenant en mesure d'examiner les fonctions  $S(\alpha)$  pour chaque critère.

## 2. Critère spectroscopique

Pour ce critère, on a (chap. III BI)

$$Sp(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{N}} \left\{ \sum_{j=1}^N |E_j^{\text{th}}(\alpha) + |E_j^{\text{exp}}(\alpha)| - (E_j^{\text{exp}} + |E_1^{\text{exp}}|) \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Avec cette écriture, l'origine des énergies est telle que les fondamentaux de toutes les classes d'épreuve sont à zéro. Les seules quantités intéressantes sont alors les énergies des configurations et des niveaux, et on ne calculera pas l'énergie du coeur. Les énergies des niveaux dépendent de l'ordre  $p$  choisi, et nous allons examiner successivement l'ordre 0 l'ordre 1 en couplage pure, et l'ordre 1 avec diagonalisation de matrices.

### a) ordre zéro

Les énergies sont alors simplement ;

$$E_J^0(\alpha) = \sum_{\lambda} q_{\lambda} \varepsilon_{\lambda}(\alpha)$$

qu'il faut comparer au "milieu" des configurations expérimentales. (Remarquons que nos formules ne sont pas celles du centre de gravité; ce qui rend les calculs plus simples).

Remarquons que l'ordre Zéro est particulièrement adapté aux alcalins, puisque, dans ce cas, il n'y a qu'un seul terme par configuration.

D'autre part, si on a obtenu un bon accord avec l'expérience, c'est qu'il est possible de trouver un potentiel effectif, donnant des énergies monoélectroniques telles que

$$E'_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} + \langle W(r) \rangle_{\lambda} + \frac{1}{2} (q_{\lambda} - 1) F^0(\lambda, \lambda) - \sum_{a,k} \frac{B(l_a, l_{\lambda}, k)}{4l_{\lambda} + 2} G^k(a, \lambda) + \sum_{\nu \neq \lambda} q_{\nu} F^0(\nu, \lambda)$$

C'est pourquoi nous dirons que les calculs à l'ordre zéro sont plus effectifs qu'aux ordres supérieurs.

### b) ordre 1 en couplage pur

Les énergies sont alors

$$E_J^1(\alpha) = E_{\text{conf}}^1(\alpha) + e \frac{1}{J}(\alpha)$$

où l'on suppose que la matrice donnant  $e^{\frac{1}{J}}(\underline{\alpha})$  est diagonale. Nous avons vu que l'on peut programmer le calcul de  $E$  conf. Par contre, il faut, pour chaque cas, donner des précisions sur  $e^{\frac{1}{J}}(\underline{\alpha})$ . En général on écrira :

$$E^{\frac{1}{J}} = \sum_{\lambda, \nu, k \neq 0} f_J^k(\lambda, \nu) F^k(\nu, \lambda) + \sum_{\lambda, \nu, k} g_J^k(\lambda, \nu) G^k(\lambda, \nu) + \sum_{\lambda} z_f(\lambda) \zeta_{\lambda} \quad (4.16)$$

Les coefficients  $f_j^k, g_j^k, z_j$ , sont donnés par l'utilisateur sous forme numérique, ainsi que les indications sur les intégrales nécessaires, comme nous le verrons au paragraphe VII.

Le terme  $e^{\frac{1}{J}}$  levant la dégénérescence des niveaux, on compare directement ces résultats aux valeurs expérimentales.

### c) ordre 1 avec matrices

Les énergies sont données par la même formule que ci-dessus, mais on tient compte maintenant d'éléments non diagonaux pour le calcul de  $e^{\frac{1}{J}}$ . L'introduction de ces matrices a posé trois problèmes; la lecture des coefficients, la diagonalisation et l'affectation des valeurs propres.

1) Lecture des coefficients. Lorsque l'on veut traiter l'interaction de nombreuses configurations, le nombre d'intégrales nécessaires croît très vite, et il faut prévoir un grand nombre de coefficients (pour le Baryum, nous avons 10 matrices d'ordre 10 à 15, faisant intervenir 180 intégrales). Le travail de calcul et de préparation de ces coefficients est alors énorme. Pour éviter cela, nous avons rendu notre programme compatible avec la chaîne de programmes du Laboratoire Aimé Cotton (44) qui calcule les formules, et construit les matrices des coefficients de manière convenable.

2) Diagonalisation. Comme pour les autres problèmes numériques rencontrés dans ce chapitre, nous avons cherché une méthode rapide. Le programme DIAGAL (44) du Laboratoire Aimé Cotton utilise un algorithme basé sur la méthode de Ruthishauser, qui rend les matrices tri-diagonales avant de les diagonaliser vraiment et qui est très rapide. Nous avons incorporé cet algorithme à notre programme sans le modifier.

3) Affectation. Les niveaux d'énergie sont calculés comme étant des valeurs

propres de matrices, et la correspondance entre ces deux ensembles n'est pas toujours claire. En fait, le problème est même plus complexe, car les spectroscopistes en général ont attribué aux niveaux expérimentaux, des noms qui servent également à désigner les états de base, sur lesquels est construite la matrice. Il y a donc en fait 3 ensembles à faire correspondre. Lorsque les éléments non diagonaux de la matrice ne sont pas négligeables, ce travail est assez délicat, et il est en général effectué en tenant compte de nombreux facteurs, qui sont difficiles à programmer (structure du spectre et des spectres voisins, etc..)

Nous pensons qu'il doit être possible de résoudre ce problème en considérant de manière approfondie le tableau des vecteurs propres, mais, dans un premier temps, nous avons utilisé une méthode assez simple, en deux phases :

- a) nous affectons une valeur propre à un état de base, si le carré de la composante du vecteur propre correspondant est plus grand que 1/2.
- b) dans les autres cas, nous classons les valeurs expérimentales correspondant aux états de base non encore affectés par ordre croissant, de même que les valeurs propres non affectées, et nous faisons l'affectation une à une suivant cet ordre.

Cette méthode a un grave défaut : si parmi les états de base qui restent à affecter à la deuxième phase, il y en a qui correspondent à des niveaux dont l'énergie expérimentale est inconnue (ce qui est fréquent), on ne peut plus réaliser aucune affectation de ce genre.

Néanmoins, nous n'avons pas, pour l'instant, programmé de méthode plus puissante, et cela limite de manière assez sévère les cas où les interactions de configurations peuvent être traités.

### 3. Critère HEGS

Pour ce critère on a :

$$S(\underline{\alpha}) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N E_j^{(j)}(\underline{\alpha})$$



Les énergies sont ici les énergies totales que nous avons définies plus haut (1.c), et elles sont calculées selon les formules (4.15)

Nous pouvons faire deux remarques :

a) l'énergie du coeur est une constante du spectre. Nous pouvons donc écrire:

$$S(\underline{\alpha}) = E_{\text{coeur}} + \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (E_{\text{conf}} + E_{\text{niveau}})_j$$

b) si l'on tient compte des niveaux convenables, il n'est pas nécessaire de diagonaliser des matrices pour avoir l'énergie des niveaux. En effet, on ne se sert que de la somme de ces énergies, et on peut utiliser le fait que la trace de la matrice est constante. Les formules des énergies sont alors les mêmes que pour le critère spectroscopique à l'ordre 1 en couplage pur. (4.16)

#### 4. - Critère C.A.C.

La fonction  $S(\underline{\alpha})$  associée à ce critère est, comme nous l'avons vu (chap. III)

$$S(\underline{\alpha}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \left[ \sum_{j=1}^N (\Psi_j | H_1 | \Psi_j)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Utilisons les notations du paragraphe 1 pour être plus précis ; On a :

$$\begin{aligned} e^1 &= (\Psi | H_1 | \Psi) \\ &= E_{\text{coeur}} + E_{\text{conf}} + E_{\text{niveau}} - \left( \sum_a q_a \epsilon_a + \sum_\lambda q_\lambda \epsilon_\lambda \right) \end{aligned}$$

Nous avons toujours appliqué ce critère à des "milieux" de configurations, car nous pensons qu'il n'y a pas de raisons d'essayer de rendre minimal l'écart entre les niveaux. -

On a donc :

$$S(\underline{\alpha}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \left[ \sum_{j=1}^N \left( E_{\text{coeur}} + E_{\text{conf}} - \left( \sum_a q_a \epsilon_a + \sum_\lambda q_\lambda \epsilon_\lambda \right) \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

On voit que les formules sont très voisines du critère précédent.

#### 5. Critère de Condon et Shortley

Ce critère revient à poser :  $S(\underline{\alpha}) = \left[ \sum_j (E_{\text{conf}} - \sum_\lambda q_\lambda \epsilon_\lambda)_j^2 \right]^{\frac{1}{2}}$

soit  $S(\underline{\alpha}) =$

$$\left[ \left( \sum_\lambda q_\lambda \left\{ \langle W(r) \rangle_\lambda - \sum_{a,k} \frac{B(l_a, l_\lambda, k)}{4l_\lambda + 2} G^k(a, \lambda) + \frac{1}{2}(q_\lambda - 1) F^0(\lambda) + \sum_{\nu \neq \lambda} q_\nu F^0(\nu, \lambda) \right\} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Pour les alcalins, il n'y a pas d'intégrales  $F^\circ$  et on reconnaît dans cette expression la suggestion de Condon et Shortley (p. 115) de chercher un potentiel  $V(r)$  qui rende  $W(r)$  minimal.

Notons que nous avons ajouté le terme d'échange  $G^k(a, \lambda)$ . Nous cherchons donc à minimiser "le déplacement de configuration".

## VI - Méthode de minimisation

Parmi les méthodes de recherche du minimum d'une fonction, la plus connue est, sans conteste, celle dite "des moindres carrés". Nous l'avons utilisée dans notre programme MAPP 1, mais nous l'avons abandonnée par la suite. Nous pensons qu'il est utile, pour comprendre la raison de ce changement, de décrire brièvement cette méthode. Nous en avons également utilisé quelques variantes, que nous citerons. Puis, nous examinerons l'algorithme dont nous nous servons actuellement, appelé SIMPLEX.

### 1 - la Méthode des moindres carrés

#### a) description

Cette méthode sert à résoudre le problème suivant : chercher le jeu de paramètres  $(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$  qui rend minimale la fonction :

$$S(\underline{\alpha}) = \sum_{i=1}^N f_i(\underline{\alpha}) \quad (4.17)$$

ou  $f_i(\underline{\alpha}) = \Delta_i^2(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$

la solution est le jeu de paramètres  $\underline{\alpha}^M$  tel que

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_1} = \frac{\partial S}{\partial \alpha_2} = \dots = \frac{\partial S}{\partial \alpha_n} = 0 \quad (4.18)$$

Si les  $n$  équations

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_k} = \sum_{i=1}^N \frac{\partial f_i}{\partial \alpha_k} = 0$$

sont linéaires, on dit que l'on est dans le cas des "Moindres carrés Linéaires". Il suffit alors de résoudre un système linéaire de  $n$  équations à  $n$  inconnues pour avoir la solution.

Si le système n'est pas linéaire, on emploie la méthode de linéarisation de Newton :

Posons  $F_k(\underline{\alpha}) = \frac{\partial S(\underline{\alpha})}{\partial \alpha_k} \quad k = 1 \text{ à } n$

et supposons que, pour un certain jeu  $(\underline{\alpha}^0)$ , nous ayons calculé les  $n$  valeurs  $F_k(\underline{\alpha}^0)$ , que nous avons trouvées non nulles. Cherchons quels accroissements nous devons donner aux  $(\alpha_1^0, \dots, \alpha_n^0)$  pour que les  $F_k(\underline{\alpha})$  deviennent nulles.

On fait un développement en série de Taylor :

$$F_k(\underline{\alpha}^1) = F_k(\underline{\alpha}^0) + \sum_{e=1}^n \Delta \alpha_e^0 \frac{\partial F_k(\underline{\alpha}^0)}{\partial \alpha_e} + \dots \quad k = 1 \text{ à } n$$

ce qui peut s'écrire aussi sous forme matricielle

$$\left[ F_k(\underline{\alpha}^1) \right] = \left[ F_k(\underline{\alpha}^0) \right] + \left[ \Delta \alpha_e \right] \cdot \left[ \frac{\partial F_k(\underline{\alpha}^0)}{\partial \alpha_e} \right]$$

les trois premières matrices sont des matrices colonnes,

et  $\left[ \frac{\partial F_k}{\partial \alpha_e} \right]$  est une matrice carrée. Ecrivons que  $F_k(\underline{\alpha}^1)$  est nulle :

$$\left[ \Delta \alpha_e \right] \cdot \left[ \frac{\partial F_k(\underline{\alpha}^0)}{\partial \alpha_e} \right] = - \left[ F_k(\underline{\alpha}^0) \right]$$

On reconnaît là un système de  $n$  équations à  $n$  inconnues, qui sont les  $\Delta \alpha_e$ .

Ayant résolu ce système, on aura :

$$\underline{\alpha}^1 = \underline{\alpha}^0 + \underline{\Delta \alpha}^0$$

mais il est clair que

$$F_k(\underline{\alpha}^1) \neq 0$$

car nous n'avons pris que le premier terme du développement de Taylor.

