

Méthode directe de calcul des effets d'écran dans les atomes

Cas des atomes ou ions dans leur état fondamental possédant 3 à 10 électrons

LOUIS PUJOL et JACQUES-CLAUDE SIMON

Laboratoire de chimie théorique, Faculté des Sciences, Marseille

Reçu le 21 Août, 1967

Direct Method of Calculating Shielding Constants

Atoms or Ions with 3–10 Electrons in their Ground State

The experimental Slater's rules indicate the elementary S_{ab} contribution of each electron to the whole shielding constant $\sigma_{a(nl)}$.

A straightforward way of calculating the elementary shielding constants S_{ab} is described. According to this method, the results obtained for the elements of the second line of periodic system, are sometimes different of those found by Slater as regards the elementary shielding constants S_{ab} , but the whole shielding constants $\sigma_{a(nl)}$ are equivalent.

Les règles expérimentales de Slater donnent la contribution élémentaire S_{ab} de chaque électron à la constante d'écran globale $\sigma_{a(nl)}$.

Une méthode directe de calcul des constantes d'écran élémentaire S_{ab} est proposée. Les résultats obtenus pour les éléments de la deuxième ligne du tableau périodique, montrent parfois une divergence avec ceux de Slater en ce qui concerne les constantes élémentaires S_{ab} , mais les constantes globales $\sigma_{a(nl)}$ sont équivalentes.

Die von Slater empirisch gewonnenen Regeln geben den elementaren Beitrag S_{ab} jedes Elektrones zur Gesamtabschirmkonstante $\sigma_{a(nl)}$ an.

Eine direkte Methode zur Berechnung der elementaren Abschirmkonstanten S_{ab} wird vorgeschlagen. Die den Elementen der zweiten Reihe des periodischen Systems entsprechenden Ergebnisse weichen manchmal von den Slaterschen in bezug auf die elementaren Konstanten S_{ab} ab, doch sind die Gesamtkonstanten $\sigma_{a(nl)}$ äquivalent.

Introduction

Une des bases essentielles de l'étude des structures électroniques des molécules, est la détermination des charges effectives des orbitales atomiques. Dans ce but on applique très généralement encore aujourd'hui les règles de Slater [8].

C'est en 1930 que Slater partant du fait que le théorème du Viriel devait être respecté dans le cas des atomes et des ions proposa pour calculer leur énergie totale dans des configurations variées, la formule:

$$E = -\frac{1}{2} \sum \frac{(Z - \sigma_{(nl)})^2}{n^{*2}} \quad (\text{u. a.})$$

ainsi que les règles très simples, d'origine purement expérimentale, permettant de calculer la charge effective $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma_{(nl)}$.

Compte tenu du fait que l'on doit pouvoir traiter l'atome isolé dans l'approximation du champ central et s'inspirant des solutions obtenues dans le cas de l'atome d'Hydrogène, Slater suggera [8] également de décrire chaque fonction d'onde

atomique de base à partir d'expression du type

$$\chi_{(nlm)} = r^{n-1} \exp(-Z_{\text{eff}}r/n) Y_l^m(\Theta, \Phi)$$

les charges effectives étant déterminées par les règles précédentes.

Les orbitales atomiques de ce type bien que les plus utilisées ne sont toutefois pas les seules; les fonctions radiales gaussiennes qui donnent des calculs beaucoup plus simples dans le cas des intégrales polycentriques sont désormais d'un usage courant [1].

Bien entendu de nombreux travaux relatifs à l'évaluation des charges effectives ont été entrepris. Citons en particulier, ceux de Pauling et Sherman [6] et ceux très récents de Clementi et Raimondi [3] d'une part, de Sureau et Berthier d'autre part [10]. Ces derniers ont utilisé la méthode de perturbation de Layzer [5] pour évaluer, en tenant compte de l'interaction de configuration, les paramètres d'écran $\sigma_{(nl)}$ indépendants de la charge du noyau. Ces paramètres sont donc les mêmes pour tous les ions ou atome d'une série isoélectronique donnée, mais dépendent par contre de la structure particulière (moment angulaire total, multiplicité...) de chaque état.

Clementi et Raimondi eux, ont établi des relations permettant d'obtenir les constantes d'écran relatives aux orbitales du type de Slater $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s,$ et $4p$ d'atomes neutres dans leur état multiplet le plus stable. Ces relations ont été obtenues indirectement puisque déduites de l'analyse des Z_{eff} déterminés en minimisant l'expression de l'énergie des atomes. Cette méthode n'est pas sans inconvénient. En effet par suite des propriétés des extremums, la détermination des charges effectives donc des $\sigma_{(nl)}$ n'est pas très précise, et de plus déduire la contribution de chaque électron aux constantes d'écran par analyse d'une série de valeurs des $\sigma_{(nl)}$ est un travail peu rigoureux et même pour une bonne part assez subjectif.

De plus ces relations n'explicitent, pour le calcul de la constante d'écran $\sigma_{(nl)}$ que la contribution des électrons décrivant des orbitales $\chi_{(n',l')}$ équivalentes et extérieures ($n' \geq n; l' \geq l$), les autres électrons étant considérés globalement. Ainsi pour l'orbitale $2p$, par exemple, Clementi et Raimondi proposent:

$$\sigma_{(2p)} = 2,5787 + 0,3326(2p - 1) - 0,0773(3s) - 0,0161(3p + 4s) - 0,0048(3d) \\ + 0,0085(4p)$$

relation dans laquelle n'intervient pas individuellement la contribution des électrons $1s$ et $2s$.

Or dans les méthodes de calcul relatif aux molécules il convient, dans la détermination des Z_{eff} , de tenir compte éventuellement des déplacements de charges. Le réajustement ne peut se faire qu'à la condition de connaître la contribution de chaque électron à la constante d'écran. Notre but sera donc, à l'image des règles de Slater de déterminer ce que nous appellerons les *constantes d'écran élémentaire* S_{ab} , S_{ab} désignant l'effet d'écran de l'électron associé à l'orbitale b sur l'électron décrit par l'orbitale a .

Mais alors que généralement les constantes d'écran élémentaires sont déduites soit de l'expérience [8, 9], soit des charges effectives calculées [3], nous nous proposons de les déterminer directement par le calcul.

