

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

## Etude de la structure du cortège électronique par la méthode des états de valence

### II. Application à l'état fondamental de l'atome neutre de Carbone

Par

C. R. GUERILLOT, R. LISSILLOUR, F. CORRE, B. BARIOU et J. ABDELAZZIZ

La méthode des états de valence décrite précédemment est appliquée à l'état fondamental de l'atome neutre de Carbone. On obtient les valeurs suivantes des énergies associées aux termes spectraux  ${}^3P$ ,  ${}^1D$  et  ${}^1S$ :  $-75,47900$ ,  $-75,36826$  et  $-75,30856$  en unités Rydberg. L'erreur relative reste inférieure à 4 pour mille.

The method of valence states previously described, is applied to the ground configuration of the neutral carbon atom. The term energies obtained are (in Rydbergs)  ${}^3P$ :  $-75.47900$ ,  ${}^1D$ :  $-75.36826$ , and  ${}^1S$ :  $-75.30856$ , with errors below  $4/100$ .

Die früher beschriebene Methode der Valenzzustände wird auf die Grundkonfiguration des neutralen C-Atoms angewandt. Man erhält folgende Termenergien (in Rydberg):  ${}^3P$ :  $-75,47900$ ,  ${}^1D$ :  $-75,36826$  und  ${}^1S$ :  $-75,30856$ , mit Fehlern unter  $4/100$ .

L'exposé de la méthode des états de valence a fait l'objet d'un mémoire précédent [3]. L'ensemble des calculs numériques nécessaires à la détermination des énergies associées aux termes spectraux des atomes légers et de leurs ions a été programmé en langage symbolique FORTRAN II\*. Les calculs ont été effectués à l'aide de l'ordinateur I.B.M. 1620 du Centre de Calcul Automatique de la Faculté des Sciences de Rennes. En raison de la capacité réduite de cet ordinateur, le programme total a dû être scindé en plusieurs parties.

Compte tenu de la nature des intégrales d'ores et déjà évaluées, en particulier par Roothaan [5], il n'est actuellement possible d'appliquer strictement la méthode des états de valence qu'à des configurations ne comportant que des électrons placés sur des orbitales de nombre quantique principal inférieur à  $3^{**}$ . Une étude systématique des atomes légers ( $Z \leq 10$ ) et de leurs ions est actuellement en cours.

Il nous a semblé intéressant d'exposer l'aspect pratique de la méthode des états de valence dans un cas qui ne lui est pas particulièrement favorable, l'étude de l'état fondamental de l'atome neutre de Carbone.

---

\* Ce travail a fait l'objet de la thèse de doctorat de III<sup>ème</sup> cycle de l'un des auteurs (J. ABDELAZZIZ).

\*\* Cependant, les intégrales nécessaires à l'étude des atomes moyens ( $Z \leq 36$ ) sont actuellement en cours de calcul (F. CORRE).

### I. Configuration fondamentale et états de valence associés

L'atome neutre de carbone, dans son état fondamental, a pour configuration :

$$C_1: 1s^2; 2s^2; 2p^2.$$

L'espace fonctionnel  $E'_{C_1}$  aura donc pour dimension  $C_2^2 \cdot C_2^2 \cdot C_6^2 = 15$  et on y associera trois séries d'états de valence indiqués dans le Tab. 1 ci-dessous :

Tableau 1

$\gamma_1^1$		$\gamma_1^2$		$\gamma_1^3$	
$\gamma_1^{1,1}$	$1s^2, 2s^2, 2p_x^+, 2p_y^+$	$\gamma_1^{2,1}$	$1s^2, 2s^2, 2p_x^+, 2p_y^-$	$\gamma_1^{3,1}$	$1s^2, 2s^2, 2p_x^+, 2p_x^-$
$\gamma_1^{1,2}$	$1s^2, 2s^2, 2p_x^+, 2p_z^+$	$\gamma_1^{2,2}$	$1s^2, 2s^2, 2p_x^+, 2p_z^-$	$\gamma_1^{3,2}$	$1s^2, 2s^2, 2p_y^+, 2p_y^-$
$\gamma_1^{1,3}$	$1s^2, 2s^2, 2p_y^+, 2p_z^+$	$\gamma_1^{2,3}$	$1s^2, 2s^2, 2p_y^+, 2p_z^-$	$\gamma_1^{3,3}$	$1s^2, 2s^2, 2p_z^+, 2p_z^-$
$\gamma_1^{1,4}$	$1s^2, 2s^2, 2p_x^-, 2p_y^-$	$\gamma_1^{2,4}$	$1s^2, 2s^2, 2p_x^-, 2p_y^+$		
$\gamma_1^{1,5}$	$1s^2, 2s^2, 2p_x^-, 2p_z^-$	$\gamma_1^{2,5}$	$1s^2, 2s^2, 2p_x^-, 2p_z^+$		
$\gamma_1^{1,6}$	$1s^2, 2s^2, 2p_y^-, 2p_z^-$	$\gamma_1^{2,6}$	$1s^2, 2s^2, 2p_y^-, 2p_z^+$		