Nous procéderons donc de proche en proche :

- 1- Estimation d'un jeu initial ( $\underline{\alpha}^0$ )
- 2 - Calcul itératif, dont le  $m$ -ième cycle est

→ a- calcul de  $S(\underline{\alpha}^m)$

b- calcul des  $F_k(\underline{\alpha}^m)$  et  $\frac{\partial F_k(\underline{\alpha}^m)}{\partial \alpha_e}$

c- résolution du système

$$\left[ \Delta \alpha_e \right] \cdot \left[ \frac{\partial F_k(\underline{\alpha}^m)}{\partial \alpha_e} \right] = - \left[ F_k(\underline{\alpha}^m) \right]$$

Si les  $\underline{\Delta \alpha}^m$  sont suffisamment petits, on déclare que le processus a convergé

- aller en 3 -

◀ d- sinon,  $\underline{\alpha}^{m+1} = \underline{\alpha}^m + \underline{\Delta \alpha}^m$  - aller en a

3 -  $\underline{\alpha}^M \equiv \underline{\alpha}^m$  - fin de calcul

b) calcul des Fk

Lorsque l'on a :

$$f_i(\underline{\alpha}) = \Delta_i^2(\underline{\alpha})$$

le processus est assez simple - en effet,

$$F_k(\underline{\alpha}) = 2 \sum_{i=1}^N \Delta_i(\underline{\alpha}) \frac{\partial \Delta_i(\underline{\alpha})}{\partial \alpha_k} \quad k=1 \text{ à } n$$

et, en négligeant les termes du second ordre :

$$\frac{\partial F_k(\underline{\alpha})}{\partial \alpha_l} = 2 \sum_{i=1}^N \frac{\partial \Delta_i(\underline{\alpha})}{\partial \alpha_l} \cdot \frac{\partial \Delta_i(\underline{\alpha})}{\partial \alpha_k} \quad k \text{ et } l = 1, \dots, n$$

Remarquons que si les fonctions  $f_i(\underline{\alpha})$  ne sont pas des carrés, on peut néanmoins appliquer ce procédé. On a alors

$$F_k(\underline{\alpha}) = \sum_{i=1}^N \frac{\partial f_i(\underline{\alpha})}{\partial \alpha_k}$$

$$\frac{\partial F_k(\underline{\alpha})}{\partial \alpha_l} = \sum_{i=1}^N \frac{\partial^2 f_i(\underline{\alpha})}{\partial \alpha_l \partial \alpha_k}$$

et il faut maintenant connaître les dérivées secondes.

c) Convergence

Ce processus étant itératif, il faut examiner sa convergence. Il y a à cela deux conditions, dont l'une porte sur la fonction  $S(\underline{\alpha})$  et l'autre sur l'algorithme :

1) Convexité - C'est la condition sur  $S(\underline{\alpha})$

On appelle convexe un ensemble de points  $(\underline{\alpha})$  tels que si pour deux points  $(\underline{\alpha}^1)$ , et  $(\underline{\alpha}^2)$  de cet ensemble,

$$S(\underline{\alpha}^1) \in A \text{ et } S(\underline{\alpha}^2) \in A$$

où A est donné, alors pour tout point  $(\underline{\alpha}^\lambda)$  tel que :

$$(\underline{\alpha}^\lambda) = \lambda(\underline{\alpha}^1) + (1-\lambda)(\underline{\alpha}^2) \quad 0 \leq \lambda \leq 1$$

$$\text{on a } S(\underline{\alpha}^\lambda) \in A$$

Si la fonction  $S(\underline{\alpha})$  est telle que la totalité du domaine de variation des  $(\underline{\alpha})$  est convexe pour tout A, alors cette fonction n'a qu'un seul minimum.

Ce n'est pas le cas en général, et pour A suffisamment petit,

le domaine de variation se sépare en zones convexes et zones concaves. On montre que, si le jeu initial ( $\alpha^0$ ) est dans une zone convexe, le processus converge vers le minimum de ce convexe, à condition que l'algorithme soit stable.

2) Stabilité - C'est la condition sur l'algorithme.

Il faut, pour que les systèmes linéaires soient solubles que

$$\text{déterminant de } \left[ \frac{\partial f_k(\alpha)}{\partial \alpha_l} \right] \neq 0$$

Lorsque ce déterminant est nul, ou assez petit pour être de l'ordre de grandeur des erreurs de calculs, on dit que le système est instable (ou "mal conditionné").

Dans ce cas, les points successifs ( $\alpha^m$ ), ( $\alpha^{m+1}$ ) etc... peuvent sortir du convexe initial, causant la divergence.

Nous allons, par la suite, comparer différents algorithmes de recherche de minimum. Il est clair que les améliorations doivent porter sur la stabilité, puisque la convexité est une propriété de la fonction  $S(\alpha)$ .

d) variantes

1) méthode de Levenberg (45)

Cette méthode, dite "moindres carrés amortis", consiste à minimiser en même temps que la fonction  $S$ , la somme des carrés des accroissements. On montre que pour arriver à ce résultat, il suffit d'ajouter une constante à la diagonale de la matrice  $\left[ \frac{\partial f_k(\alpha)}{\partial \alpha_l} \right]$ . On gagne ainsi en stabilité.

2) méthode de Newton-Raphson

Toujours pour gagner en stabilité, on remplace l'étape

$$\underline{\alpha}^{m+1} = \underline{\alpha}^m + \underline{\Delta \alpha}^m$$

par

$$\underline{\alpha}^{m+1} = \underline{\alpha}^m + t \underline{\Delta \alpha}^m$$

où  $t$  peut prendre plusieurs valeurs, positives ou négatives. Il faut alors

recalculer les valeurs de la fonction

$$S(\alpha + t \Delta \alpha)$$

et on choisit la valeur de  $t$  donnant un minimum avant de calculer les dérivées. Nous avons également utilisé cette méthode.

e) discussion

La méthode des moindres carrés s'est révélée inadaptée à notre problème. On voit en effet, que même avec les variantes citées, le choix de l'estimation de départ est très important, puisqu'il détermine le minimum vers lequel on convergera, s'il se trouve dans un convexe. Or, il arrivait souvent que, n'ayant aucune idée de la fonction à minimiser, nous estimions un jeu initial ( $\alpha^0$ ) dans une zone concave.

De plus, s'il y a plusieurs minimums, celui que nous voudrions trouver est le minimum minimorum, et non le plus proche du point de départ.

Enfin, dans le cas où les calculs sont poursuivis jusqu'à l'ordre  $p$ , les dérivées des énergies par rapport aux paramètres sont très longues à calculer. Il faut en effet évaluer les dérivées de toutes les fonctions radiales par rapport à chaque paramètre, et calculer les énergies en remplaçant successivement, dans les intégrales, chaque fonction par sa dérivée. Il n'y a qu'à l'ordre zéro que nous avons fait ces calculs, car on a alors la formule simple :

$$\frac{\partial E_{nl}}{\partial \alpha_k} = \int_0^\infty R_{nl}^2(r) \frac{\partial u(\alpha, r)}{\partial \alpha_k} dr$$

Par ailleurs, pour le critère HFGS, où la fonction à minimiser  $S(\alpha)$  n'est pas une somme de carrés, il aurait même fallu calculer les dérivées secondes.

Devant la complexité de tels calculs, nous avons préféré chercher une méthode qui ne nécessite pas l'évaluation des dérivées.

## 2 - La méthode SIMPLEX

Nous avons trouvé la méthode que nous allons décrire maintenant dans la

bibliothèque de programmes du service de calcul de la Faculté des Sciences d'ORSAY. Cet algorithme, mis au point par D. TAUPIN, s'appelait NLS MPX (Non Linéar Simplex). Nous avons changé son nom en y apportant quelques modifications pour la rendre plus rapide.

1) Introduction :

Si on ne veut pas se servir des propriétés locales d'une fonction (c. a. d. sa dérivée), il faut utiliser ses propriétés globales (valeurs en plusieurs points) pour trouver son minimum. C'est ainsi que procède cette méthode. En quelques mots, on part d'un ensemble de points initiaux, et on cherche à remplacer le moins bon de ces points par un autre, meilleur, et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'on obtienne un ensemble de points encadrant le minimum.

2) Schéma de calcul :

Nous allons décrire l'algorithme original NLSMPX, et nous préciserons ensuite les modifications, Soit, donc, à trouver le minimum de la fonction

$$S(\alpha_1, \dots, \alpha_N)$$

On procède ainsi :

1 - on se donne un jeu initial  $(\alpha_1^0, \dots, \alpha_N^0)$ , soit  $(\alpha^0)$ , ainsi que des accroissements initiaux  $(d\alpha_1^0, \dots, d\alpha_N^0)$ .

2 - on fabrique  $N + 1$  "points", dont les coordonnées sont :

$$\alpha^k = \left\{ \alpha_i^k \right\} = \begin{cases} \alpha_i^0 & \text{si } i \neq k \\ \alpha_i^0 + d\alpha_k^0 & \text{si } i = k \end{cases} \quad \begin{array}{l} k = 0 \text{ à } N \\ i = 1 \text{ à } N \end{array}$$

3 - on calcule les  $N + 1$  valeurs de la fonction

$$S(\alpha^k) \quad K = 0 \text{ à } N$$

4 - on recherche, parmi ces  $N + 1$  valeurs, la plus grande que l'on nomme SMAX, et ses coordonnées  $\alpha_i^{MAX}$ , puis la plus petite, SMIN, et ses coordonnées  $\alpha_i^{MIN}$ . On calcule également les coordonnées du centre de gravité :

$$\alpha_i^G = \frac{1}{N} \sum_k \alpha_i^k$$



5 - si  $|S_{\text{MAX}} - S_{\text{MIN}}| < \epsilon$  ( $\epsilon$  choisi à l'avance) on déclare que le minimum est atteint, et on va en 10.

6 - sinon, on calcule les coordonnées du point symétrique du moins bon par rapport au centre de gravité :

$$\underline{\beta} = \{ 2\alpha_i^G - \alpha_i^{\text{MAX}} \} \quad i = 1, \dots, N$$

et on calcule la valeur de la fonction :

$$S_1 = S(\beta_1, \dots, \beta_N)$$

7 - Il y a alors deux possibilités :

a)  $S_1 < S_{\text{MAX}}$

On estime que la direction était bonne, et on continue dans la même voie en faisant :

$$\underline{\gamma} = \{ 4\alpha_i^G - 3\alpha_i^{\text{MAX}} \} \quad i = 1 \text{ à } N$$

8 a - On calcule alors la fonction :

$$S_2 = S(\gamma_1, \dots, \gamma_N)$$

9 a - Puis on remplace, dans l'ensemble des  $N + 1$  points, les coordonnées  $\alpha_{\text{MAX}}$  par les coordonnées de la meilleure des deux valeurs,  $S_1$  ou  $S_2$ , et on va ensuite à l'étape 4.

b)  $S_{\text{MAX}} > S_1$

La direction essayée n'étant pas bonne, on tente :

$$\underline{\gamma} = \left\{ \frac{1}{2}(\alpha_i^G + \alpha_i^{\text{MAX}}) \right\} \quad i = 1 \text{ à } N$$

8. b - On calcule la valeur de la fonction

$$S_2 = S(\underline{\gamma})$$

Il y a alors de nouveau deux possibilités :

9. b -  $S_2 < S_{\text{MAX}}$  : on remplace alors dans les  $N + 1$  points  $\alpha_{\text{MAX}}$  par  $\underline{\gamma}$ ,  $S_{\text{MAX}}$  par  $S_2$ , et on retourne en 4.

9. c -  $S_2 > S_{\text{MAX}}$  : on interprète cela en pensant que l'estimation initiale était proche d'un minimum, et on fabrique un nouvel ensemble de  $N + 1$  points, de la manière suivante :

$$\alpha_i^k = \frac{1}{2}(\alpha_i^k + \alpha_i^{\text{MIN}})$$

et on va en 3..

$$10 - \underline{\alpha}^M = \underline{\alpha}^{Min} - \text{fin de calcul.}$$

3) Discussion : Comparons cette méthode, à celle des moindres carrés.

a) Stabilité : D. TAUPIN a montré que les accroissements successifs

$$\Delta \alpha^k = \alpha^{k+1} - \alpha^k$$

restent toujours finis, car ils sont obtenus par un nombre fini d'additions et soustractions à partir des accroissements initiaux. Or, l'instabilité des moindres carrés venait de ce que les accroissements devenaient infinis. Cette méthode est donc stable, quelle que soit  $S(\underline{\alpha})$

b) convexité : Si les accroissements initiaux sont suffisamment grands, on peut parfaitement comparer des valeurs de  $S(\underline{\alpha})$  se trouvant dans plusieurs convexes. Comme on élimine à chaque cycle le moins bon point, le résultat final sera forcément le minimum minimorum de tous les points explorés. On s'affranchit donc de la nécessité de choisir un jeu initial ( $\underline{\alpha}^0$ ) dans un ensemble convexe.

c) estimation des accroissements initiaux

Celle-ci est délicate. En effet, si les accroissements sont trop petits, on risque de ne pas sortir du convexe de départ, s'il existe, et de ne pas trouver le minimum minimorum. Si par contre, ils sont trop grands, on risque d'explorer trop grossièrement certaines régions où pourraient se trouver un minimum plus bas que celui sur lequel on s'arrêtera.

Il faut donc avoir une certaine expérience de la fonction à minimiser pour choisir au mieux les accroissements initiaux.

d) Longueur des calculs

Il faut beaucoup plus de calculs de la fonction  $S(\underline{\alpha})$  qu'avec la méthode des moindres carrés. Cependant, si on est dans le cas où le calcul de la dérivée de  $S(\underline{\alpha})$  par rapport à chaque paramètre est plus long que celui de  $S(\underline{\alpha})$ , les temps globaux de recherche de minimum sont comparables, mais il y a l'énorme avantage de la simplicité du calcul.

e) Généralité

On voit qu'il suffit de savoir calculer la fonction  $S(\underline{\alpha})$  pour tout ( $\underline{\alpha}$ ) dans un

domaine choisi à l'avance, pour pouvoir trouver son minimum ; aucune hypothèse n'est faite concernant sa dérivabilité, ni sa continuité.

Cette méthode est donc très générale. Elle s'applique particulièrement bien à notre problème, où nous voulons minimiser des fonctions quelconques, reliées à des critères différents, le plus simplement possible.

#### 4) Modifications

Sous la forme originale, l'algorithme est malgré tout assez lent. Il faut, par exemple, une centaine de calculs pour trouver le minimum de l'énergie totale moyenne dépendant de 5 paramètres. Nous avons donc cherché à le rendre plus rapide, en introduisant deux modifications.

a) dans l'étape 7a) nous avons distingué deux cas :

1)  $S_1 < \text{SMIN}$  on calcule alors  $\gamma$  comme avant, et on remplace  $\alpha \text{ MAX}$  par  $\underline{\gamma}$  ou  $\beta$  selon les cas, comme dans l'algorithme original.

2)  $\text{SMIN} < S_1 < \text{SMAX}$  Dans ce cas, nous estimons qu'il n'est pas nécessaire de calculer une autre valeur de la fonction S, qui est en général plus mauvaise que  $S_1$ . Nous remplaçons alors simplement  $\alpha \text{ MAX}$  par  $\beta$  ; cette simple distinction fait gagner entre 20 % et 25 % du temps de calcul.

b) pour accélérer encore, nous avons introduit des poids dans le calcul du centre de gravité, ainsi :

$$\alpha_i^G = \frac{\sum_k w^k \alpha_i^k}{\sum_k w^k}$$

ces poids sont différenciés selon l'évolution du calcul :

1) si on avait  $S_1 < \text{SMIN}$ , et  $S_2 < S_1$ , pour éviter les oscillations, on amortit légèrement en déplaçant le centre de gravité vers le moins bon point. Il suffit pour cela de faire :

$$w^k = |S(\alpha^k)|$$

2) par contre, si  $\text{SMIN} < S_1 < \text{SMAX}$ , on peut accélérer le processus, en faisant :

$$w^k = \frac{1}{|S(\alpha^k)|}$$

ce qui déplace le centre de gravité vers le meilleur point.

