

Paramètres d'écran et effets de quasi-dégénérescence dans les atomes légers

ALAIN SUREAU et GASTON BERTHIER

Laboratoire de Chimie physique et Laboratoire de Chimie quantique de la Faculté des Sciences
de Paris

Reçu le 14. Octobre, 1966

La méthode de perturbation de LAYZER est utilisée pour évaluer les paramètres d'écran indépendants de Z , les populations orbitales et les énergies d'états atomiques comprenant jusqu'à treize électrons. L'abaissement d'énergie obtenue par le mélange des configurations à l'intérieur d'un «complexe» spectroscopique est calculé pour plusieurs séries isoélectroniques en relation avec l'influence de l'effet de «quasi-dégénérescence» sur l'énergie de corrélation.

LAYZER's perturbation method is applied for calculating Z -independent screening parameters, orbital populations and energies of atomic states including up to thirteen electrons. The lowering of energy arising from the mixing of configurations within a spectroscopic complex is computed for isoelectronic series in connection with the effect of near-degeneracy on the correlation energy.

Die von Z unabhängigen Abschirmparameter, die Orbital-Besetzungszahlen und die Energien der Atome mit bis zu 13 Elektronen werden mit Hilfe der Störungstheorie nach LAYZER berechnet. Die durch Konfigurationswechselwirkung innerhalb eines spektroskopischen „Komplexes“ erhaltenen Energieniedrigungen für verschiedene isoelektronische Reihen werden in Zusammenhang mit dem Einfluß der „Quasi-Entartung“ auf die Korrelationsenergie diskutiert.

1. Détermination des paramètres d'écran

Le point de départ de la théorie des effets d'écran selon LAYZER [5, 6] est un développement en série de l'énergie totale E de l'atome par rapport à l'inverse du numéro atomique Z . Dans l'opérateur hamiltonien d'un système atomique non relativiste, le potentiel de répulsion coulombienne entre les électrons est considéré comme un terme de perturbation et les fonctions d'onde atomiques d'ordre zéro servant à calculer les corrections successives $E_1 E_2 \dots$ à l'énergie sont celles de l'atome d'hydrogène. L'énergie totale E en unités atomiques est écrite sous la forme

$$E = - \sum_{nl} \frac{q_{nl}}{2n^2} Z^2 + E_1 Z + E_2 + \dots$$

où q_{nl} est la population de la couche (nl), compte-tenu éventuellement des interactions de configuration à l'intérieur d'un même complexe, c'est à dire des interactions entre configurations de même parité décrites par le même ensemble de nombres quantiques principaux ($1s^2 2s^2 2p^m$ et $1s^2 2p^{m+2}$ par exemple). La méthode des paramètres d'écran de LAYZER représente l'énergie totale E par une approximation $W(s)$ calculée à l'aide de fonctions hydrogénoïdes de charge

effective $Z_{nl} = Z - s_{nl}$; le terme d'interaction coulombienne V_1 des électrons est une expression homogène de degré 1 par rapport aux quantités Z_{nl} , dont la partie variable s_{nl} , paramètre d'écran de la couche (nl), est choisie de manière à ce que $W(s)$ ait une valeur minimale. A l'aide des relations d'Euler, on obtient les équations

$$s_{nl} = \frac{n^2}{q_{nl}} \frac{\delta V_1}{\delta Z_{nl}} \quad W(s) = - \sum_{nl} \frac{q_{nl}(Z - s_{nl})^2}{2n^2}.$$

Bien que les paramètres d'écran s_{nl} proviennent d'un traitement variationnel, l'approximation $W(s)$ de E ne constitue par une limite supérieure de l'énergie [6].