En choisissant  $|\gamma_1^{1,1}\rangle$  comme état de valence principal, la résolution de l'équation

$$\mathcal{H}^0 |\gamma_1^{1,1}\rangle = \epsilon_1^{1,1} |\gamma_1^{1,1}\rangle$$

sur la base des fonctions

$$\Phi_1 = (2 \zeta_1)^{\frac{3}{2}} (2!)^{-\frac{1}{2}} e^{-\zeta_1 e}$$

$$\Phi_2 = (2 \zeta_2)^{\frac{5}{2}} (4!)^{-\frac{1}{2}} \rho e^{-\zeta_2 e}$$

$$\Phi_3 = \left[ \frac{3}{192 \pi} \right]^{\frac{1}{2}} (2 \zeta_2)^{\frac{5}{2}} \rho e^{-\zeta_2 e} \sin \theta \cos \varphi$$

$$\Phi_4 = \left[ \frac{3}{192 \pi} \right]^{\frac{1}{2}} (2 \zeta_2)^{\frac{5}{2}} \rho e^{-\zeta_2 e} \sin \theta \sin \varphi$$

$$\Phi_5 = \left[ \frac{3}{96 \pi} \right]^{\frac{1}{2}} (2 \zeta_2)^{\frac{5}{2}} \rho e^{-\zeta_2 e} \cos \theta$$

permet de déterminer le groupe de paramètres associés à la configuration fondamentale :

$$\zeta_1 = 5,717 \quad \zeta_2 = 1,599 \quad \lambda = 0,99687.$$

### II. Expression des états de valence

La résolution de l'équation

$$\mathcal{H}^0 |\gamma_1^{K,i}\rangle = \epsilon_1^{K,i} |\gamma_1^{K,i}\rangle$$

effectuée en utilisant les paramètres précédents permet de trouver l'expression des différents états de valence associés à la configuration fondamentale. Les résultats sont réunis dans le Tab. 2.

On remarquera que la distribution spatiale des électrons  $s$  est la même pour les états de valence  $|\gamma_1^{2,i}\rangle$  et  $|\gamma_1^{3,i}\rangle$ . De plus, la distribution spatiale des électrons  $s$  de spins contraires  $y$  est identique. A l'opposé, pour l'état de valence  $|\gamma_1^{1,i}\rangle$ , ces distributions sont légèrement différentes ainsi que le montrent les résultats ci-