3) dans les autres cas, nous posons

$$w^k = 1$$

Nous avons constaté ainsi un gain de temps supplémentaire d'environ 10 %

### 3 - Conclusion

Nous utilisons maintenant exclusivement le procédé modifié SIMPLEX, avec lequel nous avons obtenus tous les résultats, sauf ceux du critère spectroscopique à l'ordre zéro . Pour ces derniers, nous avons utilisé la méthode des moindres carrés sous plusieurs formes.

Il n'est pas exagéré de dire que c'est grâce à la généralité de ce procédé que nous avons pu comparer si facilement les différents critères ; de ce fait, il joue, à nos yeux, un rôle presque aussi important que la paramétrisation du potentiel.

## VII - Description et performance du programme actuel

=====

Nous allons, dans ce paragraphe, donner très rapidement quelques précisions sur notre programme actuel MAPPAC. Sa description complète étant faite par ailleurs (46). Après avoir énuméré quelques caractéristiques d'écriture, nous décrivons ses performances (place en mémoire, temps de calcul et les améliorations possibles.

### 1) Ecriture - généralités

La qualité essentielle d'un programme complexe, toujours en évolution, doit être la facilité du dépistage et de correction des erreurs, qui sont inévitables; On a intérêt pour cela, à découper le programme principal en un grand nombre de sous-programmes dont chacun effectue un travail précis. Notre programme, qui est composé d'environ 3500 ordres FORTRAN est découpé en 40 sous-programmes. Chacun d'entre eux peut ainsi être contrôlé et vérifié séparément. Malgré tout, il reste toujours, en fait des erreurs, soit dans des combinaisons d'options assez rares, soit dans des sous-programmes qui influent peu sur le résultat. Le meilleur moyen de dépister ces erreurs est de faire utiliser le programme par de nombreux utilisateurs, pour des calculs différents.

### 2) Préparation des données et présentation des résultats

Dans le même esprit d'éviter les erreurs, nous avons facilité au maximum la préparation des données, nous servant le plus possible de données alphabétiques dont la signification est évidente. En voici deux exemples :

a) nombre quantiques "nl" . Il faut donner au programme les nombres quantiques des fonctions radiales que l'on désire calculer. Nous avons codé les symboles spectroscopiques s, p, d, f, de telle sorte qu'il suffit de perforer sur une carte une suite de chiffres et de lettres pour commander le calcul des fonctions souhaitées, par exemple :

2 P 1 S 2 S 3 S 3 P 5 F 6 D

b) intégrales radiales . Les intégrales nécessaires (voir page V) sont chacune codées par une suite de symboles représentant : le genre, le rang, et les arguments. Le Genre est représenté par une lettre conventionnelle, et les arguments de la même

façon que ci-dessus . Voici un exemple :

G 1 (6 S 6 P) R 2 (6S 6P 5D 6 P) F 4 (4F 4F )

Nous avons également pensé aux utilisateurs pour l'impression des résultats. Ceux-ci sont présentés de manière claire, et économique, évitant les paquets de papiers superflus. Il y a cependant des options spéciales pour la mise au point permettant l'impression de résultats intermédiaires.

### 3) Place en mémoire

Notre programme a été écrit pour l'ordinateur UNIVAV 1108, qui dispose d'une mémoire d'environ 64.000 mots de 36 bits. Pour ne pas dépasser la capacité de la machine, nous avons organisé la mémoire de manière assez complexe, utilisant les mêmes places pour différentes grandeurs au cours du calcul. Mais la description de cette organisation n'a pas sa place ici.

Voici quelques exemples de limites du programme :

Nombre maximum de fonctions radiales :	30
" " points par fonction :	300
" " configurations :	20
" " niveaux :	200
" " intégrales	300
" " matrices	37
ordre maximum des matrices	20

### 4) Temps de calcul

Nous avons essayé d'optimiser le plus possible le temps de calcul.

Ainsi, nous avons utilisé NTRAN, sous programme de FORTRAN, qui permet des opérations sur périphérique en simultanéité avec le calcul, pour lire sur un tambour magnétique les coefficients d'une matrice pendant que l'on diagonalise la précédente.

Voici un exemple de temps principaux :

une fonction radiale : de 25 à 90 millisecondes

une intégrale : 80 à 150 millisecondes  
une matrice : 100 à 300 millisecondes

Pour les fonctions, le temps dépend des estimations, pour les intégrales, cela dépend du genre, et pour les matrices, de l'ordre.

En ce qui concerne les temps des calculs globaux, ils dépendent évidemment des nombres de paramètres, de configurations, d'intégrales, etc.

Voici des exemples :

- Potassium : 15 configurations, 20 niveaux, 10 intégrales,  
3 paramètres ..... 2 minutes
- Cesium : même choix ..... 8 minutes
- Baryum : 20 configurations, 104 niveaux, 181 intégrales  
8 paramètres ..... 25 minutes

#### 5. Amélioration possible

Nous prévoyons, pour un proche avenir, deux sortes d'améliorations, correspondant aux deux rubriques ci-dessus :

a) place en mémoire : Il reste encore des mémoires inutilisées, dans l'ordinateur, par notre programme, et nous pouvons augmenter quelques uns des chiffres du par. 3. Ainsi, nous comptons passer à 35 fonctions radiales, 25 configurations, et à des matrices d'ordre 40.

b) temps de calcul : Nous espérons réduire le temps de calcul de manière importante, en perfectionnant encore le programme SIMPLEX.

D'autre part, nous modifierons le calcul des intégrales pour le rendre plus rapide.

Enfin, une amélioration importante que nous comptons programmer, concerne le problème de l'affectation des valeurs propres mentionnée au paragraphe V.

VIII - Conclusion  
=====

Nous avons vu dans ce chapitre que de nombreux problèmes d'analyse numérique et de programmation se sont posés pour mettre en oeuvre la méthode du potentiel paramétrique. Pour une grande part, nous nous sommes inspirés de programmes existants que nous avons modifiés ou perfectionnés.

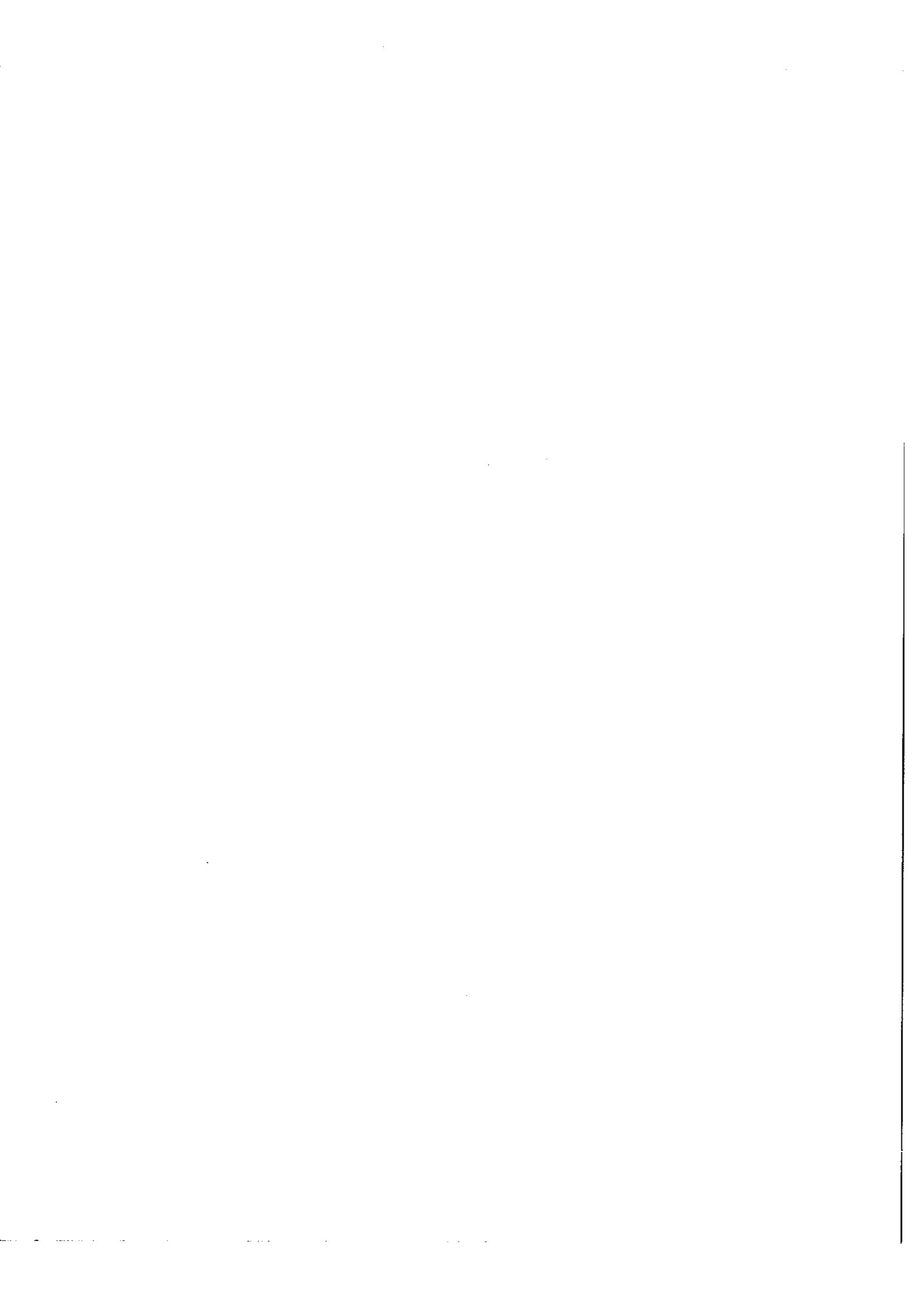
Bien que les calculs ne soient guère plus longs que ceux de la méthode Hartree-Fock, nous pensons que de nouvelles améliorations les rendront encore plus rapides.

En tout cas, une remarque s'impose : Il aurait été impossible d'obtenir effectivement des potentiels optimaux sans ordinateur. Ou alors, il aurait fallu être HARTREE soi-même, pour avoir le courage de passer les années à faire les calculs à la main.



TROISIEME      PARTIE

Cette partie ne comprend qu'un chapitre, où nous décrivons les résultats obtenus.



CHAPITRE V

RESULTATS

Dans ce chapitre, nous exposons les résultats que nous avons obtenus avec des potentiels optimaux selon les quatre critères.

1) Introduction

A plusieurs reprises, au cours de ce mémoire, nous avons souligné le fait que nous jugeons la qualité des potentiels, sur les résultats qu'ils permettent d'obtenir à l'ordre  $p$ . La raison va en devenir apparente au cours de ce chapitre : c'est que nous considérons la paramétrisation du potentiel comme un moyen d'introduire, de manière simple et économique, des paramètres dans le calcul des fonctions radiales. Nous utilisons réellement le champ central comme un artifice de calcul ; c'est pourquoi nous dirons fort peu de choses des potentiels eux-mêmes, alors que nous nous appesantirons sur les énergies et les fonctions d'onde, que nous allons présenter maintenant critère par critère.

Nous avons fait des calculs concernant les alcalins - Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium, Cesium -, des alcalino-terreux : Beryllium, Magnésium, Calcium, Baryum, - un gaz rare : le Néon et un élément de transition : le Nickel.

Si, dans ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés aux alcalins, c'est pour plusieurs raisons :

- leurs spectres sont très simples, chaque configuration ne comprenant qu'un doublet. Il était normal de vérifier la validité de nos hypothèses sur ces atomes avant d'entreprendre des calculs compliqués.
- d'autre part, ces spectres constituent une bonne illustration de l'utilité du potentiel paramétrique, puisque la méthode paramétrique classique ne s'applique pas aux alcalins. Il y a en effet, autant de paramètres - hauteur de la configuration et écart du doublet - que de niveaux.
- enfin, on pouvait penser que si les résultats n'avaient pas été satisfaisants

TABLEAU 1

=====

Alcalins - Critère spectroscopique ordre 0

$$U(r) = \frac{(Z-1)e^{-\alpha_1 r} + \alpha_2 e^{-\alpha_3 r} + 1}{r}$$

ATOME	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	N	EQM (cm-1)
LITHIUM	7,900	10,31	3,898	10	11,0
SODIUM	7,902	23,51	2,688	16	9,5
POTASSIUM	3,474	10,59	1,725	17	25,6
RUBIDIUM	3,333	6,429	1,369	20	19,0
CESIUM	3,0	3,082	0,985	20	35,5

pour les alcalins, ils ne l'auraient pas été pour les spectres plus complexes, à fortiori.

## 2) Critère Spectroscopique

Nous allons voir les résultats concernant les alcalins à l'ordre zéro et à l'ordre un, puis des alcalino-terreux et d'autres atomes à l'ordre un.

### 1 - Alcalins à l'ordre zéro -

a) rappelons qu'à l'ordre zéro, les énergies de configuration pour les alcalins sont simplement :

$$E_j^0 = \sum_{nl} \epsilon_{nl}(j)$$

(en négligeant la structure fine). Pour les atomes à deux électrons optiques, il y a plusieurs termes par configurations et les calculs à l'ordre zéro ont déjà moins d'intérêt. Les résultats qui ont déjà été publiés (47) sont résumés au Tableau 1. La troisième colonne donne le nombre de configurations intervenant dans le calcul, ce que nous avons appelé au chapitre III. : la dimension de la classe d'épreuve. La quatrième colonne contient les écarts quadratiques moyens. La petitesse de ces écarts est frappante, et nous en chercherons la raison en les comparant aux écarts obtenus à l'ordre un. Ajoutons que, utilisant les mêmes potentiels, on peut prévoir des niveaux avec une erreur égale ou inférieure à l'écart cité.

### 2) Alcalins à l'ordre 1 -

#### a) Energies

À l'ordre 1, les énergies des configurations sont données par les formules du chapitre IV (Par. V). Ces formules sont suffisamment complexes pour constituer un bon test de la méthode paramétrique, test qui n'est plus fondamentalement différent des spectres à plusieurs électrons optiques.