Principe de la méthode

Soit Φ la fonction d'onde totale du système électronique dans un état multiplet déterminé, suivant Slater [7] nous poserons:

$$\Phi = \sum_l C_l \Psi_l.$$

Ψ_l désignant un déterminant de Slater construit à partir d'une série minimale de fonctions spin-orbitales monoélectroniques et orthonormées χ_a , de charge effective

$$Z_{\text{eff } a} = Z - \sigma_{a(nl)} = Z - \sum_r S_{ar}, \quad r \neq a.$$

Par suite de la symétrie sphérique de l'atome, pour un état donné, $\sigma_{a(nl)}$ n'est fonction que des nombres quantiques nl de χ_a alors que S_{ar} n'est fonction que des nombres quantiques nl de χ_a et $n'l'$ de χ_r . Pour rappeler ce fait, nous noterons si nécessaire $S_{ar(nl, n'l')}$. Notons bien toutefois que ceci signifie uniquement que pour un état donné d'une certaine configuration, toutes les constantes d'écran σ_{2p} par exemple, sont égales quels que soient les nombres quantiques magnétiques et de spin des orbitales $2p$ et que toutes les constantes d'écran élémentaire S_{2s2p} sont égales quels que soient les nombres quantiques magnétiques et de spin des orbitales $2s$ et $2p$, sans pour autant impliquer que pour un autre état de la même configuration σ_{2p} et S_{2s2p} conservent les mêmes valeurs.

Vu les limites de la présente étude (configurations $1s^2 2s^n 2p^v$ dans leur état le plus stable) les orbitales orthonormées de base choisies sont:

$$1s = \frac{1}{\sqrt{\pi}} (Z_{\text{eff } 1s})^{3/2} \exp(-Z_{\text{eff } 1s} \cdot r),$$

$$2s = A \frac{1}{4\sqrt{6\pi}} (Z_{\text{eff } 2s})^{5/2} r \exp(-Z_{\text{eff } 2s} \cdot r/2) + B \frac{1}{\sqrt{\pi}} Z'^{3/2} \exp(-Z' \cdot r),$$

$$2p(m=0) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (Z_{\text{eff } 2p})^{5/2} r \exp(-Z_{\text{eff } 2p} \cdot r/2) \cos \theta,$$

$$2p(m = \pm 1) = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} (Z_{\text{eff } 2p})^{5/2} r \exp(-Z_{\text{eff } 2p} \cdot r/2) \cdot \sin \theta \exp(\pm i\varphi).$$

Remarques

L'orbitale $2s$ combinaison linéaire d'une orbitale $2s$ du type de Slater et d'une orbitale du type $1s$ nécessite quelques précisions.

1. Les coefficients A et B sont calculés en écrivant que l'orbitale $2s$ est normée et orthogonale à la $1s$.

2. Z' est déterminé en appliquant à l'ensemble du cortège électronique le théorème du viriel:

$$-\frac{V}{2} = T = -E.$$

3. Enfin et surtout, alors que les orbitales $1s$ et $2p$ du type hydrogénoïde ne sont fonction que d'un seul Z_{eff} , l'orbitale $2s$ de par sa nature ne peut présenter cette propriété. Dès lors, il peut sembler paradoxal de définir la charge effective

$Z_{\text{eff } a} = Z - \sum_r S_{ar}$, $r \neq a$, dans le cas de l'orbitale 2s alors que l'expression de cette orbitale montre qu'en fait, elle est fonction de deux exponentielles différentes.

Mais si nous comparons les énergies relatives à nos orbitales 2s orthogonales aux 1s, aux énergies relatives aux orbitales 2s du type de Slater de même $Z_{\text{eff } 2s}$, nous constatons que:

- les énergies potentielles sont très voisines (quelques % d'écart),
- les énergies cinétiques sont très différentes.

Ces faits sont très importants, car notre détermination des constantes d'écran élémentaire étant basée sur des relations ne faisant intervenir, comme nous le verrons, que des énergies potentielles, nous pouvons, sans risque de grandes erreurs, nous permettre de définir la charge effective $Z_{\text{eff } 2s}$ de l'orbitale 2s orthogonale à 1s par la même relation que pour les autres orbitales hydrogénoïdes, à savoir $Z_{\text{eff } a} = Z - \sum_r S_{ar}$, $r \neq a$, en notant bien toutefois que dans ce cas particulier $Z_{\text{eff } 2s}$ est relatif en toute rigueur à l'orbitale 2s du type Slater constituant l'orbitale 2s orthogonale à 1s.

Ceci dit, l'expression de l'énergie associée à la fonction d'onde Φ s'écrit:

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle,$$

avec

$$H = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{(ij)} \frac{1}{r_{ij}}$$

la seconde sommation portant sur les paires (ij).

Pour déterminer les constantes d'écran élémentaire S_{ar} par le calcul plusieurs voies s'offrent à nous:

1. Déterminer les Z_{eff} en minimisant l'énergie de l'état considéré par rapport à ces Z_{eff} , puis déduire des valeurs ainsi obtenues les différents S_{ar} . Mais comme nous l'avons déjà dit cette méthode est peu précise et pour une bonne part subjective.

2. Déterminer directement les constantes d'écran élémentaires S_{ar} en minimisant l'énergie de l'état considéré par rapport à ces constantes d'écran elles mêmes. Cette méthode très longue et peu facile à mener à bien, vu le nombre important des constantes d'écran élémentaire (9 pour une configuration du type $1s^2 2s^2 2p^v$ avec $v \geq 2$) n'a pas été non plus retenue.

3. Déterminer, toujours directement, les constantes d'écran élémentaires mais en attribuant à la notion d'écran un sens physique, c'est-à-dire en admettant que pour chaque électron décrivant une fonction spin orbitale χ_a nous pouvons sans modifier l'énergie du système électronique dans un état déterminé, omettre la présence des autres électrons à condition de remplacer la charge du noyau par une charge effective

$$Z_{\text{eff } a} = Z - \sigma_{a(nl)} = Z - \sum_r S_{ar}, \quad r \neq a,$$

propre à chaque orbitale.

Dans ces conditions l'hamiltonien du système électronique peut s'écrire aussi:

$$H = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \left(\frac{Z - \sigma_{(nl)}}{r_i} \right) i \right).$$

Dès lors en écrivant que l'énergie est la même pour les deux expressions possibles de l'hamiltonien, nous obtenons:

$$\sum_i \left\langle \Phi \left| \frac{\sigma_{(nl)i}}{r_i} \right| \Phi \right\rangle = \sum_{(ij)} \left\langle \Phi \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Phi \right\rangle. \quad (1)^1$$

Nous remarquerons immédiatement que l'égalité (1) est évidemment insuffisante pour déterminer sans ambiguïté toutes les constantes d'écran $\sigma_{(nl)}$, et a fortiori toutes les constantes d'écran élémentaire $S_{ar(nl, n'l')}$.

