

# The relativistic electron correlation problem

Trond Saue<sup>1</sup>, Stefan Knecht<sup>2</sup>, Adel Almoukhalati<sup>1</sup>, Kenneth Dyall<sup>3</sup>, Hans Jørgen Aagaard Jensen<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie et Physique Quantique (UMR 5626),  
CNRS/Université de Toulouse 3 (Paul Sabatier), France

<sup>2</sup> Laboratory of Physical Chemistry, ETH Zürich, Switzerland

<sup>3</sup> Dirac Solutions, U.S.A.

<sup>4</sup> Department of Physics, Chemistry and Pharmacy, University of Southern Denmark, Denmark

Mail: trond.saue@irsamc.ups-tlse.fr



## Über den Grundzustand des Heliumatoms.

Von **Egil A. Hylleraas**, zurzeit in Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. März 1928.)

Der Zweck dieser Arbeit ist eine möglichst genaue Berechnung der Ionisierungsspannung des Heliumatoms. Dabei wurde zur Lösung der Schrödingerschen Wellengleichung des Zweielektronenproblems ein Verfahren herangezogen, das dem Verfahren von Ritz\* zur Lösung von Variationsproblemen genau entspricht. Die Rechnungen sind bis zur elften Näherung durchgeführt worden, und der so erhaltene Grundterm des Heliumatoms unterscheidet sich von dem experimentell gefundenen nur um 1,5 Prom., die Ionisierungsspannung dagegen um 4,8 Prom., weil nach Abzug der bekannten Energie des Heliumions der Fehler prozentual vergrößert wird.

In 1928 Egil Andersen Hylleraas published the first of a series of papers on the helium isoelectronic series, setting new standards for the accuracy of approximate quantum mechanical calculations. Although Hylleraas would later (1955) provide an elegant analytical solution to the relativistic one-electron atom, he did not consider relativistic two-electron atoms. This is a tougher problem since the Dirac equation has solutions of both positive and negative energy, which in turn implies that the Dirac-Coulomb Hamiltonian has no bound solutions. A solution which avoids invoking the full machinery of QED is to embed the Dirac-Coulomb Hamiltonian by projection operators, thus treating the negative-energy orbitals as an orthogonal complement. In the present contribution we explore the optimal solution to the relativistic two-electron atom within this no-pair approximation.