TABLEAU 2

Alcalin - Critère Spectroscopique à l'ordre 1

	1 paramètre		3 paramètres			
	$\alpha_1$	EQM (cm-1)	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	EQM (cm-1)
LITHIUM	2,081	73	7,88	10,26	4,122	49
SODIUM	2,525	54	7,39	25,06	2,813	23
POTASSIUM	2,336	61	3,553	10,26	1,756	55
RUBIDIUM	2,769	444	3,605	8,076	1,535	151
CESIUM	2,846	100.000	3,0	1,000	1,052	610

Formule complète

						EQM (cm-1)
: CESIUM	: 2 g <sub>0</sub>	: 8 g <sub>1</sub>	: 18 g <sub>2</sub>	: 18 g <sub>2</sub>	: 8 g <sub>1</sub>	:
sans corr. rel.	: 89,62	: 41,00	: 21,87	: 7,843	: 2,135	: 269
: CESIUM	: 2 g <sub>0</sub>	: 8 g <sub>1</sub>	: 18 g <sub>2</sub>	: 18 g <sub>2</sub>	: 8 g <sub>1</sub>	:
avec corr. rel.	: 87,72	: 37,72	: 19,42	: 8,999	: 2,100	: 118
:	:	:	:	:	:	:

b) comparaison des formules

On voit au tableau 2 que les EQM sont sensiblement plus petits pour les atomes lourds (Rb et Cs) avec les formules à 3 paramètres, et à 5 paramètres pour Cs. Ceci justifie notre analyse du chapitre IV, Par. II, selon laquelle la formule du potentiel doit correspondre à une répartition de charge raisonnable. C'est en effet après le Potassium qu'à lieu le remplissage de la couche 3d, et il devient alors difficile de représenter correctement la densité de charge par une formule à un seul paramètre. De même, la différence entre les 3 formules pour le Cesium est frappante.

c) comparaison des atomes

On remarque que c'est pour le Sodium que les résultats sont les meilleurs. Ceci correspondrait peut-être au fait que l'approximation du champ central est d'autant plus justifié qu'il y a plus d'électrons dans le "coeur" de l'atome. Avec les deux électrons 1s<sup>2</sup>, celui-ci, dans le Lithium, est probablement assez "granulaire". Le Sodium représenterait alors le cas où l'hypothèse du champ central est déjà bien justifiée et où la formule à trois paramètres est encore suffisante.

d) comparaison avec l'ordre zéro

Nous avons vu que les EQM étaient plus petits à l'ordre zéro qu'à l'ordre un et on peut s'étonner de ce fait.

Nous proposons l'explication suivante, utilisant l'idée du champ autocohérent, (rappelons que ce champ est celui qui agit sur un électron est produit par les densités de charges des autres électrons : il est donc différent pour chaque fonction radiale).

A l'ordre zéro, il est possible de trouver un potentiel représentant l'effet des couches complètes sur l'électron externe, qui serait "autocohérent" pour les seules couches ouvertes. Mais, à l'ordre un, on calcule les fonctions radiales des couches complètes, et l'on s'en sert pour

TABLEAU 3

=====

Alcalino-terreux - Critère Spectroscopique ordre 1

Formule complète

EQM (cm<sup>-1</sup>)

BERYLLIUM	2 f°	1 f°						1459
	13,23	1,727						
MAGNESIUM	2 f°	2 f°	6 f <sub>1</sub>	1 f <sub>o</sub>				938
	27,11	8,012	5,437	2,284				
CALCIUM	2 f°	8 g <sub>1</sub>	8 g <sub>1</sub>	1 f°				2836
	51,21	18,33	2,438	2,298				
BARYUM	2 f°	8 g <sub>1</sub>	18 g <sub>2</sub>	18 g <sub>2</sub>	8 g <sub>1</sub>	1 f°		2110
	78,23	29,67	26,12	7,712	2,031	1,975		

- Gaz rare -

NEON	2 f°	2 f°	5 f <sub>1</sub>					62,2
	13,05	7,210	3,678					



calculer les intégrales de Slater. Or, ces couches sont mal représentées, car le potentiel  $U(\alpha, r)$  ne peut pas être autocohérent pour tous les électrons à la fois, d'après la remarque ci-dessus.

Autrement dit, à l'ordre zéro, les calculs sont plus effectifs, du fait que les couches fermées ne sont pas explicitées.

En conséquence, les résultats à l'ordre 1, bien que moins spectaculaires que ceux de l'ordre 0, ont pour nous plus de valeur. Remarquons d'ailleurs que les EQM sont du même ordre de grandeur que ceux que l'on obtient dans les spectres complexes par la méthode paramétrique classique.

#### e) effet des corrections relativistes à l'énergie cinétique

On voit que les résultats du Césium sont bien meilleurs avec les corrections. Nous pouvons donc dire que, grâce à notre méthode, nous avons mis en évidence un effet sur lequel on n'avait, auparavant, que des données fragmentaires. Ceci est une illustration de la possibilité du potentiel paramétrique de séparer des "effets" ayant même dépendance angulaire.

### 3) Alcalino-terreux à l'ordre 1 -

Les Spectres des alcalino-terreux sont d'un grand intérêt. Les configurations sont en effet déjà plus complexes que les alcalins ; d'autre part, comme nous l'avons vu dans l'introduction, l'interprétation de leur structure hyperfine pose des problèmes. Nous n'avons pas, d'ailleurs, éclairci ces problèmes dans le cadre trop général de cette thèse.

#### a) comparaison avec alcalins

On remarque sur le tableau 3 que les écarts sont beaucoup plus grands. Ceci vient de ce que l'ordre 1 est une mauvaise approximation pour ces atomes. On sait en effet depuis BACHER (48), que l'inversion des singulets et des triplets dans les configurations sd peut s'expliquer par le mélange avec la configuration  $p^2$ .

Nous avons, de plus, observé un autre effet : Alors que dans les alcalins les écarts se répartissent normalement, entre tous les niveaux,

pour les alcalino-terreux, l'écart théorie expérience est souvent le même pour presque tous les niveaux, à l'exclusion du fondamental ; en effet, ce dernier est, par convention, pris égal à l'expérience. Nous pensons, qu'en réalité, ce serait le fondamental qui ne serait pas à sa place ; En effet, dans tous les cas, l'écart entre le fondamental et les autres niveaux est trop petit. Or, une perturbation du fondamental se traduirait par un abaissement de ce niveau, remettant donc les autres à leur place correcte. Les fondamentaux des alcalins étant tous du type  $ns^2 \ ^1\zeta_0$ , on peut envisager des mélanges avec  $ns \ n's \ ^1\zeta_0$ , ou encore  $p^2 \ ^1\zeta_0$ . Dans ce dernier cas, l'intégrale qui intervient n'est autre que  $G^1$  (sp), qui est, comme on sait, très importante.

Cet effet est encore un exemple de phénomène passé inaperçu avec les méthodes paramétriques classiques. En effet, la configuration  $ns^2$ , ne comprenant qu'un seul niveau, n'est d'aucun intérêt dans ce cas-là.

Remarquons d'autre part, que l'étude de ces perturbations des niveaux  $ns^2$ , seraient de la plus grande importance pour le calcul des probabilités de transitions de toutes les raies aboutissant au fondamental.

#### 4) Baryum avec interaction de configuration

Pour améliorer les calculs du Baryum, nous avons mélangés entre elles les 12 premières configurations paires et les 8 premières impaires. Ce qui fait 104 niveaux et 181 intégrales. L'EQM résultant,  $939 \text{ cm}^{-1}$ , n'est pas excellent (voir tableau 4). Ceci peut venir de notre programme d'affectation des valeurs propres, qui fausse de manière systématique le calcul de l'EQM, parce que les énergies de plusieurs niveaux sont inconnues. Il est possible également que d'autres configurations que celles que nous avons étudiées perturbent celles-ci de manière sensible.

Notons enfin, que, probablement, les noms donnés aux niveaux par les expérimentateurs sont incorrects. Ainsi le niveau à  $34.370$  est, selon toutes vraisemblances celui de la configuration  $6s8s$ , et non de  $6p^2$ . Celui-ci doit être au dessus de  $^1D_2$  de sa configuration en l'absence de perturbation, et le mélange avec  $6s^2$  ne peut que le remonter. En outre, nous proposons

TABLEAU 4

Baryum avec interaction de configurations

Note : Les intégrales à la suite de ce tableau sont en  $\text{cm}^{-1}$ , et ne représentent qu'une partie des intégrales nécessaires.

U(R) = 1 +

- + .20000+01B0 EXP(- 82.94330 R)
- + .80000+01B1 EXP(- 29.26741 R)
- + .18000+02B2 EXP(- 22.09697 R)
- + .18000+02B2 EXP(- 7.90004 R)
- + .80000+01B1 EXP(- 1.99653 R)
- + .10000+01A0 EXP(- 1.99304 R)

DERNIERS RESULTATS

Y=	X(1)=	82.94330	29.26741	22.09697	7.90004	1.99653
939.147	X(1)=	82.56780	29.27433	22.08227	7.89743	1.99777
948.332	X(1)=	82.81588	29.34584	22.02630	7.90420	1.99483
944.966	X(1)=	82.97299	29.31819	22.00465	7.91319	1.99397
947.500	X(1)=	82.78172	29.25582	22.14961	7.90089	1.99346
940.830	X(1)=	82.84868	29.22425	22.08634	7.88736	1.99942
948.505	X(1)=	83.15117	29.25481	22.08027	7.89334	1.99931
948.392						

EXPERIENCE

CALCUL

DIFFERENCE

\*6S2\*\*

-1S0--

.001

.000

.001

\*6S50\*

-301--

9033.985

8121.547

912.438

-302--

9215.518

8390.940

824.578

-303--

9596.551

8915.997

680.554

-102--

11395.382

11198.098

197.284

\*5D2\*\*

-102--

23062.060

23725.291

-663.231

-3P0--

23209.110

23725.862

-516.752

-3P1--

23480.010

23949.976

-469.966

-3P2--

23918.940

24485.478

-566.537

-3F2--

.000

20344.330

.000

-3F3--

.000

20816.935

.000

-3F4--

.000

21380.195

.000

-1G4--

.000

26543.021

.000

-1S0--

.000

.000

.000

TABLEAU 4 (suite).

<b>*6S7S*</b>			
-3S1--	26160.284	25607.174	553.110
-1S0--	28230.080	.000	28230.080
<b>*6S6D*</b>			
-1D2--	30236.815	29068.640	1168.176
-3D1--	30695.594	30168.439	527.155
-3D2--	30750.669	30266.335	484.334
-3D3--	30618.110	30376.026	442.084
<b>*7S5D*</b>			
-3D1--	32804.990	32765.799	39.191
-3D2--	32943.600	32933.269	10.332
-3D3--	33526.411	33283.202	243.208
-1D2--	33795.840	34247.454	-451.614
<b>*6P2**</b>			
-1S0--	.000	50857.728	.000
-3P0--	34493.898	34632.121	-138.223
-3P1--	34823.420	34739.560	83.860
-3P2--	35616.947	35206.467	410.480
-1D2--	.000	43572.761	.000
<b>*5D6D*</b>			
-3G3--	35894.280	34461.338	1432.942
-3G4--	36348.980	34681.432	1667.548
-3G5--	36837.500	35102.820	1734.680
-3D1--	35933.826	34252.971	1680.855
-3D2--	36200.430	34557.521	1642.909
-3D3--	36628.871	34911.388	1717.483
-1F3--	36165.311	34077.805	2087.506
-3S1--	36446.583	35596.983	849.600
-1P1--	36902.550	34986.189	1916.360
-3F2--	37088.844	37753.243	-664.399
-3F3--	37504.020	38044.043	-540.023
-3F4--	37732.230	38320.406	-588.176
-3P0--	37675.840	39812.745	-2136.905
-3P1--	38023.220	39946.804	-1923.583
-3P2--	38267.670	40138.861	-1871.191
-1D2--	37837.400	39032.604	-1195.204
-1G4--	38177.100	39874.364	-1697.264
-1S0--	.000	44728.897	.000
<b>*6S8S*</b>			
-3S1--	33905.349	33754.080	151.269
-1S0--	34370.780	34488.765	-117.985
<b>*6S7D*</b>			
-3D1--	35709.308	35672.122	37.186
-3D2--	35762.211	35705.690	56.521
-3D3--	35785.302	35714.178	71.125
-1D2--	35344.423	35600.195	-255.772
<b>*6S9S*</b>			
-3S1--	37095.493	36862.496	232.997
-1S0--	38267.590	37072.768	1194.823

TABLEAU 4 (suite)

*6S8D*			
-3D1--	37961.919	37758.485	203.434
-3D2--	37974.191	37765.627	208.564
-3D3--	37988.485	37769.853	218.632
-1D2--	38556.180	37603.650	952.530
*6S6P*			
-3P0--	12266.021	10969.379	1296.642
-3P1--	12636.616	11197.146	1439.470
-3P2--	13514.738	11709.527	1805.211
-1P1--	18060.264	17230.755	829.509
*5D6P*			
-3F2--	22064.661	20717.457	1347.204
-3F3--	22947.438	21429.431	1518.008
-3F4--	23757.077	22117.166	1639.911
-1D2--	23074.416	21620.640	1453.777
-3D1--	24192.057	24215.006	-22.949
-3D2--	24531.536	24547.522	-15.987
-3D3--	24979.859	25003.390	*23.531
-3P0--	25642.157	25736.518	-94.361
-3P1--	25704.140	25857.659	-153.519
-3P2--	25956.549	26141.361	-484.812
-1F3--	26816.293	29228.269	-2411.975
-1P1--	28554.257	34814.807	-6260.550
*6S7P*			
-3P0--	30743.533	30951.153	*207.620
-3P1--	30815.562	30992.550	*176.988
-3P2--	30987.277	31080.930	-93.653
-1P1--	32547.076	30814.408	1732.668
*6S4F*			
-3F2--	34602.802	34548.856	53.946
-3F3--	34616.683	34574.680	42.003
-3F4--	34630.809	34605.924	24.885
-1F3--	34736.324	35389.103	*652.779
*6S8P*			
-3P0--	.000	35586.392	.000
-3P1--	.000	35596.079	.000
-3P2--	.000	35631.146	.000
-1P1--	35892.518	35668.130	224.388
*5D7P*			
-3F2--	36234.358	36053.062	181.795
-3F3--	36511.266	36300.332	210.934
-3F4--	37132.680	36774.255	358.425
-3D1--	36495.770	35942.104	553.666
-3D2--	37063.310	36483.256	580.054
-3D3--	37540.238	36616.828	923.410
-3P0--	36903.010	36652.304	255.707
-3P1--	36990.010	36863.166	106.844
-3P2--	37282.081	37272.640	9.441
-1D2--	37077.500	35755.553	1321.948
-1F3--	37739.950	38557.389	*817.439
-1P1--	38499.852	43044.478	*4544.626

TABLEAU 4 (fin)

\*6S9P\*

-3P0--	.000	37743.363	.000
-3P1--	.000	37749.568	.000
-3P2--	.000	37762.211	.000
-1P1--	37774.500	37699.727	74.774

\*6SSF\*

-1F3--	37282.175	37171.608	110.567
-3F2--	37394.925	37282.752	112.173
-3F3--	37418.967	37316.506	102.461
-3F4--	37524.180	37360.685	163.496

