

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR

ROBERT MC DOUGALL

NUMÉRISATION DES ÉQUATIONS DE HARTREE-FOCK

FÉVRIER 2001

8102

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Sommaire

Le but de ce travail est d'écrire un programme d'ordinateur qui calcule les énergies de différents états atomiques et les fonctions d'onde qui leur sont associées, et qui évalue différentes intégrales nécessaires au calcul des probabilités de transition.

Les fonctions d'onde atomiques sont représentées au moyen de déterminants de Slater, et les fonctions d'onde électroniques qui apparaissent dans les déterminants sont évaluées au moyen des équations de Hartree-Fock. Celles-ci sont résolues de manière self-consistante, et sont numérisées à l'aide de l'algorithme de Numérov. Le programme résultant est rédigé en FORTRAN.

Le programme peut évaluer l'interaction spin-orbite et il incorpore les effets relativistes. Il permet également, dans certaines limites, d'améliorer les énergies et les fonctions d'onde par la méthode de l'interaction de configurations.

Remerciements

Je remercie le Dr. Louis Marchildon pour m'avoir si généreusement donné son temps et ses conseils pour l'élaboration et la rédaction de ce mémoire. Il m'a transmis son goût de la physique et la rigueur mathématique. Je tiens aussi à remercier le Dr. R.D. Cowan du laboratoire scientifique de Los Alamos qui m'a fait comprendre, en partie, le phénomène du recouplage.

Dans ce témoignage je n'oublie pas de remercier Mme Aline Simoneau qui a su utiliser ses petits « trucs » pour me faciliter la vie et ma conjointe Mme Hélène Charest pour son support moral durant tout ce temps.

Table des matières

Sommaire	i
Remerciements	ii
Listes des figures	v
Listes des tableaux	vii
1 Introduction	1
2 Équations utilisées	3
2.1 Hamiltonien d'un atome	3
2.2 Énergie moyenne d'une configuration	4
2.3 La méthode variationnelle	7
2.4 Les équations de Hartree-Fock	8
2.5 L'énergie des multiplets	12
2.6 L'interaction spin-orbite	13
2.7 Émission spontanée	14
2.8 L'énergie relativiste	14
3 Numérisation des équations de Hartree-Fock	17
3.1 La méthode de Numérov	17
3.2 Le potentiel de Thomas-Fermi-Dirac	18
3.3 Axes des R logarithmique	19
3.4 L'énergie relativiste	19

4	Structure du programme	21
4.1	Organigramme principal	21
4.2	Détail des parties	22
4.2.1	Lecture des données du fichier	22
4.2.2	Initialisation des variables	22
4.2.3	Calcul du potentiel Thomas-Fermi-Dirac	23
4.2.4	Estimation des valeurs propres initiales	23
4.2.5	Le point de jonction	24
4.2.6	Résolution des équations du point de jonction jusqu'à l'infini	24
4.2.7	Normalisation de la fonction d'onde	25
4.2.8	Calcul des potentiels	25
4.2.9	Potentiels améliorés	26
4.2.10	Calcul des énergies liantes des orbitales et de l'énergie totale de l'atome	26
4.2.11	Calcul de l'énergie relativiste	28
5	Résultats	45
5.1	Énergie moyenne : un seul potentiel	45
5.2	Énergie moyenne : un potentiel par orbitale	47
5.3	L'énergie des multiplets	47
5.4	L'interaction spin-orbite	50
5.5	L'émission spontanée	52
5.6	Effets relativistes	53
6	Interaction de configurations	55
6.1	Énoncé du problème	55
6.1.1	Interactions fortes	56
6.1.2	Les configurations à deux électrons	56
6.2	Calculs simples	58
6.3	Conclusion	60
	Bibliographie	61

Liste des figures

4.1	Organigramme principal	29
4.2	Exemple d'un fichier de lecture pour le sodium	30
4.3	Algorithme du potentiel de Thomas-Fermi-Dirac (étape 3)	31
4.4	Estimation des valeurs propres initiales (étape 4)	32
4.5	Recherche de la valeur NG	33
4.6	Recherche des valeurs propres	34
4.7	Résolution des équations	35
4.8	Ajustement par la méthode de Cooley	36
4.9	Ajustement de l'énergie	37
4.10	Normalisation de la fonction d'onde	38
4.11	Fonction Y_k nécessaire à l'évaluation d'intégrales	39
4.12	Calcul du potentiel final selon l'équation 2.32	40
4.13	Calcul des potentiels améliorés	41
4.14	Calcul de l'énergie moyenne	42
4.15	Calcul des énergies relativistes	43

Liste des tableaux

4.1	Valeurs de E_k^i et E_n^i pour la configuration fondamentale de l'azote . .	27
4.2	Valeurs de E^{ij} pour la configuration fondamentale de l'azote	27
5.1	Énergie totale de différents atomes (un seul potentiel par atome) . . .	46
5.2	Énergie totale de différents atomes (un potentiel par orbitale)	48
5.3	Intervalles d'énergie (Ry) entre multiplets	50
5.4	Interaction spin-orbite	52
5.5	Émission spontanée	52
5.6	Énergie totale de différents atomes corrigée par les effets relativistes .	53
5.7	Énergie d'orbitales (Ry) avec ou sans effets relativistes	54
5.8	Écart relatif des énergies (%) avec ou sans effets relativistes	54
6.1	Matrice d'interaction de configurations pour le béryllium	58
6.2	Valeurs propres de la matrice d'interaction de configurations	59
6.3	L'énergie fondamentale du béryllium calculée par différents modèles. .	60

Chapitre 1

Introduction

Le but de ce mémoire est d'écrire un programme d'ordinateur qui calcule les énergies de différents états atomiques et les fonctions d'onde qui leur sont associées, et qui évalue différentes intégrales nécessaires au calcul des probabilités de transition.

Les énergies et les fonctions d'ondes atomiques s'obtiennent à partir de l'équation aux valeurs propres $H\Psi = E\Psi$, où H est l'hamiltonien de l'atome et Ψ la fonction d'onde totale. Les électrons étant tous identiques, les fonctions d'ondes doivent être antisymétriques dans l'échange de leurs coordonnées spatiales et de spin. Elles sont donc construites à partir de combinaisons linéaires de déterminants de Slater.

La représentation d'un déterminant de Slater est la suivante:

$$\Psi = \frac{1}{N!^{\frac{1}{2}}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \varphi_1(r_3) & \dots \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \varphi_2(r_3) & \dots \\ \varphi_3(r_1) & \varphi_3(r_2) & \varphi_3(r_3) & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots \end{vmatrix} \quad (1.1)$$

Le facteur $N!^{\frac{1}{2}}$ est introduit de façon à avoir un déterminant normalisé. Le symbole r_i désigne l'ensemble des coordonnées de l'électron i .

Les fonctions φ_i dans le déterminant ont la forme $\varphi_i = \frac{1}{r} P_i Y_{l_i m_i} \chi_i$. Ici, P_i est une fonction de la coordonnée radiale r_i , $Y_{l_i m_i}$ est une harmonique sphérique qui dépend des angles polaire et azimutal θ_i et ϕ_i , et χ_i est un vecteur de spin. Une configuration atomique consiste en un choix de N fonctions P_i . À une configuration correspondent plusieurs états associés aux différents choix de $Y_{l_i m_i}$ et de χ_i .

Notre tâche sera de résoudre de façon approximative l'équation aux valeurs propres afin d'obtenir les valeurs propres E et les fonctions d'ondes correspondantes.

Parmi les travaux déjà consacrés à ce problème, ceux de F. Herman et S. Skillman (1963) ont donné des algorithmes de base qui ont été subséquentement utilisés et raffinés. Mentionnons aussi la contribution de R. D. Cowan (1981) dont le programme inclut le calcul de l'interaction de configurations en se servant de l'algèbre de Racah et les effets relativistes. La contribution particulière de C. Froese Fischer (1977), en utilisant les axes des R logarithmiques, a grandement simplifié le problème. Son programme permet, avec l'inclusion du multiplicateur de Lagrange ϵ_{ij} , de rendre toutes les fonctions orthogonales.

Pour déterminer les orbitales atomiques, nous allons utiliser la méthode de Hartree-Fock. Cette méthode a aussi été appliquée à l'étude des molécules, en particulier par M. W. Schmidt (1994), L. A. Curtiss *et al.* (1990), H. J. Werner et P. J. Knowles (1998), J. M. Hutson et S. Green (1994) et J. P. Stewart (1996). Pour les atomes cependant, les programmes de Cowan (1981) et de Froese-Fisher (1997) sont les mieux adaptés. Notons que le mémoire de Boumerzouk (1986) investiguait les orbitales atomiques dans le cas de l'hélium seulement.