Mais compte tenu du fait que nous avons posé:

$$\Phi = \sum_l C_l \Psi_l,$$

Ψ_l désignant répétons le, un déterminant de Slater construit à partir d'une série minimale de fonctions spin-orbitales monoélectroniques et orthonormées χ_a , la partie droite de l'équation (1) peut s'écrire:

$$\sum_{(ij)} \sum_l \sum_m C_l C_m \left\langle \Psi_l \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi_m \right\rangle.$$

Le développement des termes diagonaux

$$\sum_{(ij)} \left\langle \Psi_l \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi_l \right\rangle$$

correspondant à $l=m$, conduit à une somme d'intégrales biélectroniques, chaque intégrale contenant seulement deux fonctions spin-orbitales. Nous avons donc dans ce cas:

$$\sum_{(ij)} \left\langle \Psi_l \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi_l \right\rangle = \sum_{(ab)} (J_{ab} - \delta_{ab} K_{ab})$$

où les indices a et b varient sur toutes les fonctions spin-orbitales du déterminant Ψ_l .

Par contre le développement des termes non diagonaux

$$\sum_{(ij)} \left\langle \Psi_l \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi_m \right\rangle \quad (l \neq m)$$

conduit à une somme d'intégrales biélectroniques, chaque intégrale pouvant contenir plus de deux fonctions d'espaces différentes. Ce dernier fait nous interdit, d'une façon générale, de développer le deuxième membre de l'équation (1) uniquement sous la forme d'une combinaison linéaire de J_{ab} et K_{ab} .

Toutefois, en utilisant la nomenclature de Slater, nous pouvons développer la partie droite de (1) en une combinaison linéaire de termes tels que $F^k(nl, n'l')$ et $G^k(nl, n'l')$.

Ce développement peut être ordonné de façon à grouper les fonctions F et G relatives à une paire bien déterminée $(nl, n'l')$. Chaque groupe sera désigné par $E(nl, n'l')$ avec

$$E(nl, n'l') = \sum_k (A_k F^k(nl, n'l') + B_k G^k(nl, n'l')).$$

¹ Dans le cas où tous les électrons sont équivalents, c'est-à-dire ont même n et l , $\sigma_{(nl)i}$ est constant quel que soit i et peut être sorti du signe Σ , la relation (1) s'écrit alors:

$$\sigma_{(nl)} \sum_i \left\langle \Phi \left| \frac{1}{r_i} \right| \Phi \right\rangle = \sum_{(ij)} \left\langle \Phi \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Phi \right\rangle.$$

Nous obtenons donc la même relation que celle établie par Hansen [4].

A_k et B_k étant des coefficients numériques que nous pouvons déterminer à partir de tables [7]. $E(nl, n'l')$ représente donc l'énergie d'interaction électronique entre les électrons décrivant les orbitales de nombres quantiques nl et les électrons décrivant les orbitales de nombres quantiques $n'l'$. Bien entendu, nous pouvons avoir $n'l' = nl$, auquel cas $E(nl, nl)$ représente l'énergie d'interaction électronique entre les électrons décrivant les orbitales de nombres quantiques nl .

Dans ces conditions, le second membre de la relation (1) peut s'écrire sous la forme:

$$\sum_{(ij)} \left\langle \Phi \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Phi \right\rangle = \sum_{(nl, n'l')} E(nl, n'l').$$

Montrons maintenant que nous pouvons développer la partie gauche de la relation (1) sous une forme analogue.

$$\sum_i \left\langle \Phi \left| \frac{\sigma_{(nl)i}}{r_i} \right| \Phi \right\rangle = \sum_i \sum_l \sum_m C_l C_m \left\langle \Psi_l \left| \frac{\sigma_{(nl)i}}{r_i} \right| \Psi_m \right\rangle = \sum_i \left\langle \Psi_l \left| \frac{\sigma_{(nl)i}}{r_i} \right| \Psi_l \right\rangle,$$

Ψ_l désignant un déterminant quelconque de Φ .

Le développement de Ψ_l sur les fonctions spin-orbitales de base conduit à:

$$\sum_a \left\langle \chi_a^i \left| \frac{\sigma_{a(nl)}}{r_i} \right| \chi_a^i \right\rangle$$

soit encore, en explicitant $\sigma_{a(nl)} = \sum_{r \neq a} S_{ar(nl, n'l')}$

$$\sum_a \sum_{r \neq a} \left\langle \chi_a^i \left| \frac{S_{ar}}{r_i} \right| \chi_a^i \right\rangle.$$

Comme S_{ar} n'est fonction que des nombres quantiques nl de χ_a et $n'l'$ de χ_r , nous pouvons là encore, ordonner notre développement en groupes, chacun deux contenant, d'une part toutes les fonctions spins-orbitales de nombres quantiques nl (ces orbitales seront notées χ_k), et d'autre part toutes les fonctions spins-orbitales de nombres quantiques $n'l'$ (ces orbitales seront notées χ_λ). Chaque groupe ne contiendra donc que des termes fonctions d'une paire bien déterminée ($nl, n'l'$); de ce fait nous pourrons le désigner par $W(nl, n'l')$ avec

$$W(nl, n'l') = \sum_{\substack{k \\ (nl)}} \sum_{\substack{\lambda \\ (n'l')}} \left[\left\langle \chi_k^i \left| \frac{S_{k\lambda}}{r_i} \right| \chi_k^i \right\rangle + \left\langle \chi_\lambda^i \left| \frac{S_{\lambda k}}{r_i} \right| \chi_\lambda^i \right\rangle \right]$$

relation dans laquelle $S_{k\lambda}$ et $S_{\lambda k}$ ont chacun une valeur déterminée quelle que soient les orbitales χ_k et χ_λ .

Le premier membre de l'équation (1) peut donc se mettre sous la forme

$$\sum_i \left\langle \Phi \left| \frac{\sigma_{(nl)i}}{r_i} \right| \Phi \right\rangle = \sum_{(nl, n'l')} W(nl, n'l').$$

Dans ces conditions, la relation (1) peut s'écrire

$$\sum_{(nl, n'l')} W(nl, n'l') = \sum_{(nl, n'l')} E(nl, n'l'). \quad (1a)$$

Les deux membres de cette relation (1a) sont deux formes différentes décrivant une même chose (énergie d'interaction électronique); de plus, cette relation subsiste quel que soit le nombre de paires ($nl, n'l'$). Puisqu'il en est ainsi nous

pouvons poser l'égalité des termes, de chaque membre, relatifs à chaque paire $(nl, n'l')$. Nous obtenons ainsi une série de relations.

$$W(nl, n'l') = E(nl, n'l')$$

soit encore

$$\sum_{\substack{k \\ (nl)}} \sum_{\substack{\lambda \\ (n'l')}} \left[\left\langle \chi_k^i \left| \frac{S_{k\lambda}}{r_i} \right| \chi_k^i \right\rangle + \left\langle \chi_\lambda^i \left| \frac{S_{\lambda k}}{r_i} \right| \chi_\lambda^i \right\rangle \right] = E(nl, n'l'). \quad (2)$$

Les énergies $E(nl, n'l')$ peuvent être exprimées analytiquement en fonction uniquement des constantes d'écran σ . Comme σ est fonction des $S_{k\lambda}$, l'ensemble des relations (2) définit un système d'équations, les inconnues étant les constantes d'écran élémentaire $S_{k\lambda}$. Comme nous le verrons par la suite, ce système d'équations ne permet pas encore le calcul de tous les $S_{k\lambda}$.