Cette méthode présente l'inconvénient de décrire les électrons situés sur les couches nl et $n'l$ par des fonctions hydrogénoïdes non orthogonales, ce qui complique le calcul du terme d'interaction V_1 et en gêne l'application aux états excités. Pour éviter ces difficultés, on pose que les paramètres d'écran s_{nl} dépendent de la charge nucléaire Z par un développement de la forme

$$s_{nl}(Z) = \sigma_{0,nl} + \sigma_{1,nl} Z^{-1} + \sigma_{2,nl} Z^{-2} + \dots$$

et on se limite au premier terme de la série $\sigma_{0,nl}$, qui correspond à la valeur asymptotique de s_{nl} pour Z infini [7]. Les s_{nl} sont des expressions homogènes de degré zéro par rapport aux charges effectives Z_{nl} et restent bornés quand Z croît; par suite, le rapport $Z_{n_i i_j} / Z_{n_j i_j}$ tend vers 1, si bien que le terme constant $\sigma_{0,nl}$ des développements précédents vérifie l'équation

$$\sigma_{0,nl} = \frac{n^2}{q_{nl}} \left[\frac{\delta V_1}{\delta Z_{nl}} \right]_{Z_{n_i i_j} = C} \quad (i \text{ quelconque})$$

où C est une constante arbitraire, dont les $\sigma_{0,nl}$ ne dépendent pas. En posant $C = 1$, on trouve par la relation d'Euler

$$\sum_{nl} \frac{q_{nl} \sigma_{0,nl}}{n^2} = E_1$$

d'où en remplaçant s_{nl} par $\sigma_{0,nl}$ dans $W(s)$

$$W(\sigma_0) = - \sum_{nl} \frac{q_{nl}}{2n^2} Z^2 + E_1 Z - \sum_{nl} \frac{q_{nl}}{2n^2} \sigma_{0,nl}^2.$$

Par analogie avec la théorie primitive de LAYZER, les termes $\sigma_{0,nl}$ in peuvent être considérés comme des paramètres d'écran non self-consistants résultant de l'interaction d'électrons décrits par des orbitales hydrogénoïdes orthogonales. Les paramètres d'écran ainsi obtenus sont les mêmes pour tous les atomes d'une série isoélectronique donnée, mais dépendent explicitement de la structure particulière (moment angulaire total, multiplicité...) de chaque état. En outre, cette méthode tient compte de l'interaction de configuration que l'on considère comme la plus importante, tant du point de vue théorique pour l'étude du concept d'énergie de corrélation dans les modèles à particules indépendantes [1] que du point de vue pratique pour l'analyse des spectres atomiques [10]. Elle est donc susceptible de remplacer les systèmes habituels de constantes d'écran, toutes les fois où des considérations basées sur l'effet d'écran dû au nombre d'électrons présents formellement sur chaque couche sont insuffisantes.

Les possibilités offertes par cette méthode n'ont été exploitées que partiellement dans une approximation ne tenant pas compte de l'interaction de configuration

[8]. Pour compléter sur ce point nos travaux antérieurs sur l'ionisation en couche interne [12, 2], nous avons déterminé les paramètres d'écran σ_0 correspondant aux états les plus importants qui résultent du remplissage de la couche L , ainsi que quelques états avec des électrons sur la couche M . L'expression du terme du premier ordre E_1 en fonction des intégrales radiales $R^k(n_1l_1, n_2l_2, n_3l_3, n_4l_4)$ a été obtenue par les techniques de РАКАН [9].

2. Résultats

Le Tab. 1 contient les valeurs des paramètres d'écran $\sigma_{0,nl}$ et des populations q_{nl} pour les états dont la configuration prépondérante est représentée par $K(1s^2)L(2s^22p^m)$, ainsi que pour quelques états ionisés sur les couches $1s$ et $2s$. Les