Tableau 2

$\lambda_{\alpha}$	$\varepsilon_{\alpha}$	$\gamma_1^{1,1}$	$u_{\alpha}$	$\varepsilon_{\alpha}$	$\gamma_1^{2,1}$	$u_{\alpha}$	$\varepsilon_{\alpha}$	$\gamma_1^{3,1}$	$u_{\alpha}$
$1s^+$	- 11,28291	0,99626 $\Phi_1$ + 0,01681 $\Phi_2$		- 11,26596	0,99680 $\Phi_1$ + 0,01449 $\Phi_2$		- 11,26596	0,99680 $\Phi_1$ + 0,01449 $\Phi_2$	
$1s^-$	- 11,24910	0,99731 $\Phi_1$ + 0,01221 $\Phi_2$		- 11,26596	0,99680 $\Phi_1$ + 0,01449 $\Phi_2$		- 11,26596	0,99680 $\Phi_1$ + 0,01449 $\Phi_2$	
$2s^+$	- 0,79134	- 0,23522 $\Phi_1$ + 1,02352 $\Phi_2$		- 0,66804	- 0,23296 $\Phi_1$ + 1,02355 $\Phi_2$		- 0,66804	- 0,23296 $\Phi_1$ + 1,02355 $\Phi_2$	
$2s^-$	- 0,54463	- 0,23074 $\Phi_1$ + 1,02358 $\Phi_2$		- 0,66804	- 0,23296 $\Phi_1$ + 1,02355 $\Phi_2$		- 0,66804	- 0,23296 $\Phi_1$ + 1,02355 $\Phi_2$	
$2p_x^+$	+ 0,39829	$\Phi_3$		- 0,36456	$\Phi_3$		- 0,29710	$\Phi_3$	
$2p_x^-$	+ 0,26129	inoccupée		+ 0,22756	inoccupée		- 0,29710	$\Phi_3$	
$2p_y^+$	- 0,39829	$\Phi_4$		+ 0,22756	inoccupée		+ 0,16011	inoccupée	
$2p_y^-$	+ 0,26129	inoccupée		- 0,36456	$\Phi_4$		+ 0,16011	inoccupée	
$2p_z^+$	+ 0,12638	inoccupée		+ 0,16011	inoccupée		+ 0,16011	inoccupée	
$2p_z^-$	+ 0,19384	inoccupée		+ 0,16011	inoccupée		+ 0,16011	inoccupée	
$\langle \mathcal{H}^0 \rangle$		- 37,69625			- 37,66255			- 37,59513	
$\langle \mathcal{H}^1 \rangle$		- 0,00478			- 0,00480			- 0,00482	
$\langle \mathcal{H}^2 \rangle$		+ 0,00263			+ 0,00263			+ 0,00264	
$\eta_{s=0}$		12,73 cm <sup>-1</sup>			12,73 cm <sup>-1</sup>			12,20 cm <sup>-1</sup>	

dessous :

	$\gamma_1^1$	$\gamma_1^2, \gamma_1^3$
$\langle Q \rangle_{1s} +$	0,2648	0,2644
$\langle Q \rangle_{1s} -$	0,2640	0,2644
$\langle Q \rangle_{2s} +$	1,5962	1,5966
$\langle Q \rangle_{2s} -$	1,5969	1,5966

### III. Étude des termes spectraux (approximation zéro)

Sur la base des  $|\gamma_1^{K,i}\rangle$  ainsi définie, on doit maintenant résoudre l'équation

$$\mathcal{H}^0 |{}_0\psi_1^a\rangle = \varepsilon_1^a |{}_0\psi_1^a\rangle.$$

Cette résolution se ramène à l'étude d'une matrice d'ordre 15 qui peut être mise sous la forme

$$(\mathcal{H}^0) = \begin{vmatrix} (\mathcal{H}_1^0) & 0 & 0 \\ 0 & (\mathcal{H}_2^0) & 0 \\ 0 & 0 & (\mathcal{H}_3^0) \end{vmatrix}$$

avec

$$(\mathcal{H}_1^0) = \begin{vmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_1 \end{vmatrix} \quad (\mathcal{H}_2^0) = \begin{vmatrix} \alpha_2 & 0 & 0 & \beta & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 & 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_2 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & 0 & 0 & \alpha_2 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 & 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & 0 & 0 & \alpha_2 \end{vmatrix}$$

$$(\mathcal{H}_3^0) = \begin{vmatrix} \alpha_3 & -\beta & -\beta \\ -\beta & \alpha_3 & -\beta \\ -\beta & -\beta & \alpha_3 \end{vmatrix}$$

avec

$$\alpha_1 = -37,69625; \quad \alpha_2 = -37,66255; \quad \alpha_3 = -37,59513;$$

$$\beta = -(2p \ 2p' | 2p' \ 2p) = -0,03373.$$

On obtient :

pour  $(\mathcal{H}_1^0)$ , la valeur propre six fois dégénérée

$$\varepsilon_1 = -37,69625$$

pour  $(\mathcal{H}_2^0)$ , les deux valeurs propres de dégénérescence trois

$$\varepsilon_{21} = -37,69628$$

et

$$\varepsilon_{22} = -37,62882$$

pour  $(\mathcal{H}_3^0)$ , la valeur propre

$$\varepsilon_{31} = -37,62885$$

deux fois dégénérée et

$$\varepsilon_{32} = -37,52767.$$

Nous négligerons les petites différences portant sur la dernière décimale, qui proviennent essentiellement d'erreurs d'arrondis. Nous aurons donc :