Les relations (2) sont de deux types suivants que $nl = n'l'$ ou $nl \neq n'l'$.

1. Dans le cas où $nl = n'l'$, le groupe des fonctions spin-orbitales χ_k et le groupe des fonctions spin-orbitales χ_λ sont confondus.

Nous avons alors $S_{k\lambda} = S_{\lambda k} = S_{kk} = S_{(nl, nl)}$,

$$Z_{\text{eff } k} = Z_{\text{eff } \lambda} = Z_{\text{eff } (nl)}$$

et par suite

$$\left\langle \chi_k^i \left| \frac{S_{k\lambda}}{r_i} \right| \chi_k^i \right\rangle = \left\langle \chi_\lambda^i \left| \frac{S_{\lambda k}}{r_i} \right| \chi_\lambda^i \right\rangle.$$

Dans ces conditions, les relations (2) correspondantes peuvent s'écrire:

$$2 \sum_{\substack{k \\ (nl)}} \left\langle \chi_k^i \left| \frac{S_{(nl, nl)}}{r_i} \right| \chi_k^i \right\rangle = E(nl, nl),$$

soit encore en désignant par m le nombre d'électrons décrivant les orbitales de nombres quantiques nl

$$m(m-1) \left\langle \chi_{nl}^i \left| \frac{S_{(nl, nl)}}{r_i} \right| \chi_{nl}^i \right\rangle = E(nl, nl). \quad (3)$$

Si les orbitales atomiques sont hydrogénoïdes, chaque membre est proportionnel à $Z_{\text{eff}(nl)}$ qui s'élimine donc. Les équations (3) permettent alors de déterminer les constantes d'écran élémentaire du type $S_{(nl, nl)}$ [4].

Si les orbitales ne sont pas hydrogénoïdes (cas de l'orbitale 2s) $Z_{\text{eff}(nl)}$ ne s'élimine plus, un procédé itératif portant sur l'ensemble des relations (2) est nécessaire.

2. Dans le cas où $nl \neq n'l'$, les relations (2) correspondantes ne peuvent suffire à déterminer les effets d'écran élémentaire puisqu'il n'y a qu'une seule relation par paire d'inconnues $S_{k\lambda}$ et $S_{\lambda k}$.

Mais nous ne changeons rien en écrivant chaque relation (2) sous la forme:

$$\sum_{\substack{k \\ (nl)}} \sum_{\substack{\lambda \\ (n'l')}} \left\langle \chi_k^i \left| \frac{S_{k\lambda}}{r_i} \right| \chi_k^i \right\rangle = \lambda(nl, n'l') E(nl, n'l'), \quad (3a)$$

$$\sum_{\substack{k \\ (nl)}} \sum_{\substack{\lambda \\ (n'l')}} \left\langle \chi_\lambda^i \left| \frac{S_{\lambda k}}{r_i} \right| \chi_\lambda^i \right\rangle = (1 - \lambda(nl, n'l')) E(nl, n'l') \quad (3b)$$

$\lambda(nl, n'l')$ étant un paramètre auxiliaire positif inférieur ou au plus égal à 1, déterminant la fraction de l'énergie électronique relative à chacune des deux constantes d'écran élémentaire $S_{k\lambda} = S_{(nl, n'l')}$ et $S_{\lambda k} = S_{(n'l', nl)}$.

Ce faisant, nous obtenons une série de $2N$ relations pour N paires d'inconnues, l'ensemble étant fonction de N paramètres $\lambda(nl, n'l')$ indépendants les uns des autres.

La connaissance de ces paramètres $\lambda(nl, n'l')$ nous conduirait à un système de $2N$ relations indépendantes à $2N$ inconnues, donc résoluble. Les Z_{eff} des orbitales de base s'exprimant en fonction des inconnues, le calcul de ces inconnues se fera par un procédé itératif.

Nous sommes donc ramenés à déterminer ces divers paramètres auxiliaires. Pour ce, nous minimiserons l'énergie totale par rapport à chacun d'eux.

La méthode proposée de détermination directe des constantes d'écran élémentaire nécessite donc pour le cas des $S_{(nl, n'l')}$ avec $nl \neq n'l'$, une minimisation de l'énergie par rapport à certains paramètres. Il convient toutefois, de bien remarquer que le nombre de ces paramètres est au plus égal à la moitié du nombre des constantes d'écran élémentaire. Ainsi pour une configuration $1s^2 2s^2 2p^v$ avec $2 \leq v \leq 6$, nous avons 9 constantes d'écran élémentaire, mais seulement trois paramètres auxiliaires par rapport auxquels nous minimiserons l'énergie, ce qui rend les calculs très abordables.

A titre d'exemple, pour faciliter la compréhension de la méthode que nous venons d'exposer, nous développons en appendice, les calculs dans le cas des configurations $1s^2 2s^u 2p^v$.

Résultats

I. Cas d'électrons décrivant des orbitales de même n et l

Nous sommes alors dans le cas très simple où les constantes d'écran élémentaire, du type $S_{(nl, nl)}$ sont calculables directement.

Nous avons considéré les orbitales $1s$, $2s_H$ (hydrogénéoïde), $2s_S$ (type de Slater), $2p$. Pour les orbitales $2p$, les constantes d'écran que l'on peut calculer sont nombreuses, elles correspondent aux différents états des configurations $2p^n$ avec $2 \leq n \leq 6$.

Dans le tableau 1 nous avons consigné les résultats obtenus pour les différents états multiplets des configurations $1s^2$, $2s^2$ et $2p^n$.

Tableau 1

Configuration	$1s^2$	$2s_H^2$	$2s_S^2$	$2p^2$		
Multiplet	1S	1S	1S	3P	1D	1S
Ecran élémentaire	0,312500	0,300781	0,363281	0,328125	0,370312	0,433594

Tableau 1 (continuation)

Configuration	$2p^3$		$2p^4$			$2p^5$	$2p^6$	$2p^n$
Multiplet	$^4S^0$	$^2D^0$	$^2P^0$	3P	1D	1S	$^2P^0$	1S moyen
Ecran élémentaire	0,328125	0,349219	0,363281	0,345703	0,352734	0,363281	0,349219	0,349219

Tableau 2

Configuration	$2p^2$				
	spins opposés			mêmes spins	
État	$2p(m=0),$ $2p(m=0)$	$2p(m=\pm 1)$ $2p(m=\pm 1)$	$2p(m=0),$ $2p(m=\pm 1)$	$2p(m=0),$ $2p(m=\pm 1)$	$2p(m=+1),$ $2p(m=-1)$
Ecran élémentaire	0,391406	0,370312	0,349219	0,328125	0,328125

Le tableau 2 est relatif à des états de la configuration $2p^2$ dans laquelle nous imposons aux deux électrons de décrire deux fonctions spin-orbitales bien définies.