Tableau 1. Configurations KL

Configuration	σ_{01s}	σ_{02s}	σ_{02p}	q_{1s}	q_{2s}	q_{2p}
$1s^22s^2$ ($1S$)	0,33572	1,74063	2,43184	2	1,89860	0,10140
$1s^22s^22p$ ($^2P^o$)	0,36676	2,08654	2,19694	2	1,94568	1,05432
$1s^22s^22p^2$ (3P)	0,39813	2,42684	2,49760	2	1,97793	2,02207
$1s^22s^22p^2$ ($1D$)	0,39813	2,42684	2,53933	2	1,97793	2,02207
$1s^22s^22p^2$ ($1S$)	0,39938	2,37582	2,62214	2	1,91957	2,08043
$1s^22s^22p^3$ ($^2P^o$)	0,43045	2,73150	2,89694	2	1,96555	3,03445
$1s^22s^22p^3$ ($4S^o$)	0,42971	2,76295	2,81686	2	2	3
$1s^22s^22p^4$ (3P)	0,46177	3,08131	3,19772	2	2	4
$1s^22s^22p^4$ ($1D$)	0,46177	3,08131	3,21881	2	2	4
$1s^22s^22p^4$ ($1S$)	0,46266	3,03889	3,26017	2	1,95838	4,04162
$1s$ $2s$ $2p^6$ (3S)	0,18458	2,69296	2,82640	1	1	6
$1s$ $2s$ $2p^6$ ($1S$)	0,25774	2,57591	2,82640	1	1	6
$1s^22s$ $2p^5$ ($^3P^o$)	0,48331	3,01490	3,29108	2	1	5
$1s^22s$ $2p^5$ ($1P^o$)	0,48331	3,35084	3,27076	2	1	5
$1s^22s$ $2p^6$ (3S)	0,51537	3,41724	3,63522	2	1	6
$1s$ $2s^22p^5$ ($^3P^o$)	0,19555	2,64612	2,73046	1	2	5
$1s$ $2s^22p^5$ ($1P^o$)	0,13865	2,64612	2,80329	1	2	5
$1s$ $2s^22p^6$ (3S)	0,21338	2,96448	3,09788	1	2	6
$1s^22s^22p^5$ ($^2P^o$)	0,49382	3,99967	3,55748	2	2	5
$1s^22s^22p^6$ ($1S$)	0,52588	3,71802	3,90670	2	2	6

résultats analogues pour quelques systèmes avec 1, 2 ou 3 électrons sur la couche M sont rassemblés dans le Tab. 2. Enfin, une comparaison des paramètres d'écran $\sigma_{0,nl}$ et s_{nl} obtenus par la théorie à Z infini et par la théorie variationnelle primitive est donnée dans les Tab. 1 et 3 pour des systèmes de charge nucléaire $10 \leq Z \leq 14$ avec 8, 9 et 10 électrons.

Dans l'ensemble les paramètres d'écran fournis par les deux méthodes sont assez voisins, surtout pour la couche L ; les différences relatives des paramètres $\sigma_{0,1s}$ et s_{1s} de la couche K sont plus importantes, mais les énergies totales restent très comparables. On trouve par exemple pour le néon $W(\sigma_0) = -127,4712$ u.a. et $W(s) = -128,2357$ u.a. Cependant, la méthode des paramètres d'écran à Z infini ne donne qu'une première approximation du terme E_2 dans le développement de l'énergie totale; même si les termes suivants sont négligeables, hypothèse couramment admise dans le cas non relativiste, il importe donc de savoir si l'erreur commise sur E_2 permet d'évaluer les observables avec une précision suffisante.

Tableau 2. Configurations $K(2) L(8) M(m)$

Configuration	σ_{01s}	σ_{02s}	σ_{02p}	σ_{03s}	σ_{03p}	σ_{03d}	q_{3s}	q_{3p}	q_{3d}^a
$KL3s$ (3S)	0,52925	3,73800	3,96023	6,91246			1	0	0
$KL3p$ ($^2P^o$)	0,53394	3,80827	3,96526		7,11427		0	1	0
$KL3s^2$ (1S)	0,53280	3,76068	4,01397	7,16291	8,27752	14,42106	1,96142	0,03802	0,00056
$KL3s 3p$ ($^3P^o$)	0,53730	3,82844	4,01885	7,07479	7,43059	10,19285	0,99754	1	0,00246
$KL 3p^2$ (3P)	0,54196	3,89856	4,02390		7,39464	10,84224	0	1,99538	0,00462
$KL3s^2 3p$ ($^3P^o$)	0,54076	3,85067	4,07267	7,42033	7,70132	11,67933	1,96630	1,02370	0,01001

^a $q_{1s} = 2$, $q_{2s} = 2$, $q_{2p} = 6$.