Les chapitres qui suivent décrivent la méthode utilisée pour numériser l'équation aux valeurs propres, les algorithmes de calculs ainsi que les résultats obtenus.

Chapitre 2

Équations utilisées

2.1 Hamiltonien d'un atome

L'hamiltonien non relativiste H d'un atome à N électrons, où $N > 1$, est approximativement donné par

$$H = - \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{2Z}{r_i} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i \xi_i(r_i)(\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i) \quad (2.1)$$

Le premier terme $(-\sum_i \nabla_i^2)$ est la somme de l'énergie cinétique de tous les électrons. Le second terme $(-\sum_i \frac{2Z}{r_i})$ est l'énergie potentielle des électrons dans le champ du noyau, où $r_i = |\vec{r}_i|$ est la distance entre le $i^{\text{ième}}$ électron et le noyau et Z le numéro atomique. Le troisième terme $(\sum_j \sum_{i>j} \frac{2}{r_{ij}})$ comprend la répulsion coulombienne entre l'électron i et l'électron j , $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ étant la distance entre les $i^{\text{ième}}$ et $j^{\text{ième}}$ électrons et la sommation de $i > j$ se faisant sur chaque paire d'électrons. Le dernier terme $(\sum_i \xi_i(r_i)(\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i))$ représente l'interaction spin-orbite qui contribue de façon significative à l'énergie des états atomiques.

Notons que les longueurs sont exprimées ici en multiples du rayon de Bohr (a_0) et

les énergies en rydbergs ($1Ry = \frac{e^2}{2a_0} = 13.6058 \text{ eV}$ où $-e$ est la charge de l'électron). Les termes qui représentent les effets relativistes seront donnés à la section 2.8.

2.2 Énergie moyenne d'une configuration

L'énergie moyenne d'une configuration est définie comme la moyenne des énergies associées à tous les états orthogonaux de cette configuration. Elle peut se calculer en prenant la moyenne des valeurs moyennes de H dans chacun des déterminants de Slater associés à la configuration. On obtient ainsi (Cowan, 1981, chapitre 6)

$$\begin{aligned} \bar{E} = & \sum_i \langle i | -\nabla^2 | i \rangle_{mo} + \sum_i \langle i | \frac{-2Z}{r_1} | i \rangle_{mo} + \\ & \sum_j \sum_{i < j} \left\{ \langle ij | \frac{2}{r_{12}} | ij \rangle_{mo} - \langle ij | \frac{2}{r_{12}} | ji \rangle_{mo} \right\} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Regroupant les termes, on peut écrire

$$\bar{E} = \sum_i (E_k^i + E_n^i + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} E^{ij}) \quad (2.3)$$

où E_k^i , E_n^i et E^{ij} représentent respectivement l'énergie cinétique moyenne d'un électron, l'énergie potentielle moyenne entre un électron et le noyau et l'énergie d'interaction électrostatique moyenne de deux électrons, c'est-à-dire

$$E_k^i = \langle i | -\nabla^2 | i \rangle_{mo} = \int_0^\infty P_{n_i l_i}^*(r) \left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i+1)}{r^2} \right] P_{n_i l_i}(r) dr \quad (2.4)$$

$$E_n^i = \langle i | \frac{-2Z}{r} | i \rangle_{mo} = \int_0^\infty \left(-\frac{2Z}{r} \right) |P_i(r)|^2 dr \quad (2.5)$$

$$E^{ij} = \left\langle ij \left| \frac{2}{r_{12}} \right| ij \right\rangle_{mo} - \left\langle ij \left| \frac{2}{r_{12}} \right| ji \right\rangle_{mo} \quad (2.6)$$

Le calcul de E^{ij} est compliqué. En appliquant la loi des cosinus pour le triangle formé par les vecteurs \vec{r}_1 , \vec{r}_2 et \vec{r}_{12} , on obtient :

$$\frac{2}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos(\omega)) \quad (2.7)$$

où $r_{<}$ et $r_{>}$ sont respectivement le plus petit et le plus grand des nombres r_1 et r_2 , ω est l'angle entre \vec{r}_1 et \vec{r}_2 et P_k est un polynôme de Legendre. Par le théorème de l'addition des harmoniques sphériques et posant $C_q^k = \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{\frac{1}{2}} Y_{kq}$ on obtient :

$$\frac{2}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \sum_{q=-k}^k (-1)^q C_{-q}^k(\theta_1, \phi_1) C_q^k(\theta_2, \phi_2) \quad (2.8)$$

L'élément de matrice de $\frac{2}{r_{12}}$ est donc donné par

$$\begin{aligned} \left\langle ij \left| \frac{2}{r_{12}} \right| tu \right\rangle &= \delta_{m_{s_i} m_{s_t}} \delta_{m_{s_j} m_{s_u}} \sum_{k=0}^{\infty} R^k(ij, tu) \\ &\sum_{q=-k}^k \delta_{q, m_{l_i} - m_{l_t}} \delta_{q, m_{l_j} - m_{l_u}} (-1)^q C^k(l_i m_{l_i}, l_t m_{l_t}) C^k(l_j m_{l_j}, l_u m_{l_u}) \end{aligned} \quad (2.9)$$

où

$$R^k(ij, tu) = \int_0^{\infty} \left[\frac{2}{r_2^{k+1}} \int_0^{r_2} r_1^k P_i^* P_t dr_1 + r_2^k \int_{r_2}^{\infty} \frac{2}{r_1^{k+1}} P_i^* P_t dr_1 \right] P_j^* P_u dr_2 \quad (2.10)$$

et où les coefficients C^k sont définis dans Cowan (1981, section 5.1) et tabulés dans Slater (1968, section 12.1).

A cause des intégrales angulaires, il faut que $q = m_{l_t} - m_{l_i} = m_{l_j} - m_{l_u}$, sinon $\langle ij | \frac{2}{r_{12}} | tu \rangle = 0$ et de même $m_{s_i} = m_{s_t}$, $m_{s_j} = m_{s_u}$. Ceci exprime la loi de la conservation du moment cinétique et du spin de chaque électron. Par ailleurs on obtient les formules suivantes pour des éléments de matrice particuliers :

$$\langle ij | \frac{2}{r_{12}} | ij \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} F^k(ij) C^k(l_i m_{l_i}, l_i m_{l_i}) C^k(l_j m_{l_j}, l_j m_{l_j}) \quad (2.11)$$

où

$$F^k(ij) \equiv R^k(ij, ij) = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{2r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} |P_i(r_1)|^2 |P_j(r_2)|^2 dr_1 dr_2 \quad (2.12)$$

et

$$- \langle ij | \frac{2}{r_{12}} | ji \rangle = -\delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \sum_{k=0}^{\infty} G^k(ij) [C^k(l_i m_{l_i}, l_j m_{l_j})]^2 \quad (2.13)$$

où

$$G^k(ij) \equiv R^k(ij, ji) = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{2r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_i^*(r_1) P_j^*(r_2) P_j(r_1) P_i(r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.14)$$

Pour obtenir E^{ij} , il faut évaluer la moyenne des éléments de matrice 2.11 et 2.13. Dans le cas où les électrons ne sont pas équivalents (valeurs différentes de n ou de l), cela implique une somme sur m_{l_j} et m_{s_j} , et une division par $2(2l_j + 1)$. On trouve (Cowan, 1981, section 6.2)

$$\begin{aligned}
E^{ij} &= \langle ij \left| \frac{2}{r_{12}} \right| ij \rangle_{mo} - \langle ij \left| \frac{2}{r_{12}} \right| ji \rangle_{mo} \\
&= F^0(ij) - \frac{1}{2} \sum_k \begin{pmatrix} l_i & k & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} G^k(ij)
\end{aligned} \tag{2.15}$$

Ici, $\begin{pmatrix} l_i & k & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ est un symbole $3j$ de Wigner, relié aux coefficients de Clebsch-Gordan. Concernant les électrons équivalents, il faut faire la somme et diviser par $4l_j + 1$. Nous obtenons, à l'aide de la relation $\begin{pmatrix} j & j & 0 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m} (2j + 1)^{\frac{1}{2}}$, l'équation suivante:

$$E^{ii} = F^0(ii) - \frac{2l_i + 1}{4l_i + 1} \sum_{k>0} \begin{pmatrix} l_i & k & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} F^k(ii) \tag{2.16}$$

Les intégrales radiales F^k et G^k sont appelées intégrales de Slater. Nous pouvons évaluer l'énergie moyenne d'une configuration électronique en substituant dans 2.2 les équations 2.4, 2.5, 2.15 et 2.16. Il nous faut trouver les fonctions d'ondes qui minimiseront l'énergie moyenne. Ces dernières s'obtiennent en minimisant l'énergie de la configuration proprement dite à l'aide de la méthode variationnelle.