une valeur propre de dégénérescence neuf,  
 une valeur propre de dégénérescence cinq,  
 une valeur propre non dégénérée, à laquelle est associée la fonction  
 (3)  $^{-\frac{1}{2}} \{\gamma_1^{3,1} + \gamma_1^{3,2} + \gamma_1^{3,3}\}$  dont on remarquera aisément qu'elle est fonction propre de  $L^2$ ,  $L_z$ ,  $S^2$  et  $S_z$  avec les valeurs propres 0, 0. Cette fonction correspond donc à l'état  $^1S$ .

Il suffit maintenant de construire les matrices représentatives des opérateurs  $L^2$ ,  $L_z$ ,  $S^2$  et  $S_z$  sur chacun des groupes de fonctions dégénérées et de diagonaliser ces matrices. On obtient ainsi les fonctions d'onde associées aux deux autres états  $^3P$  et  $^1D$ . Les résultats correspondants sont réunis dans le Tab. 3.

Tableau 3

$\psi_1^K$	$L$	$S$	$M_L$	$M_S$	$M_J$	$\epsilon_1^K - \langle \mathcal{H}^3 \rangle$	terme
$2^{-\frac{1}{2}} \{\gamma_1^{1,2} + i\gamma_1^{1,3}\}$	1	1	1	1	2	-37,69841	$^3P_2$
$\frac{1}{2} \{\gamma_1^{2,2} + \gamma_1^{2,5} + i\gamma_1^{2,3} + i\gamma_1^{2,6}\}$ $- i\gamma_1^{1,1}$	1	1	1	0	1	-37,69843	$^3P_1$
$2^{-\frac{1}{2}} \{\gamma_1^{1,5} + i\gamma_1^{1,6}\}$	1	1	1	-1	0	-37,69841	$^3P_0$
$2^{-\frac{1}{2}} i \{\gamma_1^{2,1} + \gamma_1^{2,4}\}$	1	1	0	0	0	-37,69843	$^3P_0$
$2^{-\frac{1}{2}} \{-\gamma_1^{1,2} + i\gamma_1^{1,3}\}$ $- i\gamma_1^{1,4}$	1	1	-1	1	0	-37,69841	$^3P_0$
$1$	1	1	0	-1	-1	-37,69841	$^3P_1$
$\frac{1}{2} \{-\gamma_1^{2,2} - \gamma_1^{2,5} + i\gamma_1^{2,3} + i\gamma_1^{2,6}\}$	1	1	-1	0	-1	-37,69843	$^3P_1$
$2^{-\frac{1}{2}} \{-\gamma_1^{1,5} + i\gamma_1^{1,6}\}$	1	1	-1	-1	-2	-37,69841	$^3P_2$
$\frac{1}{2} \{\gamma_1^{3,1} - \gamma_1^{3,2} + i\gamma_1^{2,1} - i\gamma_1^{2,4}\}$	2	0	2	0	2	-37,63101	$^1D_2$
$\frac{1}{2} \{\gamma_1^{2,2} - \gamma_1^{2,5} + i\gamma_1^{2,3} - i\gamma_1^{2,6}\}$	2	0	1	0	1	-37,63100	$^1D_2$
$6^{-\frac{1}{2}} \{\gamma_1^{3,1} + \gamma_1^{3,2} - 2\gamma_1^{3,3}\}$	2	0	0	0	0	-37,63101	$^1D_2$
$\frac{1}{2} \{\gamma_1^{2,2} - \gamma_1^{2,5} - i\gamma_1^{2,3} + i\gamma_1^{2,6}\}$	2	0	-1	0	-1	-37,63100	$^1D_2$
$\frac{1}{2} \{\gamma_1^{3,1} - \gamma_1^{3,2} - i\gamma_1^{2,1} + i\gamma_1^{2,4}\}$	2	0	-2	0	-2	-37,63101	$^1D_2$
$3^{-\frac{1}{2}} \{\gamma_1^{3,1} + \gamma_1^{3,2} + \gamma_1^{3,3}\}$	0	0	0	0	0	-37,59733	$^1S$

On introduit ensuite les termes correctifs  $\langle \mathcal{H}^1 \rangle$  et  $\langle \mathcal{H}^2 \rangle$  dont les valeurs ont été indiquées dans le Tab. 2\*. Les petites différences intervenant sur ces termes sont ici significatives, les calculs ayant été menés de façon à ce que les erreurs d'arrondis éventuelles ne soient pas gênantes.