Tableau 3. Paramètres d'écran variationnels s_{nl}

Configuration	Z	δ_{1s}	δ_{2s}	δ_{2p}	Configuration	Z	δ_{1s}	δ_{2s}	δ_{2p}
$1s^2 2s^2 2p^6$ (1S)	10	0,35889	3,63469	4,20858		10	0,35659	3,12151	3,42352
	11	0,36840	3,68634	4,16951		11	0,36297	3,13670	3,39735
	12	0,37721	3,71826	4,14039	$1s^2 2s^2 2p^4$ (3P)	12	0,36881	3,14518	3,37693
	13	0,38533	3,73868	4,11758		13	0,37414	3,14968	3,36046
$1s^2 2s^2 2p^5$ ($^2P^o$)	14	0,39279	3,75201	4,09907		14	0,37899	3,15176	3,34684
	10	0,35885	3,38897	3,82064		10	0,35605	3,11608	3,44905
	11	0,36682	3,41895	3,78860		11	0,36246	3,13215	3,42222
	12	0,37415	3,43712	3,76408	$1s^2 2s^2 2p^4$ (1D)	12	0,36834	3,14127	3,40131
$1s^2 2s 2p^6$ (3S)	13	0,38087	3,44828	3,74454		13	0,37370	3,14626	3,38447
	14	0,38701	3,45510	3,72853		14	0,37857	3,14873	3,37056
	10	0,36620	3,36189	3,88572		10	0,35566	3,04469	3,50395
	11	0,37627	3,40073	3,85821		11	0,36223	3,06659	3,47498
$1s^2 2s 2p^5$ (3S)	12	0,38534	3,42508	3,83634	$1s^2 2s^2 2p^4$ (1S) ^a	12	0,36825	3,07949	3,45250
	13	0,39348	3,44073	3,81845		13	0,37373	3,08715	3,43445
	14	0,40078	3,45091	3,80352		14	0,37870	3,09160	3,41960

^a $q_{3s} = 1,92161$ ($Z = 10$), 1,93440 ($Z = 11$), 1,94115 ($Z = 12$), 1,94520 ($Z = 13$), 1,94784 ($Z = 14$) $q_{2p} = 6 - q_{3s}$.

Comme on s'intéresse surtout en spectroscopie atomique à des différences d'énergie entre états, les données expérimentales seront reproduites correctement si l'écart ΔE_2 entre la valeur vraie de E_2 et la valeur $E_2(\sigma_0)$ calculée à l'aide des paramètres d'écran $\sigma_{0,nl}$ ne varie pas trop dans les systèmes étudiés. Une comparaison de ces valeurs pour l'état fondamental des atomes de la première période est présentée dans le Tab. 4, déduction faite des corrections relativistes [II].

La différence ΔE_2 croît à mesure que les énergies totales augmentent en valeur absolue. Les prévisions purement numériques de cette méthode pour des grandeurs comme les potentiels d'ionisation ne sauraient donc être très précises, mais on peut penser qu'elle est quand même apte à décrire l'évolution en fonction de la charge nucléaire Z d'effets caractéristiques, comme le déplacement des raies satellites dans les spectres de rayons X [4]. D'autre part, comme l'énergie $W(\sigma_0)$ n'est pas une limite supérieure de l'énergie E , il n'est pas possible d'assimiler la différence ΔE entre la valeur vraie de E et celle de $W(\sigma_0)$ à une énergie de corrélation; par contre, les effets de quasi-dégénérescence, dont la variation avec Z joue un rôle important dans l'étude de la corrélation, peuvent être mis en évidence puisqu'ils résultent de l'interaction de configuration propre à chaque complexe.

Tableau 4. *Energies des états fondamentaux* (u.a.)

Z	$E_2(\sigma_0)$	E_2^a	ΔE^b	$W(\sigma_0)$
4	- 0,907	- 0,880	+0,027	- 14,670
5	- 1,829	- 1,843	-0,014	- 24,567
6	- 3,191	- 3,253	-0,062	- 37,638
7	- 5,069	- 5,20	-0,131	- 54,219
8	- 7,700	- 8,05	-0,35	- 74,404
9	-11,043	-11,64	- 0,60	- 98,709
10	-15,179	-16,07	- 0,89	-127,471

^a Valeur exacte du terme du second ordre E_2 selon [11].

^b $\Delta E = E_2 - E_2(\sigma_0) = E - W(\sigma_0)$.