II. Cas des configurations $1s^2 2s^u 2p^v$ dans leur état le plus stable ($u = 2$ si $v \neq 0$)

Les calculs étant dans ce cas très longs et très fastidieux nous avons en recours à l'ordinateur du Centre de Calcul Numérique de Marseille. Pour chaque configuration nous avons effectué les calculs relatifs à l'état multiplet le plus stable de l'atome ou des ions, la charge du noyau variant de 3 à 13, bornes comprises.

Les constantes d'écran élémentaire obtenues, ainsi que les énergies calculées et expérimentales sont rassemblées dans le tableau 3. En fait, les résultats étant

Tableau 3

Multiplet	atome	S_{1s1s}	S_{2s2s}	S_{2p2p}	S_{1s2s}	S_{2s1s}	S_{1s2p}	S_{2p1s}	S_{2s2p}	S_{2p2s}	E calc	E C. et	E obs.
		(u.a.)	(u.a.)	R (u.a.)	(u.a.)								
$1s^2 2s^2 2p$ $^2P^0$	B	0,3125	0,327	0,005	0,852	0	0,987	0,290	0,323	24,502	24,4984	24,70926	
	C ⁺	„	0,326	0	0,880	„	0,979	0,356	0,253	37,266		37,44280	
	N ⁺⁺	„	0,325	„	0,870	„	0,973	0,385	0,223	52,788		52,99004	
	O ⁺⁺⁺	„	0,323	„	0,862	„	0,968	0,399	0,209	71,065		71,29974	
$1s^2 2s^2 2p^2$ 3P	C	0,3125	0,327	0,328	0,003	0,869	0	0,985	0,310	0,303	37,628	37,6224	37,85685
	N ⁺	„	0,326	„	0	0,880	„	0,978	0,365	0,245	53,828		54,07848
	O ⁺⁺	„	0,325	„	„	0,872	„	0,973	0,387	0,223	73,039		73,31938
$1s^2 2s^2 2p^3$ $^4S^0$	N	0,3125	0,327	0,328	0,003	0,868	0	0,983	0,334	0,277	54,277	54,2689	54,61357
	O ⁺	„	0,326	„	0	0,879	„	0,978	0,366	0,244	74,250		74,61232
$1s^2 2s^2 2p^4$ 3P	O	0,3125	0,327	0,346	0,003	0,866	0	0,983	0,333	0,277	74,551	74,5404	75,11244

trop nombreux, nous avons jugé bon de faire figurer dans ce tableau seulement les cas les plus intéressants pour les calculs relatifs aux molécules, à savoir ceux du bore, du carbone, de l'azote, et de l'oxygène.

En vue de faciliter toute comparaison, nous avons noté également à coté des valeurs expérimentales, les énergies calculées par Clementi et Raimondi [3] qui comme nous, ont pris pour base une série minimale d'orbitales monoélectroniques.

Enfin le tableau 4 rassemble les charges effectives obtenues par nous, par Clementi et Raimondi [3], par Tubis [11] et par les règles de Slater.

Tableau 4

Multiplet	Atome	Nos calculs				Tubis				Clementi et Raimondi			Slater		
		Z'	Z _{e1s}	Z _{e2s}	Z _{e2p}	Z'	Z _{e1s}	Z _{e2s}	Z _{e2p}	Z _{e1s}	Z _{e2s}	Z _{e2p}	Z _{e1s}	Z _{e2s}	Z _{e2p}
1s ² 2s ² 2p ² P ⁰	B	4,37	4,677	2,679	2,380	4,30	4,70	2,60	2,42	4,6795	2,5762	2,4214	4,70	2,60	2,60
	C ⁺	4,93	5,688	3,558	3,536	4,93	5,69	3,55	3,52				5,70	3,60	3,60
	N ⁺⁺	5,42	6,688	4,550	4,608	5,60	6,69	4,51	4,58				6,70	4,60	4,60
	O ⁺⁺⁺	5,94	7,688	5,554	5,646	6,26	7,69	5,44	5,63				7,70	5,60	5,60
1s ² 2s ² 2p ² ³ P	C	5,22	5,682	3,316	3,097	5,12	5,69	3,31	3,06	5,6727	3,2166	3,1358	5,70	3,25	3,25
	N ⁺	5,80	6,688	4,184	4,226	5,86	6,69	4,18	4,21				6,70	4,25	4,25
	O ⁺⁺	6,30	7,688	5,157	5,280	6,49	7,68	5,13	5,25				7,70	5,25	5,25
1s ² 2s ² 2p ³ ⁴ S ⁰	N	6,08	6,682	3,935	3,824	6,09	6,69	3,93	3,83	6,6651	3,8474	3,8340	6,70	3,90	3,90
	O ⁺	6,67	7,688	4,816	4,901	6,77	7,68	4,83	4,89				7,70	4,90	4,90
1s ² 2s ² 2p ⁴ ³ P	O	6,89	7,682	4,609	4,444	7,01	7,67	4,62	4,44	7,6579	4,4916	4,4532	7,70	4,55	4,55

Discussion

I. Validité et limites de la méthode

En premier lieu, il convient de noter que notre méthode de calcul des constantes d'écran élémentaire malgré les contraintes inhérentes à la signification physique que nous leur avons donnée, n'entraîne pas une mauvaise énergie totale. En effet si nous comparons nos énergies à celles obtenues par Tubis [11] et Clementi et Raimondi [3], qui utilisent comme nous une série minimale d'orbitales de base, nous constatons une quasi-identité des résultats.

Bien plus, le tableau 4 met en évidence un écart maximum de 2%² entre nos charges effectives déduites de nos constantes d'écran élémentaire et celles de Tubis, Clementi et Raimondi, obtenues directement c'est à dire en minimisant l'énergie par rapport aux Z_{eff}.

Le fait que notre méthode ne nous fasse rien perdre en énergie et permette de retrouver les Z_{eff} obtenus directement, est très important, car il confirme dans une certaine mesure la validité de l'interprétation physique que nous donnons aux constantes d'écran élémentaire.

Bien entendu, considérant une série minimale d'orbitales de base, nos énergies sont moins bonnes que celles obtenues en étendant la base [2]. Il ne faut en effet jamais oublier que dans tous les calculs relatifs aux atomes ou aux molécules, nous ne pouvons qu'améliorer les résultats en augmentant le nombre d'orbitales de base, la série infinie devant donner des résultats parfaits. Mais la notion d'effet d'écran devient alors moins précise et les calculs beaucoup plus longs.