ECART QUADRATIQUE MOYEN = 939.159

VALEUR DES INTEGRALES

G 2( 6S, 5D)	=	13988.96
U 1( 6S, 7S)	=	-6242.197
R 0( 6S 6S, 6S 7S)	=	4549.384
R 2( 6S 6S, 5D 6D)	=	641.4566
U 1( 6S, 8S)	=	-3198.874
R 0( 6S 6S, 6S 8S)	=	2233.651
U 1( 6S, 9S)	=	-2072.903
R 0( 6S 6S, 6S 9S)	=	1421.923
ZETA ( 5D/*6S5D*)	=	279.5595
R 2( 6S 5D, 5D 5D)	=	-14802.67
U 1( 5D, 6D)	=	-7607.609
R 0( 6S 5D, 6S 6D)	=	5029.050
Y 0( 5D, 6D)	=	122.6013
R 2( 6S 7S, 5D 5D)	=	3264.086
R 0( 6S 5D, 7S 5D)	=	6076.702
R 1( 6S 5D, 6P 6P)	=	-13590.59
R 2( 6S 5D, 5D 6D)	=	-1977.051
R 2( 6S 5D, 6D 5D)	=	-1342.660
U 1( 5D, 7D)	=	-3903.123
R 0( 6S 5D, 6S 7D)	=	-2450.461
R 2( 6S 5D, 7D 6S)	=	-255.6124
Y 0( 5D, 7D)	=	77.71341
U 1( 5D, 8D)	=	-2536.938
R 0( 6S 5D, 6S 8D)	=	1557.374
R 2( 6S 5D, 8D 6S)	=	-369.0913
Y 0( 5D, 8D)	=	55.60817
F 2( 5D, 5D)	=	21551.65
F 4( 5D, 5D)	=	13457.86
ZETA ( 5D/*5D2**)	=	279.5552
R 2( 7S 5D, 5D 5D)	=	-4130.266
R 0( 5D 5D, 5D 6D)	=	7844.297
R 2( 5D 5D, 5D 6D)	=	4893.149
R 4( 5D 5D, 5D 6D)	=	3299.580
R 2( 6S 8S, 5D 5D)	=	1761.155
R 2( 5D 5D, 6S 7D)	=	-748.2335
R 2( 6S 9S, 5D 5D)	=	1165.200
R 2( 6S 8D, 5D 5D)	=	-391.8370
G 0( 6S, 7S)	=	1398.603
R 1( 6S 7S, 6P 6P)	=	-1866.974
R 2( 6S 7S, 5D 6D)	=	3790.942
R 2( 6S 7S, 6D 5D)	=	1244.361
U 1( 7S, 8S)	=	-4572.703
R 0( 6S 7S, 6S 8S)	=	4130.630
R 0( 6S 7S, 8S 6S)	=	766.4016
U 1( 7S, 9S)	=	-2627.868

d'attribuer le nom  $6s7d$  au  ${}^1D_2$  à 35344 au lieu de  $6p2_2$ ; on obtient ainsi une inversion singulet triplet dans  $6s7d$ , mais celle-ci est classique dans les alcalino-terreux. On voit d'ailleurs que nos calculs en rendent compte. On voit que le spectre du Baryum, et probablement, celui de tous les alcalino-terreux; méritent une étude très approfondie, que nous n'avons pas pu mener dans le cadre de ce travail.

## 5) Le Spectre du Néon

### a) sans interaction de configuration

Les spectres des gaz rares sont plus complexes que ceux des alcalino-terreux, à cause du couplage JP assez particulier. Néanmoins, il semble que l'approximation du premier ordre y soit bien meilleure que pour les alcalins, si l'on en juge par les résultats, qui sont aussi bons que pour les alcalins. (Tableau 5).

Fait curieux, toutes les intégrales calculées correspondent assez bien aux valeurs paramétriques classiques, sauf une :  $G^\circ(2p, 3p)$ . Celle-ci n'intervient que sur un seul niveau de chaque configuration, et il est possible que la valeur paramétrique cache un "effet" de configurations perturbatrices.

### b) en couplage intermédiaire et mélange de configuration.

On voit ici (tableau 6) que les résultats du couplage intermédiaire sont aussi bons que ceux du couplage pur, quoique les mélanges soient assez importants. Le potentiel est le même dans les deux cas. Les niveaux pour lesquels l'écart est grand sont précisément ceux sur lesquels influe la valeur de cette intégrale  $G^\circ$ .

Ce spectre mériterait donc également une étude plus approfondie.

## 6) Conclusion

Nous avons vu que dans plusieurs cas, les résultats étaient bons, et que dans d'autres cas, il apparaît des effets qu'il faudrait examiner de plus près : corrections relativistes à l'énergie cinétique (Césium), perturbations sur le

TABLEAU 5  
Neon - Critère Spectroscopique

Couplage LS pur

$$U(R) = 1 + \begin{aligned} &+ .20000 + 0.1A0 \text{ EXP}(-13.05676 R) \\ &+ .20000 + 0.1A0 \text{ EXP}(-7.21039 R) \\ &+ .50000 + 0.1A1 \text{ EXP}(-3.67782 R) \end{aligned}$$

DERNIERS RESULTATS

Y=	62.418	X(I)=	13.06011	7.22655	3.67494
Y=	62.581	X(I)=	13.10182	7.16980	3.68292
Y=	62.272	X(I)=	13.05676	7.21039	3.67782
Y=	62.863	X(I)=	13.06341	7.18987	3.68117

	EXPERIENCE	CALCUL	DIFFERENCE
2P6			
1S0	.000	.000	.000
2P5*3S			
3P2	134043.789	134090.250	-46.461
3P0	134820.592	134863.062	-42.471
2P5*3P			
3D3	149659.000	149443.469	215.531
2P5*4S			
3P2	158603.070	158600.125	2.945
3P0	159381.939	159372.937	9.002
2P5*3D			
3P0	161511.590	161562.687	-51.096
3F4	161592.309	161654.844	-62.535
2P5*4P			
3D3	162832.684	162755.375	77.309
2P5*5S			
3P2	165830.145	165833.531	-3.387
3P0	166608.309	166606.344	1.965
2P5*4D			
3P0	166969.639	166995.187	-25.549
3F4	167002.008	167034.531	-32.523
2P5*4F			
3G5	167062.500	167077.312	-14.812
2P5*5P			
3D3	167561.029	167531.094	29.936
2P5*6S			
3P2	168926.627	168933.094	-6.467
3P0	169707.898	169705.906	1.992

ECART QUADRATIQUE MOYEN = 62.259



TABLEAU 6

Néon - Critère Spectroscopique  
 Interaction de Configuration  
 et couplage intermédiaire.  
 Etats de base : couplage J J'

U(R) = 1 +  
 + .20000+01A0 EXP(- 14.00922 R)  
 + .20000+01A0 EXP(- 8.24428 R)  
 + .50000+01A1 EXP(- 3.47499 R)

DERNIERS RESULTATS

Y=	617.657	X(1)=	14.01779	8.10293	3.49304
Y=	613.810	X(1)=	14.00922	8.24428	3.47499
Y=	614.894	X(1)=	14.01472	8.20532	3.47946
Y=	616.804	X(1)=	14.01561	8.17549	3.48427

EXPERIENCE                      CALCUL                      DIFFERENCE

2P6***					
150		.001		.000	.000
2P5*3S					
+3/2*2	134043.791		134193.594		-149.803
+3/2*1	134461.236		134610.625		-149.389
-1/2*0	134820.592		134917.281		-96.689
-1/2*1	135890.670		136426.750		-536.080
2P5*3P					
+1/2*1	148259.748		148216.625		43.123
+5/2*3	149659.002		149495.875		163.127
+5/2*2	149826.182		149690.187		135.994
+3/2*1	150123.553		149966.500		157.053
+3/2*2	150317.822		150286.156		31.666
+1/2*0	150919.393		155355.469		-4436.076
-3/2*1	150774.072		150666.875		107.197
-3/2*2	150860.471		150771.219		89.252
-1/2*1	151040.412		150952.625		87.787
-1/2*0	152972.697		150882.531		2090.166

TABLEAU 6 (suite)

2P5\*4S

+3/2*2	158603.072	158607.906	-4.834
+3/2*1	158797.955	158835.312	-37.357
-1/2*0	159381.939	159331.219	50.721
-1/2*1	159536.572	159545.719	-9.146

2P5\*3D

+1/2*0	161511.592	161539.000	-27.408
+1/2*1	161526.135	161560.344	-34.209
+7/2*4	161592.311	161624.500	-32.187
+7/2*3	161594.080	161633.500	-39.420
+3/2*2	161609.225	161642.656	-33.432
+3/2*1	161638.580	161697.375	-56.795
+5/2*2	161701.623	161745.219	-43.596
+5/2*3	161703.412	161748.031	-44.619
-5/2*2	162410.619	162392.562	18.057
-5/2*3	162412.139	162396.844	15.295
-3/2*2	162421.943	162408.719	13.225
-3/2*1	162437.643	162433.844	3.799

2P5\*4P

+1/2*1	162519.850	162525.406	-5.557
+5/2*3	162832.686	162760.625	72.061
+5/2*2	162901.096	162844.031	57.064
+3/2*1	163014.600	162958.531	56.068
+3/2*2	163040.330	162998.125	42.205
+1/2*0	163403.283	165379.156	-1975.873
-3/2*1	163659.248	163539.656	119.592
-3/2*2	163710.580	163606.219	104.361
-1/2*1	163709.701	163620.000	89.701
-1/2*0	164287.865	163457.000	830.865

2P5\*5S

+3/2*2	165830.146	165816.312	13.834
+3/2*1	165914.756	165920.281	-5.525
-1/2*0	166608.311	166539.000	69.311
-1/2*1	166658.486	166604.906	53.580

2P5\*4D

+1/2*0	166969.639	166967.594	2.045
+1/2*1	166977.322	166983.500	-6.178
+7/2*4	167002.010	167001.656	.354
+7/2*3	167003.104	167006.844	-3.740
+3/2*2	167013.537	167016.406	-2.869
+3/2*1	167028.959	167142.469	-113.510
+5/2*2	167049.580	167056.812	-7.232
+5/2*3	167050.639	167058.062	-7.424
-5/2*2	167796.939	167743.406	53.533
-5/2*3	167797.865	167746.281	51.584
-3/2*2	167798.916	167747.937	50.979
-3/2*1	167809.725	167765.844	43.881

2P5\*5P

+1/2*1	167451.439	167446.219	5.221
+5/2*2	167593.182	167555.656	37.525
+5/2*3	167561.029	167516.625	44.404
+3/2*1	167641.529	167602.844	38.686
+3/2*2	167650.600	167616.031	34.568

TABLEAU 6 (fin)

+1/2*0	167869.168	168052.500	-183.332
-3/2*1	168357.439	168258.906	98.533
-3/2*2	168380.689	168287.531	93.158
-1/2*1	168360.572	168281.000	79.572
-1/2*0	168588.828	169105.250	-516.422
2P5*6S			
+3/2*2	168926.627	168907.500	19.127
+3/2*1	168969.330	168961.000	8.330
-1/2*0	169707.900	169631.562	76.338
-1/2*1	169729.604	169661.187	68.416
2P5*6P			
+1/2*1	169750.111	169734.000	16.111
+5/2*3	169799.150	169765.156	33.994
+5/2*2	169816.600	169785.562	31.037
+3/2*1	169841.451	169811.187	30.264
+3/2*2	169845.791	169815.187	30.604
+1/2*0	169978.699	172407.187	-2428.488
-3/2*1	170586.939	170497.844	89.096
-3/2*2	170599.189	170512.375	86.814
-1/2*1	170580.350	170508.281	72.068
-1/2*0	170691.322	170316.375	374.947

ECART QUADRATIQUE MOYEN = 613.793

fondamental (Alcalino-terreux), Intégrale  $G^{\circ}$  ( $2p\pi\phi$ ) dans le Néon.

La méthode du potentiel paramétrique, avec le critère spectroscopique, est donc une véritable extension de la méthode paramétrique, classique, ouvrant la voie à une étude approfondie de spectres que l'on croyait bien connus.

:

TABLEAU 7

=====

Alcalins - Critère HFGS (Energies du fundamental)

	$\alpha_1$	$E_0$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$E_0$	H F
LITHIUM	1,703	-7,47171	2,431	1,202	1,602	-7,4753	-7,43277
SODIUM	2,490	-161,7800	5,536	25,36	3,319	-161,834	-161,8599
POTASSIUM	2,4218	-595,381	4,388	19,235	2,055	-599,125	-599,1652
RUBIDIUM	3,467	-2923,512	5,873	57,87	2,832	-2938,034	-2938,358
CESIUM			3,0	-138,3	10,29	-7544,618	-7553,943

Formule complète

CESIUM	: 2 g <sub>0</sub>	: 8 g <sub>1</sub>	: 18 g <sub>2</sub>	: 18 g <sub>2</sub>	: 8 g <sub>1</sub>	: -7553,19	: -7553,698
	: 108,5	: 35,73	: 19,46	: 6,285	: 2,041	:	:
	:	:	:	:	:	:	:

### 3 - Critère H F G S

Selon ce critère, on recherche le minimum de l'énergie totale moyenne d'une classe d'épreuve :

$$S(\alpha) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N E_j^{(0)}(\alpha)$$

Pour juger de la qualité, au sens variationnel, de nos résultats, il faut les comparer à des calculs de Hartree-Fock, s'inspirant du même critère.

Mais, il faut noter deux détails :

- a) l'énergie totale trouvée par Hartree-Fock doit toujours être plus basse que la notre, car notre potentiel n'étant pas auto-cohérent, notre approximation est plus grossière.
- b) d'autre part, les résultats de Hartree-Fock ne sont connus, en général que pour les fondamentaux. Il nous faut donc comparer les énergies des fondamentaux, que nous n'avons pas cherché à minimiser directement. Ceci est une cause supplémentaire de différence qui est au désavantage du potentiel paramétrique.

#### 1) les Alcalins

On voit sur le tableau 7, les résultats pour les alcalins. On remarque que les paramètres ont des valeurs assez différentes de celles du critère précédent.

Les deux critères ne sont donc pas équivalents pour le potentiel.

D'autre part, les énergies obtenues avec les deux formules sont très voisines pour le Lithium et le Sodium, confirmant encore que la répartition de charges des couches complètes est assez correctement décrite jusqu'au Sodium par la formule simplifiée.

Par contre, le Césium est mal représenté par une formule à trois paramètres, alors que la formule complète donne un très bon résultat.