3. Effets de quasi-dégénérescence

Dans une description multiconfigurationnelle de l'atome, la configuration fondamentale interagit surtout avec les configurations de même parité définies par le même ensemble de nombres quantiques principaux. Dans un champ central arbitraire, ce sont en effet les orbitales atomiques de même nombre quantique principal qui se recouvrent le plus, car elles dérivent d'orbitales correspondant à des niveaux dégénérés dans le cas-limite de l'atome hydrogénoïde et s'en rapprochent de plus en plus quand la charge nucléaire Z devient infinie. Pour l'évaluation de certaines grandeurs, la théorie du champ self-consistant doit tenir compte de cette quasi-dégénérescence par un calcul d'interaction de configuration limitée [3, 14, 13]. Selon CLEMENTI et VEILLARD [1], l'effet de quasi-dégénérescence se traduit par un abaissement DE de l'énergie totale, égal à la différence entre l'énergie qu'on obtient pour le système avec cette interaction de configuration, et celle de la configuration fondamentale; la variation de DE avec Z dans une série isoélectronique donnée est presque entièrement responsable de la variation de l'énergie de corrélation trouvée pour la configuration fondamentale, de telle sorte qu'on doit défalquer DE de celle-ci pour pouvoir comparer les énergies de corrélation de systèmes différents. Quand on calcule l'énergie $W(\sigma_0)$ d'un complexe spectroscopique par la méthode des paramètres d'écran, le mélange des configurations formant le complexe modifie les valeurs qu'on trouverait pour les termes E_1 et E_2 dans le développement de l'énergie si l'on se bornait à une configuration. Il en

résulte que la différence DE prend la forme

$$DE = DE_1 \times Z + DE_2$$

où DE_1 et DE_2 sont des quantités qu'on peut calculer pour chaque série isoélectronique en déterminant les paramètres d'écran σ_0 avec et sans interaction de configuration à l'intérieur de chaque complexe. La méthode des paramètres d'écran $\sigma_{0,ni}$ prévoit donc une variation linéaire de DE en fonction de Z , dont les coefficients sont donnés dans le Tab. 5 pour quelques états et comparés avec les résultats de la méthode des paramètres variationnels $s_{ni}(Z)$ et ceux de la méthode du champ self-consistant biconfigurationnelle [1].

Tableau 5. *Energie de quasi-dégénérescence DE (u.a.)*

Configurations	DE_1	DE_2		$DE(\sigma_{0,ni})$	$DE(s_{ni})$	$DE(SCF)^a$
$1s^2s^2(1S)$	-0,01173	0,02163	$Z = 4$	-0,02528		-0,04754
			$Z = 10$	-0,09564		-0,11953
$1s^22s^22p(^2P)$	-0,00692	0,01794	$Z = 5$	-0,01667		-0,03111
			$Z = 11$	-0,05820		-0,07849
$1s^22s^22p^2(^3P)$	-0,00309	0,00921	$Z = 6$	-0,00936		-0,01733
			$Z = 12$	-0,02792		-0,03841
$1s^22s^22p^3(^2P)$	-0,00548	0,01735	$Z = 7$	-0,02104		-0,03420
			$Z = 13$	-0,05395	-0,05340	-0,07361
			$Z = 8$	-0,03399		-0,05356
			$Z = 9$	-0,04138		-0,06434
$1s^22s^22p^4(1S)$	-0,00740	0,02519	$Z = 10$	-0,04878	-0,04252	-0,07371
			$Z = 11$	-0,05618	-0,05283	-0,08240
			$Z = 12$	-0,06358	-0,06139	-0,09070
			$Z = 13$	-0,07097	-0,06936	-0,09875
			$Z = 14$	-0,07837	-0,07707	-0,10587
$1s^22s^22p^63s^2(1S)$	-0,00358	0,02951	$Z = 12$	-0,01345		
$1s^22s^22p^63s^23p(^2P)$	-0,00440	0,03036	$Z = 13$	-0,02684		

^a D'après la référence [1].