II. Influence des orbitales de base et des différents états d'une même configuration (n, l)^m sur les effets d'écran

Le tableau 1 montre l'influence non négligeable de la forme analytique des orbitales sur les constantes d'écran puisque lorsque l'on passe d'une orbitale 2s hydrogéoïde à une orbitale 2s du type de Slater, S_{2s2s} passe de 0,300781 à 0,363281.

² Seul un résultat, Z_{eff}(2s) du bore diffère de 4%.

Ce même tableau met également en relief l'influence, qui peut être très importante, de l'état multiplet d'une même configuration $2p^n$. Ainsi pour la configuration $2p^2$, S_{2p2p} vaut 0,328125 pour l'état multiplet 3P et 0,433594 pour l'état 1S soit un écart relatif de 35 %!

Il convient de noter ici que si nous considérons pour chaque $(nl)^m$ l'état correspondant à l'énergie moyenne de la configuration, nous retrouvons, pour les constantes d'écran élémentaire, des résultats identiques à ceux de Hansen [4].

Le tableau 2 suffit à préciser l'influence des états de valence d'une configuration donnée sur les effets d'écran. Ainsi la constante d'écran S_{2p2p} passe de 0,328125 pour l'état $(2p(m=0), 2p(m=\pm 1))$ les spins étant alors les mêmes, à 0,391406 pour l'état $(2p(m=0), 2p(m=0))$ les spins étant évidemment alors opposés. Ce fait est très important car n'oublions pas que dans les calculs moléculaires nous prenons comme base les orbitales des atomes pris dans un état de valence déterminé.

III. Comparaison entre nos résultats et ceux donnés par les règles de Slater pour les configurations $1s^2 2s^2 2p^v$

Le tableau 3 présente les effets d'écran élémentaire calculés dans le cas des états les plus stables des configurations $1s^2 2s^2 2p^v$. Nous constatons un bon accord avec les règles de Slater pour ce qui est des constantes d'écran élémentaire S_{1s1s} , S_{1s2s} , S_{2s1s} , S_{2s2s} , S_{1s2p} , et S_{2p2p} . En effet nous trouvons pour ces écrans des valeurs à peu près constantes et égales en moyenne respectivement à 0,3125; 0; 0,865; 0,325; 0 et 0,34 alors que Slater propose 0,30; 0; 0,85; 0,35; 0 et 0,35 ce qui correspond à des écarts relatifs maximums de 7%.

Par contre si nous considérons S_{2p1s} , S_{2s2p} et S_{2p2s} le désaccord est évident puisque Slater donne respectivement 0,85; 0,35 et 0,35 quels que soient la configuration et le degré d'ionisation de l'atome alors que nous obtenons 0,975 en moyenne pour S_{2p1s} et des valeurs très variables (0,22 à 0,40) pour S_{2s2p} et S_{2p2s} .

Ces derniers résultats peuvent malgré tout très bien s'expliquer. En effet si nous considérons les courbes donnant la probabilité de présence en fonction de r pour les orbitales $1s$, $2s$ orthogonales à $1s$, et $2p$ nous voyons que le recouvrement des courbes relatives aux électrons $1s$ et $2p$ est quasiment nul et en tous cas bien moindre que celui des courbes relatives aux électrons $1s$ et $2s$. Dans ces conditions il est normal que l'effet d'écran S_{2s1s} soit inférieur à l'effet d'écran S_{2p1s} .

Pour expliquer les variations très importantes de S_{2p2s} et S_{2s2p} ainsi que leur écart parfois considérable nous ferons appel aux rayons moyens:

$$\bar{r} = \frac{\int r \chi^2 d\tau}{\int \chi^2 d\tau}$$

des orbitales $2s$ et $2p$.

Il est en effet logique d'admettre que si $\bar{r}_{2s}/\bar{r}_{2p} > 1$ nous ayons $S_{2s2p} > S_{2p2s}$ et réciproquement.

Or nos résultats respectent cette logique puisque:

Dans le cas du bore pour lequel $\bar{r}_{2s}/\bar{r}_{2p} = 0,96$, nous avons $S_{2s2p} = 0,290$ et $S_{2p2s} = 0,323$ donc bien $S_{2s2p} > S_{2p2s}$.

Dans le cas de O^{+++} $\bar{r}_{2s}/\bar{r}_{2p} = 1,14$ et $S_{2s2p} = 0,399$, $S_{2p2s} = 0,209$.

Enfin dans le cas du carbone $\bar{r}_{2s}/\bar{r}_{2p} = 0,98 \simeq 1$ et $S_{2s2p} = 0,3095$ équivalent à $S_{2p2s} = 0,3025$.

Toutefois si les divergences entre nos constantes d'écran élémentaire et celles de Slater sont parfois importantes, il faut bien remarquer que nos charges effectives et celles obtenues par Slater sont équivalentes. Ainsi l'accord est quasi-parfait pour $Z_{\text{eff } 1s}$, à 0,1 près dans le cas le plus défavorable pour $Z_{\text{eff } 2s}$ et $Z_{\text{eff } 2p}$. Bien plus dans ce dernier cas si nous considérons la somme $Z_{\text{eff } 2s} + Z_{\text{eff } 2p}$ l'accord redevient alors excellent. Or l'énergie associée à une orbitale $2p$ étant du même ordre de grandeur que celle d'une orbitale $2s$, il en résulte, compte tenu également des propriétés des extrémums, que l'énergie totale des atomes ou des ions, obtenue par application des règles de Slater sera très voisine de celle calculée par notre méthode.

Le désaccord entre nos résultats et ceux de Slater ne sont donc importants qu'au niveau des contributions de chaque électron aux constantes d'écran $\sigma_{(nl)}$. Mais il n'en demeure pas moins que, vu l'influence primordiale des électrons de valence $2s$ et $2p$ dans les calculs relatifs aux molécules, ces désaccords peuvent avoir une influence sensible.

Conclusion

Notre étude a montré que les constantes d'écran élémentaire dépendent en fait non seulement des nombres quantiques nl et $n'l'$, comme le voudraient les règles de Slater, mais aussi des fonctions spin-orbitales de base, de la charge du noyau, de la configuration et de l'état considéré. Nous rejoignons en cela, la conclusion de Clementi et Raimondi [3] et dans une certaine mesure celle de Slater, qui a lui-même fait remarquer [7] que ses règles ne prétendaient pas être autre chose qu'une première orientation pour des études ultérieures plus précises.