#### 2) Alcalino-terreux et Autres

Pour ces atomes également, la formule complète donne d'excellents résultats, comme on peut le voir au tableau 8. Pour le Nickel, nous avons fait varier

- T A B L E A U 8 -

Alcalino-terreux - H F G S (fondamental)

	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	Eo	HF	
BERYLLIUM	2fo 4,424	1fo 0,8146				-14,5642	-14,57307	
MAGNESIUM	2fo 31,90	8gl 5,853	1fo 1,2111			-199,195	-199,6152	
CALCIUM	2fo 30,08	8gl 12,72	8gl 2,864	1fo 2,666		-676,696	-676,7600	
BARYUM	2fo 115,3	8gl 37,87	18g2 22,34	18g2 7,475	8gl 2,200	1fo 1,050	-7883,19	-7883,554

Autres Atomes

						Eo	H. F.
NICKEL	2fo 37,28	8gl 18,73	8gl 7,872	1,43fo 1,582	7,867f2 4,902	-1506,771	-1506,820
NEON	2fo 10,45	2fo 6,924	5f1 3,625			-128,421	-128,547

les coefficients qui sont homogènes à des nombres d'électrons, ce qui fait que les électrons des configurations extérieures ( $d^8 s^2$ ,  $d^9 s$ , etc..) se meuvent dans un potentiel effectif de plusieurs répartitions de charges.

### 3) Effet de l'auto-cohérence

On peut remarquer que la différence des énergies totales Hartree-Fock et des nôtres est pratiquement la même quel que soit l'atome. Or, cette différence d'énergie représente des effets de second ordre, qu'on pourrait appeler "effet de l'auto-cohérence", ou "effet de corrélation". On voit donc que les effets sont petits devant les valeurs de l'énergie totale.

Nous avons donc là un critère simple pour calculer les fonctions radiales à priori, qui a presque les mêmes qualités que Hartree-Fock.



- T A B L E A U 9 -

Alcalins - Critère C A C

1 Paramètre

	$\alpha_1$	$\langle H1 \rangle$ (U. a)	$E_g^\circ$ (U. a)
LITHIUM	0,537	0,198	- 7,363
SODIUM	1,130	0,680	- 150,82
POTASSIUM	1,132	3,362	- 590,97

3 Paramètres

	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\langle H_1 \rangle$ (U. a)	$E_o^\circ$ (U. a)
LITHIUM	4,382	13,33	4,099	0,0122	- 6,945
POTASSIUM	1,952	15,86	1,761	3,198	- 589,4

- T A B L E A U 10 -

Alcalins - Critère de Condon et Shortley

	$\alpha_1$	$\langle H1 \rangle$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_2$	$\langle H1 \rangle$
LITHIUM	2,137	222,6	8,367	11,50	4,225	10,36
SODIUM	2,464	38	6,084	25,28	3,119	10,29
POTASSIUM	2,259	172,				
RUDIUM	2,717	343	7,743	69,20	2,668	32,1
CESIUM			3,0	3,704	1,333	788

Formule complète

$\langle H1 \rangle$  cm-1

	2 g0	8 g1	18 g2	18 g2	8 g1	
CESIUM	86,06	36,34	20,27	7,995	1,985	27,4

TABLEAU 11

Potassium - Critère Spectroscopique à l'ordre 1

$$U(R) = 1 + .18000+02 R^0 \text{ EXP}(- 3.55373 R) + .10266+02 R^1 \text{ EXP}(- 1.75619 R)$$

	EXPERIENCE	CALCUL	DIFFERENCE
4S	.000	-.000	.000
4P	13023.650	12857.275	166.375
5S	21026.800	21022.079	4.720
3D	21534.999	21623.553	-88.554
5P	24713.950	24648.758	65.192
4D	27397.450	27399.816	-2.366
6S	27450.649	27456.315	-5.665
4F	28127.700	28165.700	-38.001
6P	29004.880	28982.469	22.411
5D	30185.400	30182.700	2.700
7S	30274.259	30284.649	-10.389
5F	30605.600	30635.034	-29.434
7P	31073.960	31067.957	6.003
6D	31695.550	31697.327	-1.777
8S	31764.950	31777.973	-13.024
6F	31953.000	31976.594	-23.594
8P	32229.220	32232.554	-3.334

ECART QUADRATIQUE MOYEN = 55.765

IONISATION = 35025.740

	<1/R3>	ZETA	[PSI(0)]2	< V >
3D	.01194900	.430		.002346
4S			8.749232	29.763240

TABLEAU 12

Potassium - Critère HFCS

U(R) = 1 +  
 + .18000+02 R 0 EXP(- .438885 R)  
 + .19235+02 R 1 EXP(- 2.05536 R)

CALCUL A PRIORI.

	EXPERIENCE	CALCUL	DIFFERENCE
4S	.000	.000	.000
4P	13023.650	11414.879	1608.771
5S	21026.800	18978.138	2048.662
3D	21534.999	20181.004	1353.996
5P	24713.950	22382.693	2331.257
4D	27397.450	25638.889	1758.761
6S	27450.649	25042.102	2408.547
4F	28127.700	25516.620	2611.080
6P	29004.880	26503.259	2501.621
5D	30185.400	28062.641	2122.759
7S	30274.259	27750.733	2523.526
5F	30605.600	27985.822	2619.778
7P	31073.960	28508.698	2565.262
6D	31695.550	29367.676	2327.874
8S	31764.950	29193.655	2571.295
6F	31953.000	29327.208	2625.792
8P	32229.220	29636.510	2592.710

IONISATION = 32375.925  
 ENERGIE TOTALE = 599.12509000 (FONDAMENTAL)

	<1/R3>	ZETA	CPSI(0)J2	< V >
3D	.04578206	2.306		.249649
4S			8.744789	.515153

TABLEAU 13

Potassium - Critère C.A.C.

U(R) = 1 +

+ .18000+02 R 0 EXP(- 2.22235 R)  
 + .20311+02 R 1 EXP(- 1.76210 R)

	EXPERIENCE	CALCUL	DIFFERENCE
4S	.000	.000	-.000
4P	13023.650	47963.149	-34939.499
5S	21026.800	-293937.250	314964.050
3D	21534.999	1367204.000	-1345669.000
5P	24713.950	-295263.710	319977.660
4D	27397.450	37049.020	-9651.570
6S	27450.649	-296566.780	324017.440
4F	28127.700	-299002.540	327130.240
6P	29004.880	-295988.890	324993.770
5D	30185.400	-293297.240	323482.640
7S	30274.259	-295652.290	325926.550
5F	30605.600	-296534.420	327140.020
7P	31073.960	-295178.330	326252.290
6D	31695.550	-294094.310	325789.850
8S	31764.950	-294794.700	326559.660
6F	31953.000	-295195.430	327148.430
8P	32229.220	-294473.600	326702.810

ECART QUADRATIQUE MOYEN = 3.228

IONISATION = -292153.700

ENERGIE TOTALE = -589.76551000 (FONDAMENTAL)

<1/R3>

ZETA

[PSI(0)]2

< V >

3D 12.34357640 1294.012 20.537260

4S 93.856357 4.438111

TABLEAU 14

Potassium - Critère de Condon et Shortley

$U(R) = 1 +$   
 $+ .18000+02 R - 0 \text{ EXP}(- 3.54467 R)$   
 $+ .10456+02 R - 1 \text{ EXP}(- 1.73154 R)$

CALCUL A PRIORI

	EXPERIENCE	CALCUL	DIFFERENCE
4S	.000	-.000	.000
4P	13023.650	12269.259	734.391
5S	21026.800	20152.681	874.118
3D	21534.999	20619.558	915.442
5P	24713.950	23697.747	1016.204
4D	27397.450	26337.115	1060.334
6S	27450.649	26425.904	1024.746
4F	28127.700	27031.941	1095.759
6P	29004.880	27930.321	1074.559
5D	30185.400	29088.502	1096.898
7S	30274.259	29201.736	1072.524
5F	30605.600	29501.207	1104.392
7P	31073.960	29977.507	1096.452
6D	31695.550	30587.359	1108.191
8S	31764.950	30672.850	1092.100
6F	31953.000	30842.678	1110.322
8P	32229.220	31124.422	1104.798
ECART QUADRATIQUE MOYEN =		63.564	
IONISATION =		33891.598	
	<1/R3>	ZETA	[PSI(0)]2 < V >
3D	.01777925	.728	.174369
4S		9.356749	.537678

#### IV - Critère C.A.C.

Il consiste à chercher le minimum de  $\left[ \sum_{j=1}^N (\psi | H | \psi)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$

Nous n'avons appliqué le critère qu'à quelques atomes alcalins. Nous en comprendrons la raison lors de la comparaison ultérieure des différents critères.

Mais on peut déjà remarquer sur le tableau 9 que si la formule à trois paramètres permet d'obtenir des valeurs de  $H_1$  plus petites, l'énergie totale est plus haute qu'avec la formule à un paramètre. Ceci nous montre donc déjà qu'il y a en quelque sorte incompatibilité entre ce critère et le précédent. On remarque également que l'analyse du chapitre III est justifiée par le fait que la conséquence de ce critère est bien une énergie à l'ordre zéro qui devient presque égale à l'énergie totale.

#### V - Critère de Condon & Shortley

Ici on ne minimise que la valeur moyenne de  $H^1$  portant sur les couches ouvertes (voir chapitre IV par. V). On remarque sur le tableau 10 que cette valeur devient beaucoup plus petite que les valeurs précédentes, puisqu'elle s'exprime maintenant en  $\text{cm}^{-1}$ . Nous verrons, lors de la comparaison avec l'expérience que ce potentiel ne donne pas des valeurs ridicules des énergies comme le précédent. Nous pensons que cela est dû au fait qu'il s'agit d'alcalins, et on a alors quelque chose d'analogue au critère spectroscopique à l'ordre zéro.

#### VI - Comparaison des critères

Nous avons jusqu'à présent jugé chaque potentiel optimal selon le critère qui a servi à l'obtenir. Nous avons vu que les potentiels ainsi obtenus étaient assez différents d'après les valeurs des paramètres.

Examinons maintenant les tableaux 11, 12, 13, 14, où l'on voit le spectre de Potassium calculé suivant les quatre critères. On remarque que, pour la comparaison avec l'expérience, les critères HFGS et CCS ne sont pas ridicules, ce qui n'est pas vrai du critère C.A.C. De plus, pour HFGS et CCS, la différence entre théorie et expérience

ce est presque constante pour tous les niveaux , et cela peut s'interpréter par le fait que l'énergie du fondamental n'est pas assez basse, tandis que pour le C.A.C. le fondamental n'est plus le plus bas niveau.

Enfin, on voit que les intégrales ZETA (c. a. d.  $\int_{nl}$ , constante de couplage spin-orbite) sont énormes ainsi que les intégrales  $\langle 1/r^3 \rangle$ .

Dans ces conditions, on comprend que nous n'ayons pas appliqué ce critère à d'autres atomes. On voit également tout l'intérêt de l'analyse théorique des critères que nous avons faite au chapitre III, qui nous a permis de montrer que ce critère ne correspond pas à une bonne approximation des fonctions d'onde solution de l'équation de Schrödinger.

## VII - Conclusion

Nous avons appliqué notre méthode à plusieurs types d'atomes différents, pour les quatre critères. Les résultats montrent que d'un point de vue pratique, deux seulement de ces critères ont un intérêt.

- le critère spectroscopique, qui donne des E.Q.M. comparables à ceux de la méthode paramétrique classique
- le critère HFGS , dont les résultats sont très semblables à ceux des calculs Hartree-Fock.
- les deux autres critères, C.A.C. et C.C.S., ne sont pas utilisables pratiquement. Mais leur intérêt théorique est grand, car nous avons montré au chapitre III, et les résultats le confirment, qu'ils ne donnent pas de bonnes approximations des fonctions d'onde..



## C O N C L U S I O N

Nous allons ici résumer la méthode que nous avons décrite dans ce mémoire, rappeler quelques résultats, et comparer brièvement les critères de qualité étudiés.

### 1 - Résumé de la méthode -

Nous nous plaçons dans le cadre de la théorie des perturbations, appliquée aux atomes isolés grâce à l'introduction d'un champ central fictif. Nous montrons que ce champ n'est pas indifférent, dans la mesure où les calculs ne tiennent pas compte de tous les ordres (jusqu'à l'infini) des corrections de perturbations. Nous demandant alors comment choisir le potentiel, nous sommes amenés à la notion de critère de qualité. Pour les fonctions d'onde, la satisfaction de ces critères revient à la minimisation de fonctionnelles, dont nous montrons qu'elles correspondent à des distances dans un espace de fonctions. En généralisant ces distances à des ensembles de résultats obtenus avec ces potentiels, nous arrivons à définir des potentiels optimaux. Pour les calculer, nous les représentons par des formules analytiques dépendant de quelques paramètres, que nous ajustons pour rendre minimale une fonction  $S(\alpha)$  correspondant au critère choisi. Ces fonctions  $S(\alpha)$ , que nous décrivons au paragraphe suivant, font intervenir les énergies, et les fonctions d'onde radiales, que nous calculons numériquement, suivant les méthodes employées dans les programmes de Hartree-Fock.

Pour obtenir le minimum de ces  $S(\alpha)$ , nous avons adapté une méthode de tâtonnement systématique extrêmement efficace, mise au point au centre de calcul d'Orsay. Grâce à cette méthode, nous avons aisément pu obtenir des résultats pour différents critères, que nous allons rappeler brièvement.

## 2 - Résultats -

Nous avons optimisé des potentiels pour des alcalins, des alcalino-terreux et un gaz rare. Nous n'avons jamais utilisé plus de 7 paramètres, et leur nombre ne dépasserait pas la douzaine pour les atomes les plus lourds et les plus complexes. Ces potentiels ont des propriétés différentes selon le critère choisi, et nous allons décrire leur utilité en rassemblant quelques résultats typiques.

### a) Critère Spectroscopique -

La fonction à minimiser est l'écart quadratique moyen entre expérience et théorie à l'ordre  $p$ , à une constante près.

$$S_p(\alpha) = \left[ \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (E_j^{(p)}(\alpha) - E_j^{\text{exp}})^2 \right] \frac{1}{2}$$

Nous avons fait des calculs à l'ordre zéro pour les alcalins, à l'ordre un pour les alcalins, les alcalino-terreux, le Néon et deux calculs avec mélange de configurations. Les E.Q.M. sont de l'ordre de 30  $\text{cm}^{-1}$  pour les alcalins à l'ordre zéro, de 100  $\text{cm}^{-1}$  à l'ordre un (car les calculs sont moins "effectifs"). Pour le Néon, on a obtenu 63  $\text{cm}^{-1}$  sur 170.000  $\text{cm}^{-1}$  (17 niveaux et 3 paramètres).