2.3 La méthode variationnelle

Soit w_i le nombre d'électrons dans la couche $n_i l_i$ et q le nombre de couches. Par la méthode des multiplicateurs de Lagrange, nous minimisons \bar{E} en introduisant $-\epsilon_{ij} w_i w_j$ pour conserver la restriction d'orthogonalité entre P_i et P_j (quand $l_i = l_j$), et $-\epsilon_{jj} w_j$ pour conserver la restriction sur la normalisation de P_j . Ici $\sum_{i=1}^q w_i = N$, où N est le nombre d'électrons total. On obtient donc (Cowan, 1981)

$$\delta \left[\bar{E} - \sum_{j=1}^q \epsilon_{jj} w_j \int_0^\infty P_j^* P_j dr_1 - \sum_{j=1}^q \sum_{i \neq j} \delta_{l_i l_j} \epsilon_{ij} w_i w_j \int_0^\infty P_j^* P_i dr_1 \right] = 0 \tag{2.17}$$

En substituant l'équation 2.3 dans 2.17 et en divisant par w_i , un facteur de pondération, on obtient finalement:

$$\begin{aligned} & \delta_i E_k^i + \delta_i E_n^i + \frac{1}{2}(w_i - 1)\delta_i E^{ii} + \sum_{j \neq i}^q w_j \delta_i E^{ij} = \\ & \epsilon_i \delta_i \int_0^\infty P_i^* P_i dr_1 + \sum_{j \neq i}^q \delta_{l_j l_i} w_j \left[\epsilon_{ij} \delta_i \int_0^\infty P_i^* P_j dr_1 + \epsilon_{ji} \delta_i \int_0^\infty P_j^* P_i dr_1 \right] \end{aligned} \quad (2.18)$$

2.4 Les équations de Hartree-Fock

En substituant dans 2.18 les équations 2.4, 2.5, 2.15 et 2.16, nous obtenons un ensemble de q équations (une pour chaque électron i) appelées les équations de Hartree-Fock.

Nous assumons que P_i est réel. Les deux intégrales d'orthogonalité dans la partie droite de l'équation 2.18 sont identiques et donc $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$.

Les variations des intégrales de la partie droite de l'équation 2.18 peuvent donc être simplifiées par:

$$\delta_i \int_0^\infty P_i^2 dr_1 = 2 \int_0^\infty (\delta P_i) P_i dr_1 \quad (2.19)$$

et

$$2\epsilon_{ij} \delta_i \int_0^\infty P_i P_j dr_1 = 2\epsilon_{ij} \int_0^\infty (\delta P_i) P_j dr_1 \quad (2.20)$$

En intégrant deux fois par parties, nous obtenons:

$$\int_0^\infty P_i \left(\frac{-d^2}{dr_1^2} \right) (\delta P_i) dr_1 = \int_0^\infty (\delta P_i) \left(\frac{-d^2 P_i}{dr_1^2} \right) dr_1 \quad (2.21)$$

d'où, au moyen de l'équation 2.4,

$$\delta_i E_k^i = 2 \int_0^\infty (\delta P_i) \left[\frac{-d^2}{dr_1^2} + \frac{l_i(l_i+1)}{r_1^2} \right] P_i dr_1 \quad (2.22)$$

Des équations 2.12 et 2.14, les variations des intégrales de Slater $F^k(ii)$ et $G^k(ij)$ sont:

$$\begin{aligned} \delta F^k(ii) &= 2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} (\delta P_i(r_1)) P_i(r_1) P_i^2(r_2) dr_1 dr_2 \\ &+ 2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_i^2(r_1) (\delta P_i(r_2)) P_i(r_2) dr_1 dr_2 \\ &= 4 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} (\delta P_i(r_1)) P_i(r_1) P_i^2(r_2) dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (2.23)$$

et

$$\begin{aligned} \delta G^k(ij) &= \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} (\delta P_i(r_1)) P_j(r_2) P_j(r_1) P_i(r_2) dr_1 dr_2 \\ &+ \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_i(r_1) P_j(r_2) P_j(r_1) (\delta P_i(r_2)) dr_1 dr_2 \\ &= 2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} (\delta P_i(r_1)) P_j(r_2) P_j(r_1) P_i(r_2) dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (2.24)$$

La variation de $\delta P_i(r_1)$ étant complètement arbitraire sauf qu'elle est égale à 0 à $r_1 = 0$ et à $r_1 = \infty$, nous pouvons considérer qu'elle est égale à 0 sauf près d'un point $r_1 = r$. Le membre de droite de l'équation 2.19 peut donc s'écrire:

$$2 \int_0^\infty (\delta P_i(r_1)) P_i(r_1) dr_1 = 2P_i(r) \int_0^\infty (\delta P_i(r_1)) dr_1 \quad (2.25)$$

Les autres intégrales 2.5, 2.22, 2.23 et 2.24 se simplifient de la même façon.

En substituant ces équations dans l'équation 2.18 et en divisant par $2 \int_0^\infty (\delta P_i(r_1)) dr_1$, nous obtenons finalement l'équation suivante:

$$\left[\frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} - \frac{2Z}{r} + \sum_{j=1}^q (w_j - \delta_{ij}) \int_0^\infty \frac{2}{r_{>}} P_j^2(r_2) dr_2 - (w_i - 1) A_i(r) \right] P_i(r) \quad (2.26)$$

$$= \epsilon_i P_i(r) + \sum_{j \neq i=1}^q w_j [\delta_{l_i l_j} \epsilon_{ij} + B_{ij}(r)] P_j(r)$$

où

$$A_i(r) = \frac{2l_i + 1}{4l_i + 1} \sum_{k>0} \binom{l_i \ k \ l_i}{0 \ 0 \ 0}^2 \int_0^\infty \frac{2r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_i^2(r_2) dr_2 \quad (2.27)$$

et

$$B_{ij}(r) = \frac{1}{2} \sum_{k>0} \binom{l_i \ k \ l_j}{0 \ 0 \ 0}^2 \int_0^\infty \frac{2r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_j(r_2) P_i(r_2) dr_2 \quad (2.28)$$

Expliquons maintenant les termes apparaissant dans les équations 2.26, 2.27 et 2.28.

Les symboles $r_{<}$ et $r_{>}$ représentent le plus petit et le plus grand de r et de r_2 .

Les premiers termes $\frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i+1)}{r^2}$ viennent de la variation de l'énergie cinétique E_k^i et le terme $-\frac{2Z}{r}$ provient du potentiel dû au noyau.

L'avant-dernier terme dans la partie de gauche de l'équation 2.26 est une sommation effectuée sur tous les électrons autres que l'électron i . C'est l'énergie d'interaction électron-électron pour les électrons équivalents et non équivalents. Le terme $-(w_i - 1)A_i(r)$ provient de la portion de l'énergie d'interaction E^{ii} entre l'électron i et chacun des autres $(w_i - 1)$ électrons qui lui sont équivalents.

$B_{ij}(r)$ de la partie de droite de l'équation 2.26 correspond à la portion de l'énergie d'interaction E^{ij} entre l'électron i et tous les autres électrons j qui ne sont pas équivalents à l'électron i .

Le multiplicateur de Lagrange ϵ_i permet d'obtenir la condition de normalisation sur la fonction d'onde P_i . La numérisation des équations de Hartree-Fock permet d'obtenir la valeur de ϵ_i qui rendra la fonction d'onde P_i normalisée.

Les multiplicateurs de Lagrange ϵ_{ij} permettent de respecter le critère d'orthogonalité. S'ils étaient omis des équations de Hartree-Fock, des solutions P_i et P_j pour les orbitales ayant un nombre quantique orbital identique $l_i = l_j$ mais un nombre quantique principal différent $n_i \neq n_j$, comme par exemple P_{2p} et P_{3p} , ne seraient pas entièrement orthogonales. L'inclusion de ϵ_{ij} produit des solutions orthogonales qui sont des combinaisons linéaires de solutions non orthogonales (Cowan, 1981, section 7.2).