L'intérêt du modèle proposé est d'atteindre sans ambiguïté, puisque par le calcul, les variations des constantes d'écran élémentaire suivant les différents états des atomes ou ions. Nous pourrions donc déterminer, dans les calculs relatifs aux molécules, les divers coefficients d'écran élémentaire en fonction des différents états de valence des atomes engagés dans la molécule.

Appendice

Détermination des effets d'écran élémentaire relatifs aux configurations $1s^2 2s^v 2p^u$ dans leur état le plus stable

Nous avons évidemment u et v tels que: $0 \leq u \leq 2$; $0 \leq v \leq 6$ mais nous adjoignons $u = 2$ si $v \neq 0$.

Rappelons que l'orbitale $2s$ non hydrogénoïde s'écrit:

$$2s = A \frac{1}{4\sqrt{6\pi}} (Z_{\text{eff } 2s})^{5/2} r \exp(-Z_{\text{eff } 2s} \cdot r/2) + B \frac{1}{\sqrt{\pi}} Z'^{3/2} \exp(-Z' r).$$

Les coefficients A et B sont calculés dans chaque cas en écrivant que l'orbitale $2s$ est normée et orthogonale à $1s$.

Z' est déterminé en imposant que le théorème du viriel soit satisfait, c'est-à-dire que:

$$-\frac{V}{2} = T = -E.$$

Pour les configurations étudiées l'énergie cinétique T est:

$$2 \left\langle 1s \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| 1s \right\rangle + u \left\langle 2s \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| 2s \right\rangle + v \left\langle 2p \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| 2p \right\rangle,$$

soit encore en posant:

$$\zeta_{1s} = Z_{\text{eff } 1s}; \quad \zeta_{2s} = Z_{\text{eff } 2s}/2; \quad \zeta_{2p} = Z_{\text{eff } 2p}/2,$$

$$T = 2 \cdot \frac{1}{2} \zeta_{1s}^2 + u \left\langle 2s \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| 2s \right\rangle + v \frac{1}{2} \zeta_{2p}^2.$$

D'autre part l'énergie potentielle $\left\langle \Phi \left| \sum_i -\frac{Z}{r_i} + \sum_{(ij)} \frac{1}{r_{ij}} \right| \Phi \right\rangle$ peut s'écrire aussi:

$$\left\langle \Phi \left| \sum_i -\frac{Z_{\text{eff } i}}{r_i} \right| \Phi \right\rangle.$$

Pour les configurations étudiées nous avons donc:

$$V = -2 \left\langle 1s \left| \frac{Z_{\text{eff } 1s}}{r} \right| 1s \right\rangle - u \left\langle 2s \left| \frac{Z_{\text{eff } 2s}}{r} \right| 2s \right\rangle - v \left\langle 2p \left| \frac{Z_{\text{eff } 2p}}{r} \right| 2p \right\rangle$$

soit encore

$$-V = 2\zeta_{1s}^2 + u \left\langle 2s \left| \frac{Z_{\text{eff } 2s}}{r} \right| 2s \right\rangle + v\zeta_{2p}^2.$$

Le théorème du viriel est donc satisfait si:

$$\left\langle 2s \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| 2s \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle 2s \left| \frac{Z_{\text{eff } 2s}}{r} \right| 2s \right\rangle.$$

Cette relation très simple nous permet de déterminer dans chaque cas Z' .

Le second membre de la relation (1) s'écrit pour les configurations étudiées:

$$\sum_{(nl, n'l')} E(nl, n'l') = E(1s, 1s) + E(1s, 2s) + E(1s, 2p) + E(2s, 2s) \\ + E(2s, 2p) + E(2p, 2p)$$

avec

$$E(1s, 1s) = J_{1s^2} = \frac{5}{8} \zeta_{1s}^2,$$

$$E(1s, 2s) = 2u \left(J_{1s2s} - \frac{1}{2} K_{1s2s} \right)$$

$$E(1s, 2p) = 2v \left(J_{1s2p} - \frac{1}{2} K_{1s2p} \right),$$

$$E(2s, 2s) = \frac{u(u-1)}{2} J_{2s^2},$$

$$E(2s, 2p) = u \cdot v \left(J_{2s2p} - \frac{1}{2} K_{2s2p} \right).$$

Quant à l'énergie d'interaction électronique des électrons $2p$ entre eux, $E(2p, 2p)$, puisque nous considérons pour chaque valeur de v l'état multiplet le plus stable nous avons [7], compte tenu de

$$F^0(2p, 2p) = \frac{93}{256} \zeta_{2p} \text{ (u.a.)} \quad \text{et} \quad F^2(2p, 2p) = G^2(2p, 2p) = \frac{45}{128} \zeta_{2p} \text{ (u.a.)} :$$

v	Etat fondamental	$E(2p, 2p)$
1	${}^2P^o$	0
2	3P	$F^0(2p, 2p) - \frac{5}{25} F^2(2p, 2p) = \frac{v(v-1)}{2} \frac{84}{256} \zeta_{2p}$
3	4S	$3 F^0(2p, 2p) - \frac{15}{25} F^2(2p, 2p) = \frac{v(v-1)}{2} \frac{84}{256} \zeta_{2p}$
4	3P	$6 F^0(2p, 2p) - \frac{15}{25} F^2(2p, 2p) = \frac{v(v-1)}{2} \frac{88,5}{256} \zeta_{2p}$
5	${}^2P^o$	$10 F^0(2p, 2p) - \frac{20}{25} F^2(2p, 2p) = \frac{v(v-1)}{2} \frac{89,4}{256} \zeta_{2p}$
6	1S	$15 F^0(2p, 2p) - \frac{30}{25} F^2(2p, 2p) = \frac{v(v-1)}{2} \frac{89,4}{256} \zeta_{2p}$

Nous pouvons donc poser :

$$E(2p, 2p) = \frac{v(v-1)}{2} K \zeta_{2p}.$$

Le premier membre de la relation (1) s'écrit :

$$2 \left\langle 1s \left| \frac{\sigma_{1s}}{r} \right| 1s \right\rangle + u \left\langle 2s \left| \frac{\sigma_{2s}}{r} \right| 2s \right\rangle + v \left\langle 2p \left| \frac{\sigma_{2p}}{r} \right| 2p \right\rangle.$$