Avec ce critère, on a donc une extension de la méthode paramétrique classique, qui donne les fonctions radiales en même temps que les fonctions angulaires. Ceci permet d'utiliser et de prévoir, les hauteurs des configurations, et de déduire des niveaux expérimentaux, toutes les intégrales radiales souhaitées.

### b) Critère variationnel (H F G S)

On minimise, ici, la moyenne des énergies totales des niveaux étudiés.

$$S_1(\alpha) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N E_j^{\text{tot}}(\alpha)$$

C'est donc une généralisation à un spectre de la méthode Hartree-Fock, où l'on minimise l'énergie totale d'un niveau. Les résultats ainsi obtenus se comparent très bien avec les énergies totales de Hartree-Fock classique. Par exemple,

pour le Baryum, le fondamental est à - 7883,56 u. a. (HF) et nous trouvons - 7883,19 u. a. Mais, de plus, la structure générale du spectre est préservée, à cause de l'hypothèse du champ central, et les fonctions obtenues sont orthogonales, ce qui rend aisés les calculs en couplage intermédiaire, et en interaction de configurations.

Avec ce critère, on a donc un outil commode pour les investigations "à priori".

### c) Les critères perturbatifs (C.A.C. et C.C.S.)

Il s'agit, ici, de rendre minimal l'Hamiltonien perturbateur  $H_1$ . Soit

$$S(\underline{\alpha}) = \left[ \sum_{j=1}^N (\Psi_j(\underline{x}) | H_1(\underline{x}) | \Psi_j(\underline{x}))^2 \right]^{\frac{1}{2}},$$

pour le critère Accélérateur de Convergence (CAC), et la restriction de cette expression aux couches ouvertes pour le critère de Condon et Shortley (CCS). Au premier abord, les résultats du critère CAC nous ont semblé aberrants, l'ordre des niveaux n'étant pas conservé, les intégrales ayant des valeurs, jusqu'à 1000 fois, trop grandes ou trop petites. Mais, comme nous le verrons nous avons pu justifier cela par une analyse en terme de distances des fonctions d'onde. Le critère CCS donne apparemment des résultats meilleurs, mais nous pensons que ce n'est le cas que pour les alcalins.

### 3 - Discussion et comparaison

Avec les critères spectroscopique et variationnel, nous avons en fait, deux méthodes différentes et valables d'étude des atomes. Ces deux méthodes ont une même limite fondamentale, qui est la convergence de la théorie des perturbations. Plus précisément, il peut arriver que, pour certains effets, des fonctions d'onde d'ordre élevé soient nécessaires, et, dans ce cas-là, les calculs deviendront fort longs, mais non impossibles.

Le fait étonnant est que les potentiels optimaux selon ces deux critères, d'esprits si différents, ont des propriétés beaucoup moins dissemblables.

que ce que l'on aurait pu attendre.

Par contre, le critère accélérateur de convergence donne, lui, des résultats sans rapport, ni avec les deux précédents, ni avec l'expérience.

Nous avons pu expliquer cela, en montrant que les deux premiers critères correspondaient à une bonne approximation des fonctions d'onde exactes, alors que le troisième donne un opérateur  $H_0$  dont la valeur moyenne est proche de l'énergie totale exacte. Nous avons montré que, dans ces conditions, les fonctions propres de  $H_0$  ne peuvent pas être une bonne approximation des fonctions exactes. Ceci éclaire d'un jour nouveau la théorie des perturbations pour les atomes isolés. En effet, paradoxalement, il ne semble pas souhaitable que la perturbation soit la plus petite possible, pour que les résultats soient les meilleurs. Cette question mérite évidemment d'être approfondie, et nous pensons le faire en définissant et en étudiant de nouveaux critères.

Ainsi, la méthode du potentiel paramétrique peut servir, non seulement à calculer et à interpréter des spectres atomiques, mais encore à explorer un nouveau champ d'investigation : l'étude comparative des critères de qualité pour les solutions approchées de l'équation de Schrödinger.

APPENDICE A

=====

RAPPELS d'ANALYSE FONCTIONNELLE

Toutes les notions que nous rappelons ici sont utilisées au chapitre III. Pour plus de détails, voir la référence (49).

I. Espace vectoriel

Un espace vectoriel est un ensemble qui a les propriétés suivantes :

1. On peut définir une loi de composition interne (appelée addition) :

$$x \in E, y \in E \Rightarrow x + y \in E$$

Cette loi doit être commutative et associative .

2. On peut définir une loi de composition externe (appelée multiplication) avec un élément d'un corps C (habituellement le corps des nombres complexes)

On a alors :

a.  $x \in E, \lambda \in C \Rightarrow \lambda x \in E$

b.  $\lambda(\mu x) = (\lambda\mu)x$

c.  $(\lambda + \mu)x = \lambda x + \mu x$

$$\lambda(x+y) = \lambda x + \lambda y$$

d.  $e x = x$                       e élément unité de C

e.  $o x = \theta$                       o élément nul de C ;  $\theta$  élément nul de E

Exemples :

1. Espace M des suites finies de nombres réels bornés

$$x \in M \text{ si } x = \{\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N\} \text{ et } |\xi_i| < \infty \quad i = 1, \dots, N$$

N est la dimension de cet espace.

si  $y = \{\eta_1, \dots, \eta_N\}$  , l'addition est définie par

$$x+y = \{\xi_1+\eta_1, \xi_2+\eta_2, \dots, \xi_N+\eta_N\}$$

2. Espace L2 (R<sub>3</sub>) des fonctions de carrés sommables définies sur la droite réelle. Il est de dimension infinie.

L'addition est l'addition habituelle des fonctions.

L'espace  $L^2(\mathbb{R}^{3N})$  des fonctions de carré sommables à  $3N$  variables et deux fois dérivables est particulièrement important. C'est en effet dans cet espace que nous pouvons définir l'opérateur Hamiltonien.

Dans cet espace, nous pourrions distinguer successivement les sous-espaces suivants :

-  $(L^2(\mathbb{R}_3))^{\otimes N}$ , qui est l'espace des combinaisons linéaires de produits de fonctions définies sur  $\mathbb{R}_3$  et possédant les mêmes propriétés que ci-dessus.

-  $D_N$ , sous-espace du précédent ne contenant que les fonctions antisymétriques par rapport à l'échange de deux jeux de coordonnées. On a :

$$L^2(\mathbb{R}^{3N}) \supset (L^2(\mathbb{R}_3))^{\otimes N} \supset D_N$$

## II - Fonctionnelle (ou forme)

a) une fonctionnelle est un opérateur qui fait correspondre un espace vectoriel au corps des réels.

- Exemple : Le produit scalaire fait correspondre à tout couple de vecteurs un nombre réel

- Quand on a défini un produit scalaire, noté

$$(x | y)$$

on peut définir des fonctionnelles par

$$f(x) = (x | A x) \quad (x | A | x)$$

ou  $A$  est un opérateur.

Exemple : dans l'espace  $L^2(\mathbb{R})$ , on peut définir un produit scalaire par

$$(x | y) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) y(t) dt$$

Dans l'espace  $L^2(\mathbb{R}^{3N})$ , avec le même produit scalaire, on peut définir la fonctionnelle

$$E(x) = \frac{(x | H | x)}{(x | x)}$$

ou  $H$  est l'opérateur Hamiltonien.

b) on dit qu'une fonctionnelle  $f(x)$  est linéaire si

$$f(x + y) = f(x) + f(y)$$

La fonctionnelle  $E'$  n'est pas linéaire, en effet.

$$E'(x+y) = \frac{(x|H|x) + (y|H|y) + 2(x|H|y)}{(x|x) + (y|y)} \neq \frac{(x|H|x)}{(x|x)} + \frac{(y|H|y)}{(y|y)}$$

nous avons utilisé la propriété d'hermiticité de  $H$  :

$$(x|H|y) = (y|H|x)$$

### 3. Distance

a) une distance est une fonctionnelle, qui a tout couple d'éléments d'un espace fait correspondre un nombre réel positif, et qui satisfait aux axiomes suivants :

$\rho(x, y)$  ( $x, y \in E$ ) est une distance pour l'espace  $E$  si

$$1. \rho(x, y) \geq 0 \text{ et } \rho(x, y) = 0 \iff x = y$$

$$2. \rho(x, y) = \rho(y, x)$$

3. inégalité triangulaire

$$\rho(x, y) + \rho(y, z) \geq \rho(x, z)$$

On peut définir plusieurs distances dans un même espace.

Exemples :

- dans l'espace  $M$ , on peut définir :

$$\rho_m(x, y) = \left( \sum_{i=1}^N |\xi_i - \eta_i|^m \right)^{\frac{1}{m}}$$

pour toutes les valeurs de  $m \geq 1$ .

- Les deux premiers axiomes sont évidemment satisfaits. L'inégalité triangulaire résulte de l'inégalité de Minkowski : (49)(p. 214) qui s'énonce

$$\left( \sum_{i=1}^N |\xi_i + \eta_i|^p \right)^{\frac{1}{p}} \leq \left( \sum_{i=1}^N |\xi_i|^p \right)^{\frac{1}{p}} + \left( \sum_{i=1}^N |\eta_i|^p \right)^{\frac{1}{p}}$$

- Lorsqu'on prend la limite  $m = \infty$  dans cette distance, on obtient la distance de Tchebycheff.

$$\rho_\infty(x, y) = \max |\xi_i - \eta_i|$$

on vérifie aisément que les trois axiomes sont satisfaits.

b) Espaces métriques : Lorsqu'on peut définir une distance dans un espace, on dit qu'il est métrique.

C'est grâce à la notion de distance qu'on peut définir la convergence des suites dans les espaces métriques.

Soit  $\{x_n\}$  une suite de E

Si  $\rho(x_m, x_n) < \varepsilon$  pour tout m et n  $\geq n_0$ , on dit que  $\{x_n\}$  est une suite de Cauchy.

c) Espaces complets : un espace métrique est complet si toute suite de Cauchy converge vers un élément de cet espace :

$$x_n \rightarrow x \quad \text{si}$$

$$\rho(x_n, x) < \varepsilon \quad \text{pour } n > n_0$$

Exemples : l'ensemble des nombres rationnels n'est pas complet. L'ensemble des nombres réels est complet.

On peut montrer que l'espace M est complet.

d) Espaces compacts :

On dit qu'un espace E est compact si, de toute suite infinie de E, on peut extraire une suite convergente.

Un segment borné et fermé de la droite réelle est compact d'après le théorème de Bolzano-Weierstrass.

L'espace M est compact parce que les suites sont bornées.

L'espace  $L^2(\mathbb{R})$  n'est pas compact.

- On remarque que ces propriétés dépendent de la distance introduite.

#### 4. Norme

a) Une norme sur un espace E est une fonctionnelle, qui satisfait les axiomes suivants (norme de x s'écrit  $\|x\|$ )

1.  $\|x\| \geq 0$  et  $\|x\| = 0 \iff x = 0$

2.  $\|\lambda x\| = |\lambda| \|x\|$  (homogénéité)

3.  $\|x + y\| \leq \|x\| + \|y\|$  (inégalité triangulaire)

- Exemples :

- dans  $L^2(\mathbb{R})$   $\left( \int_{-\infty}^{+\infty} |x(t)|^2 dt \right)^{\frac{1}{2}} = \|x\|$

L'inégalité triangulaire résulte de l'inégalité de Minkowski pour les intégrales (49)



dans  $M$   $(\sum_{i=1}^N |\xi_i|^m)^{\frac{1}{m}}$

est une norme,

en particulier, pour  $m = \infty$

$$\|x\| = \max_i |\xi_i|$$

est une norme, comme on peut le vérifier.

b) à toute norme on peut associer une distance (mais la réciproque n'est pas vraie) ainsi

$$\rho(x, y) = \|x - y\|$$

Exemple : Dans  $L^2(\mathbb{R})$

$$\|x - y\| = \left( \int_{-\infty}^{\infty} |x(t) - y(t)|^2 dt \right)^{\frac{1}{2}}$$

est une distance

c) Voici un exemple de fonctionnelle qui n'est pas une norme

$$E'(x) = \frac{(x | H | x)}{(x | x)} \quad x \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}_{2N})$$

en effet cette fonctionnelle n'est pas homogène:

$$E'(\lambda x) = E'(x) \quad \forall \lambda$$

et on ne peut pas non plus montrer l'inégalité triangulaire.

d) Eléments normés. Un élément est normé lorsqu'il est divisé par sa norme.

$$x' = \frac{x}{\|x\|} \quad \text{est normé.}$$

On a alors  $\|x'\| = 1$ .

Exemple : dans  $\mathcal{L}^2(3N)$  on peut définir une norme par

$$\left( \int_{\mathbb{R}_{2N}} \phi^* \phi d\tau \right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{(\phi | \phi)}$$

alors  $\frac{\phi}{\|\phi\|}$  est normée (ou normalisée.)

Remarque : L'ensemble des éléments normés ne constitue pas en général un espace vectoriel. En effet, si

$$\|x\| = 1 \quad \text{et} \quad \|y\| = 1, \quad \|x + y\| \neq 1, \quad \text{donc on ne peut pas}$$

définir une addition dans l'ensemble des éléments normés.

C'est pourquoi nous exprimerons toujours l'énergie par la fonctionnelle

$$E'(\phi) = \frac{(\phi | H | \phi)}{\|\phi\|^2}, \quad \text{qui est définie dans tout l'espace } \mathcal{L}^2(3N).$$

Nous avons ainsi défini succinctement les notions dont nous avons besoin.

Appendice B -

CALCUL DE LA FORMULE COMPLETE

Soit une répartition de charge correspondant à un électron décrit par la fonction radiale :

$$R_{nl}(r) = A r^{l+1} e^{-\frac{\alpha}{2} r}$$

Si on introduit la densité radiale de charge :

$$D(r) = \frac{\rho(r)}{4\pi r^2}$$

où  $\rho(r)$  est la densité volumique, on a :

$$D(r) = R_{nl}^2(r)$$

un électron ayant une charge négative, on obtient :

$$D(r) = -N r^{2l+2} e^{-\alpha r}$$

où 
$$\frac{1}{N} = \frac{(2l+2)!}{\alpha^{2l+3}}$$

Cette densité de charge étant sphérique, le potentiel ne dépend que de  $r$ , et on peut écrire l'équation de Poisson :

$$\frac{d^2}{dr^2} (r V(r)) = \frac{-D(r)}{r}$$

Posons alors 
$$y(r) = r V(r)$$
$$p = 2l + 1$$

On a l'équation :

$$\frac{d^2 y}{dr^2} = N r^p e^{-\alpha r} \quad (1)$$

La solution  $y$  doit être de la forme :

$$y(r) = e^{-\alpha r} f(r) + C_1 r + C_2 \quad (2)$$

où  $f(r)$  est un polynôme de degré  $p$ . En effet, la dérivée d'ordre quelconque d'une fonction produit d'exponentielle par un polynôme de degré  $p$  est encore un produit d'une exponentielle par un polynôme de degré  $p$ .