Les termes en $-(w_i - 1)A_i$, B_{ij} et ϵ_{ij} peuvent être représentés de façon approximative par le potentiel d'échange (Cowan, 1981, section 7.12), en rydbergs:

$$V_{ex} = \frac{-5}{4} \left(\frac{\rho'}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{24\rho}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.29)$$

Ici $\rho(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{i=1}^q w_i P_i^2(r)$ et $\rho'(r) = \rho(r) - [\min(2, w_i)] \rho_i(r)$. Le facteur $\frac{5}{4}$ et l'exposant de $\frac{\rho'}{\rho}$ ont été ajustés empiriquement par essais et erreurs.

Nous obtenons donc l'équation finale suivante:

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} \right\} P_i(r) - \frac{2Z}{r} P_i(r) + \\ & \left\{ 2 \sum_{j=1}^q (w_j - \delta_{ij}) \left[\frac{1}{r} \int_0^r dr_2 |P_j(r_2)|^2 + \int_r^\infty \frac{dr_2}{r_2} |P_j(r_2)|^2 \right] - (w_i - 1)A_i(r) \right\} P_i(r) = \\ & \epsilon_i P_i(r) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^q w_j [\delta_{l_i l_j} \epsilon_{ij} + B_{ij}(r)] P_j(r) \end{aligned} \quad (2.30)$$

Cette équation peut s'écrire comme

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} \right\} P_i(r) + V_{tot}^i(r)P_i(r) = \epsilon_i P_i(r) \quad (2.31)$$

où le potentiel total agissant sur l'électron i s'exprime comme:

$$V_{tot}^i(r) = -\frac{2Z}{r_i} + 2 \sum_{j=1}^q (w_j - \delta_{ij}) \left\{ \frac{1}{r} \int_0^r dr_2 |P_j(r_2)|^2 + \int_r^\infty \frac{dr_2}{r_2} |P_j(r_2)|^2 \right\} + V_{ex_i} \quad (2.32)$$

2.5 L'énergie des mutiplets

Si l'on néglige l'interaction spin-orbite, les fonctions propres de H correspondent à des valeurs spécifiques de L et de S .

Dans le calcul de l'énergie des multiplets, seulement les électrons de la dernière orbitale seront considérés explicitement, ceci, en tenant compte que toutes les autres orbitales sont remplies. Cette condition n'est pas toujours satisfaite notamment dans les orbitales d des métaux de transition, mais alors le calcul est beaucoup plus compliqué. Les électrons de la dernière orbitale qui sont utilisés sont: 1 électron s , 2 électrons s , 1, 2, 3, 4, 5 et 6 électrons p et 1, 2, 8, 9 et 10 électrons d .

Pour un atome dont la dernière orbitale est remplie, ou pour un électron ou un trou en plus de couches remplies, il n'y a qu'un multiplet et l'énergie de ce multiplet est égale à l'énergie moyenne: $E(L, S) = \bar{E}$.

Pour deux électrons ou deux trous équivalents dans la dernière orbitale en plus de couches pleines, $E(L, S) = \bar{E} + \Delta E(L, S)$ où

$$\Delta E(L, S) = \sum_{k>0} f_k F^k(L, l) \quad (2.33)$$

et

$$f_k = \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \left[\frac{2l+1}{4l+1} + (-1)^L [2l+1]^2 \left\{ \begin{matrix} l & l & L \\ l & l & k \end{matrix} \right\} \right] \quad (2.34)$$

Ici, $\begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ est le coefficient $3j$ de Wigner et $\left\{ \begin{matrix} l & l & L \\ l & l & k \end{matrix} \right\}$ est le coefficient $6j$ de Wigner.

Pour une configuration p^3 , comme celle de l'azote, nous obtenons les multiplets 2P , 2D et 4S et les énergies suivantes (Cowan, 1981, section 12.8):

$$\begin{aligned} E(^2P) &= \bar{E} + \frac{6}{25} F^2(pp) \\ E(^2D) &= \bar{E} \\ E(^4S) &= \bar{E} - \frac{9}{25} F^2(pp) \end{aligned} \quad (2.35)$$

2.6 L'interaction spin-orbite

L'interaction spin-orbite provient du couplage du moment cinétique orbital de l'électron et de son spin.

Le paramètre ζ de l'interaction spin-orbite est donné par l'équation suivante :

$$\zeta_{n_i l_i} = \frac{\alpha^2}{2} \int_0^\infty \frac{1}{r} \left(\frac{dV^i}{dr} \right) |P_{n_i l_i}(r)|^2 dr \quad (2.36)$$

où α est la constante de structure fine qui est égale à $\frac{1}{137.036}$ et V^i est le potentiel associé à l'orbitale i .

L'interaction spin-orbite dans des atomes dont les orbitales sont remplies est nulle.

L'énergie d'un atome ayant un seul électron à l'extérieur de couches remplies est donnée par:

$$E(j = l + \frac{1}{2}) = \bar{E} + \frac{l\zeta}{2} \quad (2.37)$$

$$E(j = l - \frac{1}{2}) = \bar{E} - \frac{(l+1)\zeta}{2} \quad (2.38)$$

Ici, l est le moment cinétique orbital de l'électron et j le moment cinétique total. On ne considère pas les configurations qui diffèrent de couches pleines par plus d'un électron.

2.7 Émission spontanée

Il y a émission spontanée lorsqu'un atome passe d'un état excité $|E_k\rangle$ à un état moins excité $|E_m\rangle$ en émettant spontanément un photon.

La transition est régie par un élément de matrice qu'il est commode de noter M_{km} (Marchildon, 2000, section 19.5) :

$$M_{km} = \left\langle E_k \left| \sum_i \frac{q_i}{m_i} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_i} \hat{A}_q \cdot \vec{P}_i \right| E_m \right\rangle \quad (2.39)$$

Dans le cas où l'excitation touche à un seul électron à l'extérieur de couches remplies, cet élément de matrice se ramène au calcul de l'intégrale suivante:

$$I = \int_0^\infty r P_{n,l}(r) P_{n',l'}(r) dr \quad (2.40)$$

Ici $P_{n,l}(r)$ et $P_{n',l'}(r)$ se rapportent à l'orbitale initiale et à l'orbitale finale de l'électron.

2.8 L'énergie relativiste

Les effets relativistes sont particulièrement importants dans les orbitales intérieures des gros atomes. Une bonne façon de les incorporer consiste à ajouter deux termes aux énergies électroniques (Cowan, 1981, section 7.14).

La première correction, dite de masse-vitesse, est donnée par:

$$E_m^i = -\frac{\alpha^2}{4} \int_0^\infty P_i(r) [\epsilon_i - V_i(r)]^2 P_i(r) dr \quad (2.41)$$

La deuxième correction, dite de Darwin, s'exprime comme:

$$E_D^i = -\frac{\alpha^2 \delta_{i,0}}{4} \int_0^\infty P_i(r) \left[\frac{dV^i(r)}{dr} \right] \left[r \frac{d(r^{-1}P_i(r))}{dr} \right] dr \quad (2.42)$$

En réarrageant la seconde équation, on obtient :

$$E_D^i = -\frac{\alpha^2 \delta_{i,0}}{4} \int_0^\infty P_i(r) \left[\frac{dV^i(r)}{dr} \right] \left[\frac{-P_i(r)}{r} + \frac{dP_i(r)}{dr} \right] dr \quad (2.43)$$

Chapitre 3

Numérisation des équations de Hartree-Fock

3.1 La méthode de Numérov

À toutes fins pratiques l'équation 2.30 a la forme:

$$\frac{d^2 F}{d\xi^2} + h(\xi)F(\xi) = 0 \quad (3.1)$$

Nous voulons résoudre cette équation, au moyen de l'ordinateur, par la méthode des différences finies. C'est la méthode la plus efficace dans les circonstances.

Pour ce faire, la variable continue ξ est remplacée par une variable discrète $\xi_n = n\delta$, où δ est choisi de sorte que F et h varient peu sur un tel intervalle. Les fonctions F et h sont transformées en fonctions discrètes $F_n = F(\xi_n)$ et $h_n = h(\xi_n)$. La dérivée seconde peut être discrétisée au moyen de la série de Taylor comme

$$\left(\frac{d^2 F(\xi)}{d\xi^2} \right)_{\xi_n} = \frac{-(-F(\xi_n + \delta) - F(\xi_n - \delta) + 2F(\xi_n))}{\delta^2} = \frac{F_{n+1} + F_{n-1} - 2F_n}{\delta^2} \quad (3.2)$$

Dans ce travail, nous allons discrétiser l'équation 3.1 par la méthode de Numérov,

qui est particulièrement efficace en temps de calcul et qui s'exprime comme (Froese Fischer, 1963)

$$F_{n+1} = \frac{2 \left\{ 1 - \frac{5\delta^2 h_n}{12} \right\} F_n - \left\{ 1 + \frac{\delta^2 h_{n-1}}{12} \right\} F_{n-1}}{\left\{ 1 + \frac{\delta^2 h_{n+1}}{12} \right\}} + O(\delta^6) \quad (3.3)$$

Cette équation aux différences finies sera utilisée pour la numérisation des équations de Hartree-Fock.