On retrouve le fait déjà connu que l'abaissement d'énergie DE pour l'état fondamental des atomes de la première période décroît du béryllium au carbone, puis croît à nouveau jusqu'à l'oxygène. Toutefois, la valeur numérique de DE fournie par la méthode des paramètres d'écran est notablement inférieure à celle fournie par la méthode du champ self-consistant, mais la différence relative entre les deux méthodes tend à s'atténuer à mesure que Z croît dans chaque série isoélectronique. Comme le montre l'exemple des ions de la série de l'oxygène, on ne doit pas en rechercher la raison dans l'emploi de paramètres d'écran $\sigma_{0,ni}$ correspondant à une charge nucléaire infinie, puisque $DE(\sigma_{0,ni})$ reste partout supérieur en valeur absolue à l'abaissement d'énergie $DE(s_{ni})$ fourni par la méthode des paramètres d'écran variationnels $s_{ni}(Z)$. Le rapprochement des valeurs de $DE(\sigma_{0,ni})$ et $DE(SCF)$ quand Z croît, c'est-à-dire quand les solutions des équations de champ

self-consistant prennent un caractère de plus en plus hydrogéné, laisse plutôt penser que la méthode des paramètres d'écran sous-estime DE à cause de la forme des fonctions d'onde utilisées dans le calcul de perturbation. Une comparaison plus poussée des deux méthodes est rendue difficile par le fait que les fonctions d'onde analytiques constituant actuellement les seules fonctions d'onde self-consistantes biconfigurationnelles pour les atomes de la première période ne sont pas des solutions optimales du point de vue variationnel [1]. On pourrait par exemple calculer la dérivée $\frac{\partial DE(\text{SCF})}{\partial Z}$ pour différentes valeurs de Z dans une série isoélectronique donnée, afin de vérifier si celle-ci tend vers une limite égale à DE_1 quand Z croît; alors que la série de l'azote semble effectivement montrer un tel comportement, l'examen des différences premières dans les autres séries montre des accidents aux mêmes endroits que la variation avec Z du coefficient α [1] de la configuration fondamentale dans les fonctions d'onde biconfigurationnelles, ce qui fait penser à une approximation plus ou moins bonne des véritables solutions self-consistantes selon la valeur de Z .

Pour les atomes de la seconde période, les résultats des Tab. 2 et 5 ne permettent pas d'en étudier le comportement de façon complète; l'exemple du magnésium et de l'aluminium semble indiquer que l'abaissement d'énergie DE dû à l'effet de quasi-dégénérescence est moins grand dans la seconde période que dans la première, et y évolue différemment.

Remerciements. Nous remercions Mademoiselle Y. CAUCHOIS, Directeur du laboratoire de Chimie-physique, de l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, et Messieurs Z. HORAK, D. LAYZER et E. A. GODFREYSEN des résultats inédits qu'ils nous ont aimablement communiqués. L'un de nous (G. B.) doit remercier Messieurs W. KUTZELNIGG et G. DEL RE pour les discussions qu'ils ont eues avec lui sur ce travail dans le cadre d'un programme de recherches sur la corrélation électronique patronné par l'OTAN.

Références

- [1] CLEMENTI, E., and A. VEILLARD: J. chem. Physics **44**, 3050 (1966).
- [2] FEILLET, A., et G. BERTHIER: J. Chimie physique **62**, 1384 (1965).
- [3] HARTREE, D. R., W. HARTREE, and B. SWIRLES: Philos. Trans. Roy. Soc. **238**, 229 (1939).
- [4] HORAK, Z.: Proc. phys. Soc. **A77**, 980 (1961).
- [5] — Modern quantum chemistry, Vol. II, (Ed. by O. SINANOGLU), Academic Press 1966.
- [6] LAYZER, D.: Ann. Physics **8**, 271 (1959).
- [7] —, Z. HORAK, M. N. LEWIS, and D. P. THOMPSON: Ann. Physics **29**, 101 (1964).
- [8] NAQVI, A. M.: J. Quant. Spectry. **4**, 597 (1964).
- [9] RACAH, G.: Physic. Rev. **62**, 438 (1942); **63**, 367 (1943).
- [10] SHADMI, Y.: Physic. Rev. **139**, A43 (1965).
- [11] SCHERR, C. W., J. N. SILVERMAN, and F. A. MATSEN: Physic. Rev. **127**, 830 (1962).
- [12] SUREAU, A., et G. BERTHIER: J. Physique **24**, 672 (1963).
- [13] VEILLARD, A.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **4**, 22 (1966).
- [14] YUTSIS, A. P., I. VIZBARATE, T. D. STROTSKITE, and A. A. BANDZAITIS: Opt. Spektir. **12**, 83 (trad. anglaise) (1962).

Dr. G. BERTHIER
Laboratoire de Chimie Quantique
13, rue Pierre Curie
Paris 5^{ème}, France