En ce qui concerne l'interaction spin-orbite, la valeur obtenue pour la quantité  $\eta_{s=0} = \langle \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} V \rangle_{2p}$  montre que nous sommes dans le domaine du couplage de RUSSELL-SAUNDERS [4, 6], légèrement perturbé par les interactions magnétiques. En posant

$$\alpha = -37,69841$$

\* Les expressions des intégrales correspondantes seront publiées ultérieurement.

il vient

$$\begin{aligned}\varepsilon(^3P_2) &= \alpha + 12,73 \text{ cm}^{-1} \\ \varepsilon(^3P_1) &= \alpha - 14,92 \text{ cm}^{-1} \\ \varepsilon(^3P_0) &= \alpha - 28,39 \text{ cm}^{-1}.\end{aligned}$$

L'étape suivante consiste en l'introduction de l'interaction, avec la configuration fondamentale, des autres configurations.

#### IV. Etude des configurations associées à la configuration fondamentale

En toute rigueur, la méthode des états de valence suppose que l'on effectue le même traitement sur un ensemble suffisamment grand de configurations. Mais, en raison de la limitation actuelle de nos moyens de calcul, il ne nous a été possible de traiter complètement que les configurations ne faisant pas intervenir de couche électronique extérieure à la couche  $L$ .

Nous avons traité comme ci-dessus toutes les configurations ne faisant appel qu'aux couches  $K$  et  $L$ . A ces configurations est associé un espace fonctionnel de  $C_{10}^6 = 210$  dimensions.

Tableau 4

$\kappa$	$C_\kappa$	Dimension de $E'_{C_\kappa}$	nombre de $\gamma$ indé.
1	$1s^2 2s^2 2p^2$	15	3
2	$1s^2 2p^4$	15	3
3	$2s^2 2p^4$	15	3
4	$2p^6$	1	1
5	$1s^1 2s^1 2p^4$	60	8
1'	$1s^2 2s^1 2p^3$	40	6
2'	$1s^1 2s^2 2p^3$	40	6
3'	$1s^1 2p^5$	12	2
4'	$2s^1 2p^5$	12	2
6	$1s^2 2s^2 3p^2$	15	3
7	$1s^2 2s^2 3d^2$	91	5

Seules les configurations paires peuvent convenir. En ce qui concerne les configurations  $C_6$  et  $C_7$ , nous avons adopté le traitement approché suivant :

à partir des résultats obtenus pour  $C_1$  on définit un coeur ne comportant que des électrons  $s$ . L'énergie correspondante est

$$\varepsilon_{\text{coeur}} = -36,37444 ;$$

en adoptant pour  $\zeta_2$  la valeur déduite de l'application des règles de SLATER, on calcule l'énergie correspondant à un état de valence donné par

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \varepsilon_{\text{coeur}} + 2 \left\langle -\frac{1}{2} \nabla^2 \right\rangle_\mu - 2 \left\langle \frac{Z}{\rho} \right\rangle_\mu + J_{\mu\mu} - v_\mu^* v_\mu K_{\mu\mu} \\ &+ \sum_\mu \sum_{i=1}^4 [J_{i\mu} - v_\mu^* v_i K_{i\mu}] - 2 \left\langle \frac{\alpha^2}{8} \nabla^4 \right\rangle_\mu ;\end{aligned}$$

enfin, connaissant une valeur approchée des énergies associées aux états de valence, on détermine comme précédemment les énergies des termes spectraux  $^3P$ ,  $^1D$  et  $^1S^*$ .

\* Les intégrales de répulsion biélectroniques monocentriques nécessaires ont été calculées par F. CORRE (communication personnelle).