Pour utiliser cette équation, nous aurons besoin d'un potentiel de départ. Nous allons choisir le potentiel de Thomas-Fermi-Dirac.

3.2 Le potentiel de Thomas-Fermi-Dirac

Le potentiel de Thomas-Fermi-Dirac a une représentation approximative donnée par l'équation suivante (Latter, 1955, où un signe a été corrigé) :

$$V_{initial} = -(1.0/(1.0 + A_1 R^{\frac{1}{2}} + A_2 R + A_3 R^{\frac{3}{2}} + A_4 R^2 + A_5 R^{\frac{5}{2}} + A_6 R^3) \alpha / R) + \frac{9}{16} (1.0/(1.0 + A_1 R^{\frac{1}{2}} + A_2 R + A_3 R^{\frac{3}{2}} + A_4 R^2 + A_5 R^{\frac{5}{2}} + A_6 R^3))^{\frac{1}{2}} / R^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

Ici, R est la coordonnée radiale et $A_1 = 0.02747$, $A_2 = 1.243$, $A_3 = -0.1486$, $A_4 = 0.2302$, $A_5 = 0.007298$, $A_6 = 0.006944$, $\alpha = (\frac{3}{4}\pi Z)^{\frac{2}{3}}$ et Z est le numéro atomique.

Ce potentiel a l'avantage, par rapport au potentiel de Thomas-Fermi, d'amener une convergence plus rapide (de 15%, selon les résultats du présent travail) des valeurs propres des équations de Hartree-Fock. Ceci est dû au fait que le potentiel se rapproche beaucoup plus de celui de Hartree-Fock pour les orbitales de 1s à 3s. Le potentiel de Thomas-Fermi-Dirac ne présente pas les risques de divergence associés au potentiel hydrogénique modifié.

3.3 Axe des R logarithmique

Les fonctions radiales $P_i(r)$ varient sur plusieurs échelles de longueur. Aussi est-il commode de faire un changement de variable indépendante qui permet de recouvrir toutes ces échelles avec un nombre raisonnable d'intervalles discrets. Pour préserver la forme 3.1 nécessaire à l'utilisation de la méthode de Numérov, il faut aussi changer la variable dépendante. On posera

$$r = \frac{e^\xi}{Z} \quad (3.5)$$

$$U(\xi) = \frac{P(r)}{r^{\frac{1}{2}}} \quad (3.6)$$

L'équation 2.30 (avec la substitution du potentiel d'échange) devient, après ce changement de variable:

$$\begin{aligned} & \left[\frac{d^2}{d\xi^2} - \left(l_i + \frac{1}{2} \right)^2 \right] U_i(\xi) + 2Zr(\xi)U_i(\xi) - 2 \left(\sum_{j=1}^q (w_j - \delta_{ij}) \right) \\ & \left[r(\xi) \int_{-\infty}^{\xi} r(\xi_2)^2 |U_j(\xi_2)|^2 d\xi_2 + [r(\xi)]^2 \int_{\xi}^{\infty} r(\xi_2) |U_j(\xi_2)|^2 d\xi_2 \right] U_i(\xi) + \\ & \frac{5}{4} \left(\frac{\rho'}{\rho} \right) \left[\frac{6 \sum_{j=1}^q w_j |U_j(\xi)|^2}{r(\xi)\pi^2} \right]^{\frac{1}{3}} [r(\xi)]^2 U_i(\xi) + \epsilon_i [r(\xi)]^2 U_i(\xi) = 0 \quad (3.7) \end{aligned}$$

3.4 L'énergie relativiste

Les équations 2.41 et 2.43 définissant les énergies relativistes deviennent, avec les changements de variables mentionnés dans la section précédente:

$$E_m^i = -\frac{\alpha^2}{4} \int_{-\infty}^{\infty} U_i^2(\xi) [\epsilon_i - V_i(\xi)]^2 [r(\xi)]^2 d\xi \quad (3.8)$$

Cette contribution tient compte de la vitesse des électrons autour du noyau.

La seconde équation est la suivante:

$$E_D^i = \frac{\alpha^2}{8} \delta_{i,0} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{dV_i}{d\xi} \right] U_i(\xi) \left[-2 \frac{dU_i}{d\xi} + U_i(\xi) \right] d\xi \quad (3.9)$$

Il est à noter que ces équations contribuent à l'énergie totale seulement et ne font pas partie du calcul des fonctions d'onde.

Chapitre 4

Structure du programme

4.1 Organigramme principal

Pour un atome donné, le programme cherche à résoudre les équations de Hartree-Fock, dans la forme 3.7. Il utilise ensuite les fonction U_i obtenues pour différents calculs.

Le programme utilise une méthode itérative. Dans un premier temps, il utilise le potentiel de Thomas-Fermi-Dirac pour obtenir une première approximation des U_i . Ensuite, il utilise cette approximation pour estimer certains termes de 3.7 et obtenir ainsi une meilleure approximation. Le calcul est repris jusqu'à convergence, qui est définie par un critère de tolérance.

Au moyen des fonctions U_i , le programme calcule les différentes contributions à l'énergie et l'intégrale d'émission spontanée.

La figure 4.1 représente l'organigramme principal du programme. Notons que les figures de ce chapitre sont placées à la fin du chapitre.

4.2 Détail des parties

4.2.1 Lecture des données du fichier

Considérons le sodium, et supposons qu'on veuille analyser quatre configurations (figure 4.2). On inscrit sur la première ligne le numéro atomique, de même que les tolérances sur la valeur propre et le potentiel. Ici ces dernières valeurs sont données par défaut par le programme. Sur la deuxième ligne on inscrit le nombre d'orbitales et des paramètres gérant des valeurs propres, le «debuggage» et le nombre d'itérations sur les valeurs propres. Par défaut celui-ci est de 150. Sur la troisième ligne on spécifie les (quatre, dans notre cas) orbitales: le premier nombre correspond au nombre quantique principal, le deuxième correspond au nombre quantique orbital, et les deux derniers correspondent au nombre d'électrons par orbitale. (Par exemple, 1002 2002 2106 3001 signifie $1s^2 2s^2 2p^6 3s$.) Les quatrième et cinquième lignes se rapportent, s'il y a lieu, à l'émission spontanée et à l'interaction spin-orbite. La première configuration se termine par un 0. La fin de l'analyse des quatre configurations se termine par un astérisque. La figure 4.2 représente la disposition des données du fichier.

4.2.2 Initialisation des variables

Les principales variables à initialiser dans l'équation (3.7) sont le potentiel initial $V_0(i, j)$, le potentiel final $V_1(i, j)$, les fonctions d'ondes $Ubar(i, j)$, les nombres quantiques n_j et l_j , le nombre d'électrons de chaque orbitale $N_{elec}(j)$, les valeurs sur l'axe des distances (r_i) et la matrice pour les calculs intermédiaires $Ubarc(i)$.

Ici l'indice i se rapporte à la discrétisation spatiale tandis que l'indice j désigne les électrons. Les valeurs maximum de ces indices sont 291 et 20, respectivement.

4.2.3 Calcul du potentiel de Thomas-Fermi-Dirac

Ce potentiel est spécifié à l'équation 3.4. Les énoncés nécessaires à son évaluation sont donnés à la figure 4.3 .

La valeur de départ de ξ est égale à -5 et l'incrément δ est égal à 0.0625. Ces valeurs ne sont pas critiques mais nous avons remarqué, par essais et erreurs, qu'elles sont particulièrement appropriées. ξ et δ sont remplacés ici par ρ (RHO) et H .

De façon à obtenir des axes proportionnels aux numéros atomiques, ρ est divisé par le numéro atomique Z (équation 3.5). Au départ, on fait le calcul avec le même potentiel pour toutes les orbitales d'où $V_0(i, j) = V_0(i, 1)$.

4.2.4 Estimation des valeurs propres initiales

À chaque étape itérative du calcul de Hartree-Fock, le programme calcule le potentiel électronique. Soit V_{\max} la différence maximum entre le potentiel calculé dans deux itérations successives. Les itérations se poursuivent jusqu'à ce que, pour une orbitale k donnée, V_{\max} soit plus petit que la variable «tolérance». V_{\max} est initialisé à 1 au départ (figure 4.4).