En explicitant

$$\sigma_{1s} = S_{1s1s} + u S_{1s2s} + v S_{1s2p},$$

$$\sigma_{2s} = 2S_{2s1s} + (u-1)S_{2s2s} + v S_{2s2p} \quad (u \neq 0),$$

$$\sigma_{2p} = 2S_{2p1s} + u S_{2p2s} + (v-1)S_{2p2p} \quad (v \neq 0).$$

On obtient :

$$\begin{aligned} & 2 \left\langle 1s \left| \frac{S_{1s1s}}{r} \right| 1s \right\rangle + 2u \left[\left\langle 1s \left| \frac{S_{1s2s}}{r} \right| 1s \right\rangle + \left\langle 2s \left| \frac{S_{2s1s}}{r} \right| 2s \right\rangle \right] \\ & + 2v \left[\left\langle 1s \left| \frac{S_{1s2p}}{r} \right| 1s \right\rangle + \left\langle 2p \left| \frac{S_{2p1s}}{r} \right| 2p \right\rangle \right] + u(u-1) \left\langle 2s \left| \frac{S_{2s2s}}{r} \right| 2s \right\rangle \\ & + uv \left[\left\langle 2s \left| \frac{S_{2s2p}}{r} \right| 2s \right\rangle + \left\langle 2p \left| \frac{S_{2p2s}}{r} \right| 2p \right\rangle \right] + v(v-1) \left\langle 2p \left| \frac{S_{2p2p}}{r} \right| 2p \right\rangle. \end{aligned}$$

L'égalité des termes relatifs aux nombres quantiques ($nl, n'l'$), de chaque membre

de (1), nous donne une série de 6 relations à 9 inconnues:

$$\begin{aligned} 2 \left\langle 1s \left| \frac{S_{1s 1s}}{r} \right| 1s \right\rangle &= E(1s, 1s) = J_{1s^2} = \frac{5}{8} \zeta_{1s}, \\ u(u-1) \left\langle 2s \left| \frac{S_{2s 2s}}{r} \right| 2s \right\rangle &= E(2s, 2s) = \frac{u(u-1)}{2} J_{2s^2}, \\ v(v-1) \left\langle 2p \left| \frac{S_{2p 2p}}{r} \right| 2p \right\rangle &= E(2p, 2p) = \frac{v(v-1)}{2} K \zeta_{2p}, \\ 2u \left[\left\langle 1s \left| \frac{S_{1s 2s}}{r} \right| 1s \right\rangle + \left\langle 2s \left| \frac{S_{2s 1s}}{r} \right| 2s \right\rangle \right] &= E(1s, 2s) = 2u \left(J_{1s 2s} - \frac{1}{2} K_{1s 2s} \right) \\ 2v \left[\left\langle 1s \left| \frac{S_{1s 2p}}{r} \right| 1s \right\rangle + \left\langle 2p \left| \frac{S_{2p 1s}}{r} \right| 2p \right\rangle \right] &= E(1s, 2p) = 2v \left(J_{1s 2p} - \frac{1}{2} K_{1s 2p} \right) \\ uv \left[\left\langle 2s \left| \frac{S_{2s 2p}}{r} \right| 2s \right\rangle + \left\langle 2p \left| \frac{S_{2p 2s}}{r} \right| 2p \right\rangle \right] &= E(2s, 2p) = uv \left(J_{2s 2p} - \frac{1}{2} K_{2s 2p} \right) \end{aligned}$$

Compte tenu de:

$$\begin{aligned} \left\langle 1s \left| \frac{1}{r} \right| 1s \right\rangle &= \zeta_{1s}, \\ \left\langle 2s \left| \frac{1}{r} \right| 2s \right\rangle &= X \quad (X \text{ est voisin de } \zeta_{2s}/2), \\ \left\langle 2p \left| \frac{1}{r} \right| 2p \right\rangle &= \zeta_{2p}/2, \end{aligned}$$

et en introduisant pour les trois dernières équations les paramètres auxiliaires $\lambda(nl, n'l')$ correspondants, nous pouvons écrire les équations (2) sous la forme:

$$\left. \begin{aligned} S_{1s 1s} &= J_{1s^2}/2 \cdot \zeta_{1s} = \frac{5}{16} \\ S_{2s 2s} &= J_{2s^2}/2 \cdot X \\ S_{2p 2p} &= K \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} S_{1s 2s} &= \lambda(1s, 2s) \left(J_{1s 2s} - \frac{1}{2} K_{1s 2s} \right) / \zeta_{1s} \\ S_{2s 1s} &= (1 - \lambda(1s, 2s)) \left(J_{1s 2s} - \frac{1}{2} K_{1s 2s} \right) / X \\ S_{1s 2p} &= \lambda(1s, 2p) \left(J_{1s 2p} - \frac{1}{2} K_{1s 2p} \right) / \zeta_{1s} \\ S_{2p 1s} &= (1 - \lambda(1s, 2p)) \left(J_{1s 2p} - \frac{1}{2} K_{1s 2p} \right) / (\zeta_{2p}/2) \\ S_{2s 2p} &= \lambda(2s, 2p) \left(J_{2s 2p} - \frac{1}{2} K_{2s 2p} \right) / X \\ S_{2p 2s} &= (1 - \lambda(2s, 2p)) \left(J_{2s 2p} - \frac{1}{2} K_{2s 2p} \right) / (\zeta_{2p}/2) \end{aligned} \right\} \quad (3a) \text{ et } (3b)$$

Les paramètres $\lambda(1s, 2s)$, $\lambda(1s, 2p)$ et $\lambda(2s, 2p)$ étant déterminés en minimisant l'énergie par rapport à chacun d'eux, nous avons autant de relations que d'inconnues (les constantes d'écran élémentaires $S_{(nl, n'l')}$). Les orbitales $1s$ et $2p$ étant hydrogénoïdes, S_{1s1s} et S_{2p2p} sont calculables directement, S_{2s2s} et les $S_{(nl, n'l')}$ avec $nl \neq n'l'$ nécessitent un calcul itératif.

Nous remercions Monsieur le Professeur A. Julg, qui a bien voulu nous conseiller et relire le manuscrit, ainsi que le Docteur M. Bonnet et Monsieur P. Carles, de notre laboratoire, qui nous ont initiés à la programmation.

Bibliographie

1. Boys, S. F.: Proc. Roy. Soc. (London) A **200**, 542 (1950).
2. Clementi, E.: Tables of atomic functions, supplement IBM. J. of Research and Development **9**, 2 (1965).
3. —, and D. L. Raimondi: J. chem. Physics **38**, 2686 (1963).
4. Hansen, K. H.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **6**, 268 (1966).
5. Layzer, D.: Ann. Physics **8**, 271 (1959).
6. Pauling, L., and J. Sherman: Z. Krist. **81**, 1 (1932).
7. Slater, J. C.: Theory of atomic structure, Vol. I. New York: McGraw-Hill 1960.
8. — Physic. Rev. **36**, 57 (1930).
9. Smith, G. W.: J. chem. Physics **40**, 2037 (1964) and **39**, 2031 (1963).
10. Sureau, A., et G. Berthier: Theoret. chim. Acta (Berl.) **7**, 41 (1967).
11. Tubis, A.: Physic. Rev. **102**, 1049 (1956).

Dr. L. Pujol
Laboratoire de Chimie Théorique
Faculté des Sciences
Place Victor Hugo, Marseille/France