Soit

$$f(r) = a_p r^p + a_{p-1} r^{p+1} + \dots + a_0$$

l'équation (1) s'écrit alors :

$$\frac{d^2 f}{dr^2} - 2\alpha \frac{df}{dr} + \alpha^2 f = N r^p e^{-\alpha r}$$

égalant les coefficients des diverses puissances de r, on obtient :

$$a_p = \frac{N}{\alpha^2}$$

$$a_{p-1} = a_p \frac{2\alpha p}{\alpha^2} = \frac{2N}{\alpha^3}$$

et

$$a_{p-k} = \frac{N}{\alpha^2} \frac{(2 - (p-k+1) \cdot k \cdot p (p-1) \dots (p-k+2))}{\alpha^{k+1}} - \frac{(k-1)(p-k+2)(p-k+1)p(p-1)\dots(p-k+3)}{\alpha^k}$$

$$= N \frac{(k+1)}{\alpha^2} \frac{p!}{(p-k)!} \frac{1}{\alpha^k}$$

Soit  $f(r) = N \sum_{k=0}^p \left( \frac{k+1}{\alpha^2} \frac{p!}{(p-k)!} \frac{1}{\alpha^k} \right) r^{p-k}$

posons  $j = p - k$

on a  $f(r) = \frac{N p!}{\alpha^{p+2}} \sum_{j=0}^p (p-j+1) \frac{(\alpha r)^j}{j!}$

or  $N = \frac{\alpha^{p+2}}{(p+1)!}$

en reportant dans l'équation (2), on obtient :

$$y(r) = e^{-\alpha r} \left\{ \sum_{j=0}^p \left(1 - \frac{j}{p+1}\right) \frac{(\alpha r)^j}{j!} \right\} + C_1 r + C_2$$

Mais lorsque  $r \rightarrow \infty$ , on doit avoir :

$$\left[ V(r) \right]_{r \rightarrow \infty} = -\frac{1}{r}$$

donc  $C_1 = 0$   
 $C_2 = -1$

Le potentiel électrique produit par la charge est donc :

$$V(r) = \frac{-1 + e^{-\alpha r} \sum_{j=0}^P \left(1 - \frac{j}{P+1}\right) \frac{(\alpha r)^j}{j!}}{r}$$

Supposons alors que l'on assemble un noyau de charge  $Z$  et  $Z - 1$  électrons de même répartition de charge, on obtient :

$$V(r) = \frac{Z}{r} + \frac{(Z-1) (-1 + e^{-\alpha r} f(r))}{r}$$

$$= \frac{(Z-1) e^{-\alpha r} f(r) + 1}{r}$$

et l'énergie potentielle d'un électron dans ce champ est

$$U(\alpha, r) = -e V(r)$$

$$= - \frac{(Z-1) e^{-\alpha r} f(r) + 1}{r}$$

On peut alors représenter l'effet des diverses couches et sous-couches avec les deux fonctions :

$$f_\ell(\alpha, r) = e^{-\alpha r} \sum_{j=0}^{2\ell+1} \left(1 - \frac{j}{2\ell+2}\right) \frac{(\alpha r)^j}{j!}$$

$$g_L(\alpha, r) = \frac{\sum_{\ell=0}^L (4\ell+2) f_\ell(\alpha, r)}{\sum_{\ell=0}^L (4\ell+2)}$$

et on obtient la formule indiquée au chapitre IV.

- Appendice C -

METHODE DE NUMEROV

1 - Intégration sortante

L'équation radiale à résoudre point par point est

$$\frac{d^2 P}{d x^2} = \left\{ r^2 E - 2 r U(r) + \left(1 + \frac{1}{2}\right)^2 \right\} P \quad (1)$$

où

$$x = \log_e r$$

et  $P(x) = \frac{R n \ell(r)}{\sqrt{r}}$

Ceci est un cas particulier de

$$y'' = f(x) y + g(x) \quad (2)$$

où  $g(x) = 0$

La méthode consiste à appliquer la formule de la différence finie du second ordre :

$$\delta^2 y_n = h^2 \left( y''_n + \frac{\delta^2}{12} y''_n \right) \quad (3)$$

n désigne l'indice du point :

$$y_n = y(x_n)$$

et h, le pas

$$x_n = x_0 + n h$$

et

$$\delta^2 y_n = y_{n+1} - 2 y_n + y_{n-1}$$

remplaçons dans (3)  $y''$  par sa valeur dans (2), on obtient :

$$y_{n+1} - 2 y_n + y_{n-1} = h^2 \left( f_n y_n + \frac{1}{12} (f_{n+1} y_{n+1} - 2 f_n y_n + f_{n-1} y_{n-1}) \right)$$

Ceci donne une formule de récurrence :

$$y_{n+1} = \frac{\left(2 + 10 \frac{h^2}{12} f_n\right) y_n - \left(1 - \frac{h^2}{12} f_{n-1}\right) y_{n-1}}{1 - \frac{h^2}{12} f_{n+1}} \quad (4)$$

Si l'on connaît  $y_0$ ,  $y_1$  et les  $f_n$ , on peut donc obtenir la fonction recherchée jusqu'au point de raccordement  $r_c$ .

On calcule donc l'expression entre crochets dans l'équation (1) point par point, pour avoir  $f_n$ .

Pour les deux premiers points, C. FROESE se sert de fonctions hydrogénéides, et nous faisons la même chose.

## 2.- Intégration entrante

On peut réécrire la relation (4) sous forme matricielle

$$\begin{bmatrix} d_1 & a_2 & & & \\ a_1 & d_2 & a_3 & & \\ & a_2 & d_3 & a_4 & \\ & & & \ddots & \\ & & & & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -a_0 y_0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (5)$$

où 
$$d_n = - \left( 2 + 10 \frac{h^2}{12} f_n \right)$$

et 
$$a_n = \left( 1 - \frac{h^2}{12} f_n \right)$$

Pour résoudre ce système, on élimine les éléments en dessous de la diagonale, en définissant :

$$l_1 = d_1$$

$$l_n = d_n - \frac{a_n a_{n-1}}{l_{n-1}}$$

$$c_1 = -a_0 y_0$$

$$c_n = - \frac{c_{n-1} a_{n-1}}{l_{n-1}}$$

De plus, on connaît le comportement à l'infini de la solution, et pour un certain indice  $N$ , on pose :

$$y_{N+1} = e^{-\sqrt{p_N} \cdot h} y_N \quad (6)$$

Si on veut résoudre le système (5) jusqu'au point  $y_N$ , on peut alors l'écrire sous forme triangulaire :

$$\begin{bmatrix} l_1 & a_2 & & & \\ 1 & l_2 & a_3 & & \\ & & & \ddots & \\ & & & & a_N \\ & & & & & l_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \\ \\ y_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_N - a_{N+1} y_{N+1} \end{bmatrix} \quad (7)$$

remplaçons  $y_{N+1}$  par son expression (6), on a :

$$y_N = \frac{C_N}{(l_N + a_{N+1} \times \exp(-\frac{y_N}{h}))}$$

On peut alors résoudre le système (7) en remontant :

$$y_n = \frac{(C_n - a_{n+1} y_{n+1})}{l_n} \quad n = N-1, N-2, \dots, 2, 1$$

Il reste la question du choix de N. FROESE montre, que si on calcule les coefficients  $a_n, l_n, c_n$ , pour  $n = 1, 2, 3, \dots$ , la première valeur de n,  $n_0$ , pour laquelle  $|c_{n_0}| < \epsilon$  (ou  $\epsilon$  est choisi à l'avance) correspond à un domaine où

$$y' > \frac{\epsilon}{h} .$$

on choisit alors  $\epsilon$  de telle sorte que les valeurs de la fonction pour  $n > n_0$  soient négligeables, et on fixe  $N = n_0$ .

### 3 - Ajustement de l'énergie

FROESE a montré que l'on peut utiliser le résidu au point de raccordement  $r_c$ .

Le résidu X est défini ainsi

$$X = \delta^2_{y_c} - h^2 \left( y''_c + \frac{\delta^2}{12} y''_c \right)$$

(c'est la quantité par laquelle la relation (3) n'est pas satisfaite).

Avec les notations précédentes, on a :

$$X = a_{c-1} y_{c-1} + d_c y_c + a_{c+1} y_{c+1}$$

Les estimations successives sont alors données par :

$$\varepsilon^{m+1} = \varepsilon^m + \frac{P_c X}{\int_0^X P^2 dx}$$

$P_c$  est la valeur de la fonction  $P$  au point de raccordement  $r_c$ .



BIBLIOGRAPHIE

- ( 1 ) D.H. HARTREE, The Calculation of Atomic Structure (J. Wyley, 1957)
- ( 2 ) HERMANN et SKILLMAN - Atomic Structure Calculation - Prentice-Hall 1964.
- ( 3 ) D.A. JACKSON et DUONG HONG TUAN, Proc. Roy. Soc. A, 286, 323 (1964).
- ( 4 ) H.J. KLUGE, E. W. OTTEN, G. ZIMMERMANN, J. Physique Supp. 30 , C1-15 (1969)
- ( 5 ) J. BLAISE et CHANTREL, J. Phys. Rod. 18 , 193 (1957)
- ( 6 ) H.B.G. CASIMIR - On Interactions between atomic nuclei and électrons (Freeman 1963)
- ( 7 ) Y. BORDARIER, B.R. JUDD, M. KLAPISCH - Proc. Roy Soc. A289, 81, (1965)
- ( 8 ) M. KLAPISCH, in : Structure hyperfine des atomes et des molécules, Colloques Internationaux du C.N.R.S. n°164, p. 227 (1966) -
- ( 9 ) E. HYLLERAAS, Zeits. f. Physik, 65, 209 (1930)
- (10) C.L. PEKERIS, Phys. Rev. 115, 1216 (1959)
- (11) Voir les articles de R.K. NESBET, et de A.J. FREEMAN, P. BAGUS, R.E. WATSON, dans la même référence que (8) -
- (12) SCHERR, SANDERS, KNIGHT, in Perturbation Theory and application to quantum Mechanics, C.H. WILCOX, Editor. (J. Wyley 1966)
- (13) D. LAYZER, Annals of Physics - 29, 493, (1961)
- (14) H. P. KELLY, même référence que (12)
- (15) E. U. CONDON et F. SHORTLEY, Theory of Atomic Spectra(Oxford 1963) -
- (16) G. RACAH - Physica - 16, 65 (1950)
- (17) G. RACAH - Phys. Rev. 76, 1352 (1949)
- (18) B.R. JUDD - Operator Techniques in Atomic Spectroscopy - Mc. Graw-Hill 1963 -

- (19) B.R. JUDD - Second quantization and Atomic Spectroscopy, Johns Hopkins Press 1967
- (20) J.C. SLATER, Phys. Rev 34 1293 (1929)
- (21) E. SCHRODINGER Annalen der Physik 80, 437, (1926)
- (22) B.W. SHORE, D.H. MENZEL, Principles of Atomic Spectra (J. Wyley) 1968 -
- (23) K.A. BRUECKNER - Phys. Rev. 97, 1353, (1955); Phys Rev. 100, 36, (1955) et The many body Problem (J. Wyley 1959)
- (24) J. GOLDSTONE, Proc. Roy. Soc. A 239, 267 (1957)
- (25) T. KATO, Perturbation Theory of Linear Operators - Springer (1967)
- (26) J.O. HIRSCHFELDER - Même référence que (12)
- (27) J.B. KRIEGER - Jour. Math. Phys. 9, 432 (1968)
- (28) M. BLUME et R.E. WATSON - Proc. Roy. Soc. A270, 127 (1962); Proc. Roy. Soc. A 271, 565, 1963; M. BLUME, A.J. FREEMAN, R.E. WATSON Phys. Rev. 134 A. 320 (1964)
- (29) J.H. BARTLETT, J.J. GIBBONS, C.G. DUNN, Phys. Rev. 47, 679, (1935)
- (30) J. LEGRAS - Précis d'Analyse numérique (Dunod 1963)
- (31) L. BRILLOUIN - L'Atome de Thomas-Fermi et le champ self-consistant - Actualités Scientifiques et Industrielles, Hermann PARIS (1934)
- (32) F. COMBET-FARNOUX - Thèse, Paris 1965 -
- (33) PROKOFJEW - Zeits - f. Physik 48, 255, (1929)
- (34) VILLARS - J. Opt. Soc. Amer. , 42, 552 (1952)
- (35) H.J. BRUDNER, S. BOROWITZ, Phys. Rev. 120, 2053, (1960)
- (36) R. LATTE Phys. Rev. 99, 510, (1955)
- (37) W.J. BYATT - Phys. Rev. 104, 1298 (1956)
- (38) T.G. STRAND, R.A. BONHAM, J. Chem. Phys. 40, 1686 (1964)  
et R.A. BONHAM, T.G. STRAND, J. Chem. Phys. 39, 2200 (1963)
- (39) T.G. STRAND, T. TIETZ - Nuovotimento 41, 281, (1966)
- (40) C. FROESE - Canad. Jour. Phys. 41, 1895 (1963)
- (41) P.M. MORSE, H. FESHBACH - Méthods of Theoretical Physics - Mc Graw-Hill (1953)

- (42) L. ARMSTRONG et S. FENEUILLE, Phys. Rev. 173, 59, 1968
- (43) B.R. JUDD - Cours sur la structure hyperfine - 2ème année de D. E. A. de Spectroscopie, Paris 1964. -
- (44) Y. BORDARIER, A. CARLIER, P. DAGOURY, NGUYEN NGOC CHAU, Brochures descriptives des programmes AGENAC, ASSAC, DIAGAC.
- (45) K. LEVENBERG - Quart. Appl. Math. 2, 164, (1944)
- (46) M. KLAPISCH - Brochure descriptive de MAPPAC
- (47) M. KLAPISCH - C.R. Acad. Sc. Paris 265, 914 (1967)
- (48) R.F. BACHER - Phys. Rev. 43, 264 (1933)
- (49) L. LIUSTERNIK, V. SOBOLEV : Eléments of Functionnal Analysis (F. Ungar, 1961).