Les valeurs propres $EE(k)$ sont initialisées à $-0.5Ry$. Elles sont cependant limitées à $E_{\max}(k)$, où

$$\begin{aligned} E_{\max}(k) &= -\frac{Z^2}{2N^2} & \text{si } l = 0 \\ E_{\max}(k) &= -\frac{Z^2}{2N^2 + 2l^2} & \text{si } l > 0 \end{aligned} \quad (4.1)$$

Ici, N est le nombre quantique principal et l le nombre quantique orbital de l'orbitale k . Les valeur de $E_{\max}(k)$ ont été trouvées par l'auteur par essais et erreurs. Si $EE(k) \leq E_{\max}(k)$, alors on pose $EE(k) = \frac{E_{\max}(k)}{2}$.

4.2.5 Le point de jonction

Le calcul de la fonction radiale s'effectue par la méthode de Numérov de l'origine à un point de jonction NG et par la méthode de Cooley de l'infini à NG . NG est la valeur de l'indice i où l'inégalité suivante est satisfaite:

$$(V_{0_i} - \epsilon_i)r_i^2 + l_i < 0 \quad (4.2)$$

Cette équation a été trouvée par essais et erreurs par l'auteur. Lorsque la valeur du membre de gauche de l'équation est plus petite que 0, la fonction d'onde se dirige vers l'infini sans noeuds supplémentaires et ceci dans tous les cas. Une variable NOD est initialisée à 10 pour fixer un nombre maximum de noeuds aux fonctions d'onde. Lorsque la valeur du nombre de noeuds de la fonction d'onde est adéquate et que la valeur propre ϵ_i est plus grande que celle fixée au départ, la méthode de calcul de l'infini jusqu'au point de jonction est appliquée. La valeur propre de départ est multipliée par 1.2, le calcul de Numérov est appliqué à nouveau jusqu'à ce que le nombre de noeuds et la valeur propre soient plus grandes que celles fixées au bas de la figure 4.4. Une version plus détaillée de l'algorithme est donnée aux figures 4.5 et 4.6. Par la suite la méthode de Cooley qui a pour point de départ l'infini représenté par le point discrétisé 291, est appliquée jusqu'au point de jonction. Lorsque la différence pour calculer le point de jonction par les deux méthodes est plus petite qu'une valeur très faible, par exemple 10^{-7} , alors la fonction d'onde est uniforme et on la normalise. Les figures 4.7 à 4.10 font référence à ces étapes.

4.2.6 Résolution des équations du point de jonction jusqu'à l'infini

Nous avons trouvé, par la méthode de Numérov et du point de jonction, une façon de se rendre à un endroit où les fonctions d'onde ne possèdent plus de noeuds. \square

faut maintenant trouver un moyen de partir de l'infini qui, dans ce cas, est la valeur discrète correspondant au point $i = 291$.

Nous utiliserons la méthode de Numérov encore une fois, mais en tenant compte du fait que cette équation peut être considérée comme un système d'équations pouvant être résolu par une méthode spéciale d'élimination gaussienne. Cette méthode est expliquée dans Froese Fischer (1963). Notons que l'équation que nous utilisons n'a pas de terme inhomogène, ce qui simplifie quelque peu le traitement.

Les figures 4.7 à 4.9 présentent les étapes de ce calcul. À la fin de chaque itération, l'énergie ϵ est corrigée par une valeur $\Delta\epsilon = \frac{RES}{2\delta S}$, où S est l'intégrale du carré de la fonction d'onde calculée par la méthode de Simpson et RES est une variable liée aux valeurs de la fonction d'onde près du point de jonction.

4.2.7 Normalisation de la fonction d'onde

Notons que $\Delta\epsilon_i = \frac{RES}{2\delta S}$. Lorsque $\frac{\Delta\epsilon_i}{\epsilon_i}$ est plus petit que la tolérance fixée, le programme normalise la fonction d'onde de l'orbitale k (figure 4.10) et il procède au calcul du potentiel pour cette orbitale. De plus, toutes les valeurs qui sont plus petites que 10^{-15} entre le point de jonction et l'infini sont remplacées par 0. La première valeur rencontrée qui est plus petite que 10^{-15} est considérée comme l'infini pour cette orbitale. Ensuite, le programme passe à l'orbitale suivante si c'est le cas.

4.2.8 Calcul des potentiels

La figure 4.11 se rapporte au calcul des intégrales qui font intervenir P_j^2 dans l'équation 2.30. La fonction Y_k est définie dans Froese Fischer (1977, section 6.5), et elle sert aussi au calcul des intégrales de Slater. Pour obtenir le potentiel final, il faut ajouter le potentiel nucléaire et le potentiel d'échange, ce qui est fait à la figure 4.12.

4.2.9 Potentiels améliorés

Le calcul des potentiels améliorés se fait comme suit (figure 4.13).

Nous évaluons la différence entre le potentiel qui vient d'être calculé et celui qui le précède. Nous obtenons une valeur maximale pour chaque orbitale. Lorsque le plus grand écart des potentiels calculés à chaque point est plus petit que la tolérance fixée, nous passons aux calculs des résultats.

La première fois qu'un potentiel est évalué par la méthode de Hartree-Fock, le potentiel de Thomas-Fermi-Dirac est multiplié par 0.15 et celui évalué par la méthode de Hartree-Fock est multiplié par 0.85. Nous avons noté que l'utilisation de la moyenne des deux plutôt que du potentiel de Hartree-Fock permet d'obtenir une convergence assurée.

Par la suite, chaque nouveau potentiel calculé est additionné au précédent et la somme est divisée par deux. La convergence est alors plus lente mais nous avons remarqué qu'elle est assurée. Des méthodes d'extrapolation permettent d'accélérer les calculs, (méthode de Pratt, Herman et Skillman (1963)) mais nous avons noté qu'elle donnent lieu à des instabilités.

4.2.10 Calcul des énergies liantes des orbitales et de l'énergie totale de l'atome

L'énergie moyenne d'une configuration est donnée à l'équation (2.3). Cette dernière peut aussi s'écrire comme

$$E_{mo} = \frac{1}{2} \sum_i (E_k^i + E_n^i + E^i) \quad (4.3)$$

où E_k^i et E_n^i sont donnés aux équations 2.4 et 2.5 et où

$$E^i = E_k^i + E_n^i + \sum_{j \neq i} E^{ij} \quad (4.4)$$

Nous donnerons ici comme exemple l'azote, pour permettre au lecteur de comparer nos résultats avec ceux de Cowan (1981). La configuration fondamentale est $1s^2 2s^2 2p^3$. Le tableau 4.1 présente nos valeurs de E_k^i et E_n^i .

i	E_k^i	E_n^i	$E_k^i + E_n^i$
1s	44.024	-92.866	-48.841
2s	4.778	-15.421	-10.643
2p	3.826	-13.499	-9.673

Tableau 4.1: Valeurs de E_k^i et E_n^i pour la configuration fondamentale de l'azote

Les énergies E^{ij} sont calculées par les équations 2.15 et 2.16. Le tableau 4.2 donne les valeurs numériques pour l'azote.

$(n, n') =$	(1,1)	(1,2)	(2,2)
$E^{ns,ns} = F^0$	8.215		1.368
$E^{ns,n's} = F^0 - \frac{1}{2}G^0$		1.887	
$E^{ns,n'p} = F^0 - \frac{1}{6}G^1$		1.877	1.199
$E^{np,np} = F^0 - \frac{2}{25}F^2$			1.262

Tableau 4.2: Valeurs de E^{ij} pour la configuration fondamentale de l'azote

À partir des tableaux 4.1 et 4.2, on trouve que

$$\begin{aligned} E^{1s} &= E_k^{1s} + E_n^{1s} + E^{1s,1s} + 2E^{1s,2s} + 3E^{1s,2p} \\ &= -48.841 + 8.215 + 2 * 1.887 + 3 * 1.877 = -31.221 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E^{2s} &= E_k^{2s} + E_n^{2s} + E^{2s,2s} + 2E^{1s,2s} + 3E^{2s,2p} \\ &= -10.643 + 1.368 + 2 * 1.887 + 3 * 1.199 = -1.904 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E^{2p} &= E_k^{2p} + E_n^{2p} + 2E^{1s,2p} + 2E^{2s,2p} + 2E^{2p,2p} \\ &= -9.673 + 2 * 1.877 + 2 * 1.199 + 2 * 1.262 = -0.997 \end{aligned}$$

L'énergie moyenne de la configuration devient:

$$E_{m0} = \frac{1}{2} [2(-31.221 - 48.841) + 2(-10.643 - 1.904) + 3(-9.673 - 0.997)]$$

$$= -108.614 Ry.$$

La valeur trouvée par Cowan (1981, section 6.4) est égale à $-108.599 Ry$. Les valeurs seront comparées avec l'expérience au chapitre 5.