Les résultats obtenus sont réunis dans le Tab. 5 ci-dessous.

Tableau 5

$\kappa$	$\zeta_1$	$\zeta_2$	$\zeta_3$	$\lambda$	Etats spectroscopiques	
2	5,715	1,539		0,99932	$^3P - 36,86400$ $^1D - 36,83148$ $^1S - 36,73410$	
3	5,236	2,133		0,99879	$^3P - 14,61841$ $^1D - 14,52903$ $^1S - 14,39406$	
4	6,000	2,120		1,00355	$^1S - 13,57369$	
5	5,986	1,878		0,99949	$^3P(1) - 26,86263$ $^3P(2) - 26,63987$ $^1D - 26,56370$ $^1S - 26,44490$	Autres termes: $^5P, ^3D, ^3S, ^1P$
6	5,717	1,599	0,766		$^3P - 37,07446$ $^1D - 37,04945$ $^1S - 37,01185$	
7	5,717	1,599	0,666		$^3P - 37,16695$ $^1D - 37,07163$ $^1S - 36,92928$	Autres termes: $^3F, ^1G$

### V. Etude des termes spectraux (approximation un)

L'introduction de l'interaction de configuration doit se faire en résolvant l'équation

$$\mathcal{H} |\Phi_a^\alpha\rangle = \varepsilon_a^\alpha |\Phi_a^\alpha\rangle$$

sur la base des  $|\psi_n^\alpha\rangle$  obtenus précédemment. Nous nous contenterons ici, en raison de la petitesse relative des éléments non diagonaux par rapport aux éléments diagonaux, de calculer les nouvelles énergies par la méthode des perturbations selon

$$\varepsilon_1^\alpha = (\varepsilon_1^\alpha)_0 + \sum_{\kappa \neq 1} \frac{[\langle \psi_n^\alpha | \mathcal{H}^0 | \psi_1^\alpha \rangle]^2}{(\varepsilon_1^\alpha)_0 - (\varepsilon_n^\alpha)_0}$$

Les éléments non-diagonaux ont été calculés en prenant dans chaque cas une composante de référence. Nous avons choisi:

la composante  $M_L = 0, M_S = 1$  pour l'état  $^3P$ ,

la composante  $M_L = 0, M_S = 0$  pour l'état  $^1D$ .

Les intégrales de répulsion biélectroniques monocentriques ont été calculées soit d'après les expressions de ROOTHAAN soit, pour celles qui mettent en cause des électrons  $3p$  ou  $3d$ , d'après les expressions communiquées par F. CORRE. Le Tab. 6 réunit ces éléments.

Tableau 6

Etat	$\kappa = 2$	3	5	6	7
$^3P$	- 0,12149	- 0,04299	$\left\{ \begin{array}{l} + 0,00049 \\ - 0,04482 \end{array} \right.$	- 0,05633	- 0,00251
$^1D$	0,12149	0,04253		0,06338	- 0,13948
$^1S$	- 0,12149	0,04253	0,00000	0,13948	0,01868

Les résultats suivants ont été obtenus, compte tenu des termes correctifs :

$$\begin{aligned}\varepsilon(^3P) &= -37,73950 \\ \varepsilon(^1D) &= -37,68414 \\ \varepsilon(^1S) &= -37,65428 .\end{aligned}$$

### VI. Comparaison avec l'expérience

Il nous apparaît bien que l'énergie n'est pas un critère sûr de la valeur d'une fonction d'onde, donc d'une méthode. En fait, la comparaison des valeurs expérimentales et calculées correspondant à d'autres observables serait nécessaire et des études dans ce sens sont actuellement en cours au laboratoire. Toutefois, nous avons réuni dans le Tab. 7 les valeurs expérimentales et calculées des énergies associées aux différents termes spectraux de la configuration fondamentale.

Tableau 7

Etat	$\varepsilon_{\text{cal}}$	$\varepsilon_{\text{obs}}^{(1)}$	$\Delta\varepsilon$	$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$
$^3P$	- 75,47900	- 75,71369	0,23469	0,0031
$^1D$	- 75,36828	- 75,62106	0,25278	0,0033
$^1S$	- 75,30856	- 75,51668	0,20812	0,0028

Energies exprimées en unités Rydberg.  $R_{\text{yc}} = 109\,732,286 \text{ cm}^{-1}$

(1) Valeurs indiquées par SLATER [7].