La figure 4.14 présente l'organigramme du calcul de l'énergie moyenne d'une configuration.

4.2.11 Calcul de l'énergie relativiste

La figure 4.15 présente l'organigramme du calcul des énergies relativistes, données aux équations 3.8 et 3.9 .

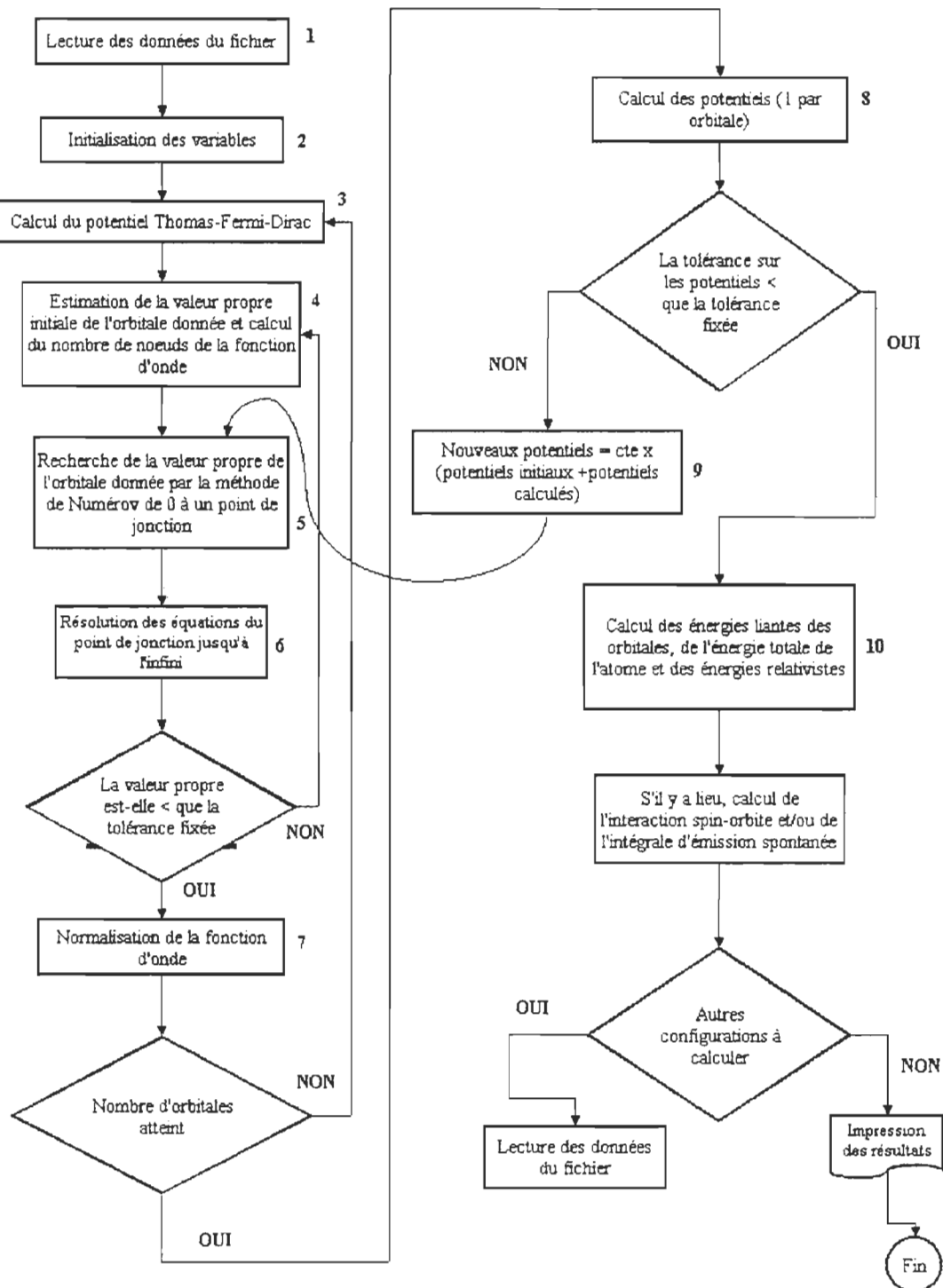


Figure 4.1: Organigramme principal

```
11.0 0.0  
4 0 0 0  
1002 2002 2106 3001  
0  
11.0 0.0  
4 0 0 0  
1002 2002 3002 2105  
S 4  
0  
11.0 0.0  
4 0 0 0  
1002 2002 2106 4001  
0  
11.0 0.0  
4 0 0 0  
1002 2002 3002 3105  
*
```

Figure 4.2: Exemple d'un fichier de lecture pour le sodium

```

DO=1,NO
R(I)=0.1D0*DEXP(RHO)/Z
RR(I)=R(I)*R(I)
V0(I,1)=(1.0D0/(1.0D0+A1*R(I)**0.5D0+A2*R(I)+A3*R(I)**1.5D0+
          A4*R(I)**2.0D0+A5*R(I)**2.5D0+A6*R(I)**3.0D0))*ALPHA/R(I)+
          0.5625D0*(1.0D0/(1.0D0+A1*R(I)**0.5D0+A2*R(I)+A3*R(I)**1.5D0+
          A4*R(I)**2.0D0+A5*R(I)**2.5D0+A6*R(I)**3.0D0))**0.5D0/R(I)**0.5D0
RHO=RHO+H
END DO

```

Figure 4.3: Algorithme du potentiel de Thomas-Fermi-Dirac (étape 3)

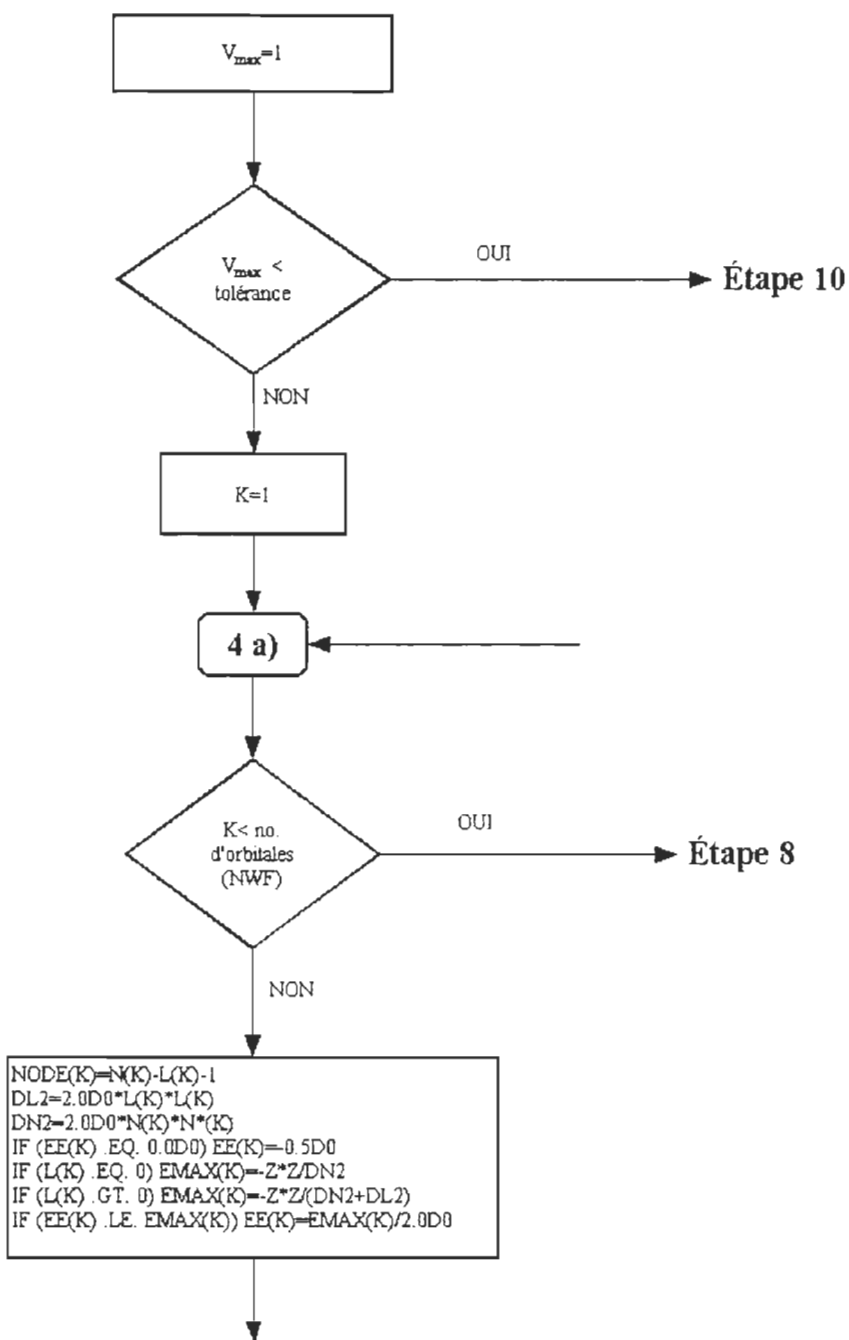


Figure 4.4: Estimation des valeurs propres initiales (étape 4)