La concordance est bonne. L'erreur relative reste inférieure à 4 pour mille. On peut comparer nos résultats à ceux de TUBIS [8] ou à ceux de CLEMENTI, ROTHAAAN et YOSHIMINE [1]. Pour l'énergie de l'état  $^3P$ , ces auteurs obtiennent respectivement - 75,257 et - 75,27995 Ry.

En ce qui concerne le couplage spin-orbite, l'accord reste encore convenable. En utilisant les notations de KAUZMANN [4], il vient

$$\begin{aligned}\Delta_{21}(\text{cal}) &= 27,65 \text{ cm}^{-1} & \Delta_{21}(\text{obs}) &= 27,1 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta_{10}(\text{cal}) &= 13,47 \text{ cm}^{-1} & \Delta_{10}(\text{obs}) &= 16,4 \text{ cm}^{-1} .\end{aligned}$$

Rappelons enfin que nos fonctions satisfont au théorème du viriel au moins en ce qui concerne les états de valence. Il nous semble donc que les fonctions d'onde obtenues à l'aide de la méthode des états de valence soient vraisemblablement assez bonnes. Si l'on évalue l'erreur correspondante selon la méthode proposée par GOODISMAN et KLEMPERER [2] on aboutit à une limite supérieure de l'ordre de 7%, ce qui est en bon accord avec nos conclusions, l'erreur relative sur l'énergie étant de l'ordre du carré de l'erreur relative sur la fonction d'onde.

On peut remarquer enfin que les erreurs sur les énergies des termes spectraux sont approximativement toutes du même ordre de grandeur. Nous avons étudié, par exemple, le terme  $^5S^0$  qui vient de la configuration  $C_{1'}$ . Nous avons obtenu

$$\varepsilon_{\text{cal}} = -75,19589 \text{ Ry} \quad \varepsilon_{\text{obs}} = -75,40653 \text{ Ry} \quad \Delta\varepsilon = 0,20794 .$$

Si, à partir de ce résultat, on calcule la fréquence de la transition de résonance  $^3P \rightarrow ^5S^0$ , on obtient

$$\nu_{\text{cal}} = 31\,000 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_{\text{obs}} = 33\,700 \text{ cm}^{-1} \quad \Delta\nu/\nu = 0,080 .$$

En fait, la précision à atteindre dépend de la nature du travail entrepris. Par exemple, l'interprétation du spectre d'un élément nécessite une précision d'au



moins un cent millième en valeur relative, tandis qu'une erreur de l'ordre du millième, voire plus forte, est parfaitement acceptable dans d'autres études plus directement liées à la Chimie. Quant à l'origine de cette erreur, il ne semble pas que cela soit le fait d'avoir négligé tel ou tel opérateur. De plus, l'amélioration que l'on peut espérer d'un allongement de la base d'interaction de configuration peut être illusoire, les termes non-diagonaux étant rapidement décroissants. Une solution serait peut-être dans un réexamen du modèle atomique. En effet, les expressions de base employées pour construire l'hamiltonien polyélectronique dérivent de l'image manifestement fautive d'un noyau à la fois fixe et ponctuel.

### Bibliographie

- [1] CLEMENTI, E., C. C. J. Roothaan, and M. Yoshimine: *Physic. Rev.* **127**, 1618 (1962).
- [2] GOODISMAN, J., and W. KLEMPERER: *J. chem. Physics* **38**, 721 (1963).
- [3] GUERILLOT, C. R., R. LISSILLOUR et F. CORRE: *Theoret. chim. Acta* **3**, 384 (1965).
- [4] KAUZMANN, W.: *Quantum Chemistry*, p. 358. New York: Acad. Press 1957.
- [5] Roothaan, C. C. J.: *J. chem. Physics* **19**, 1445 (1951).
- [6] SLATER, J. C.: *Quantum Theory of Atomic Structure*, Tome II, p. 206. New York: McGraw-Hill 1960.
- [7] — loc. cit.; Tome I, p. 340.
- [8] TUBIS, A.: *Physic. Rev.* **102**, 1049 (1946).

*(Reçu le 25 février/22 juillet 1965)*