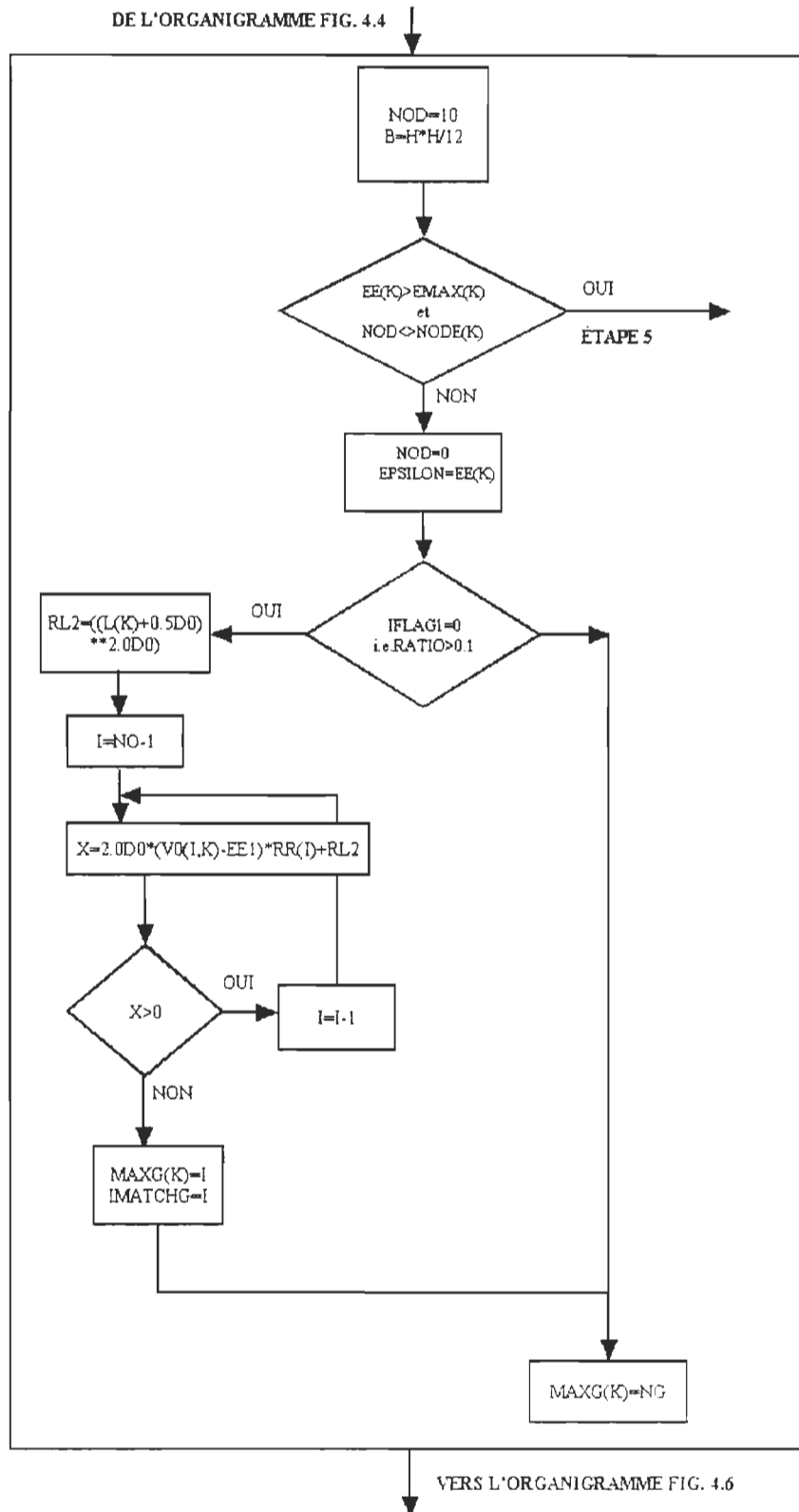


Figure 4.5: Recherche de la valeur NG

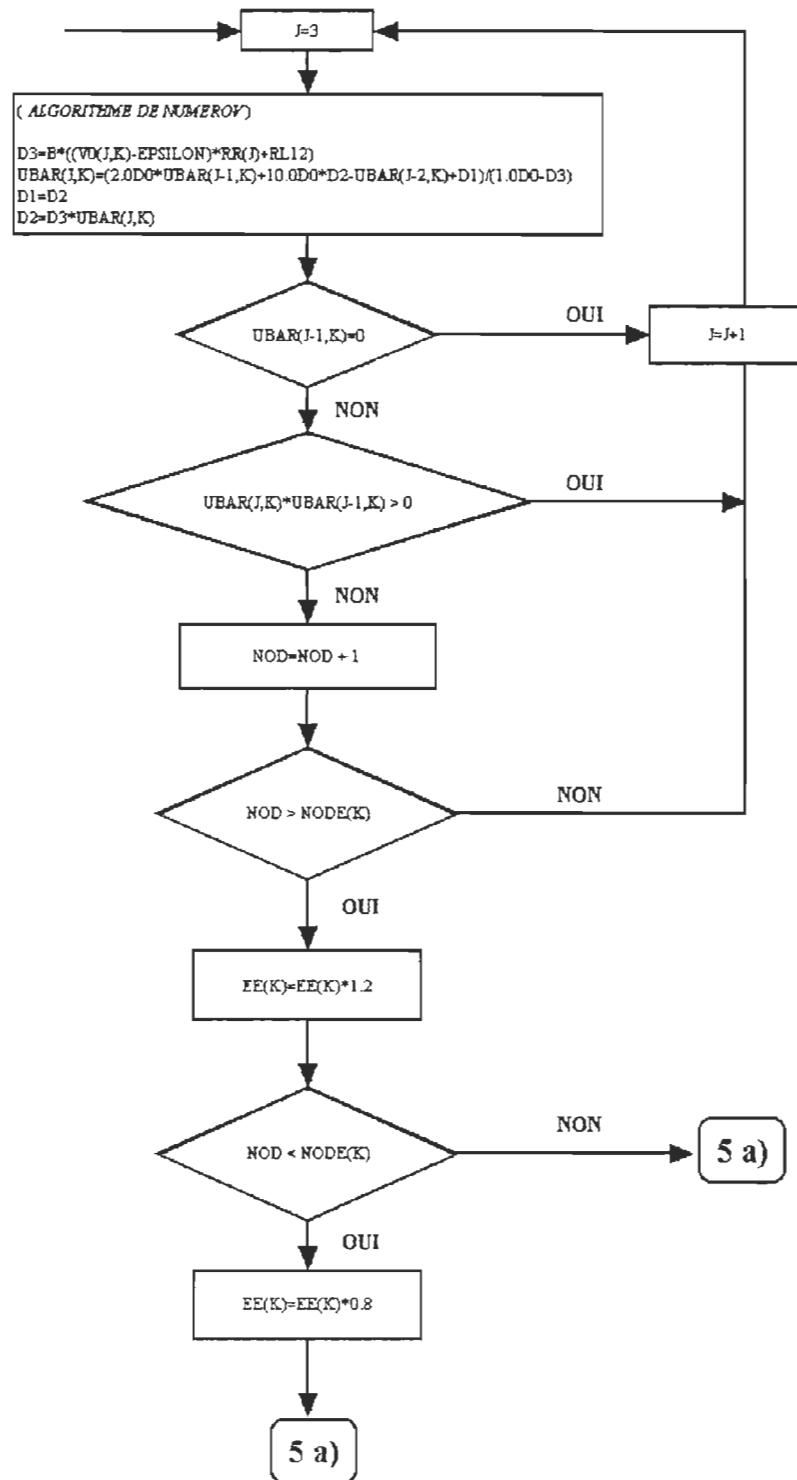


Figure 4.6: Recherche des valeurs propres

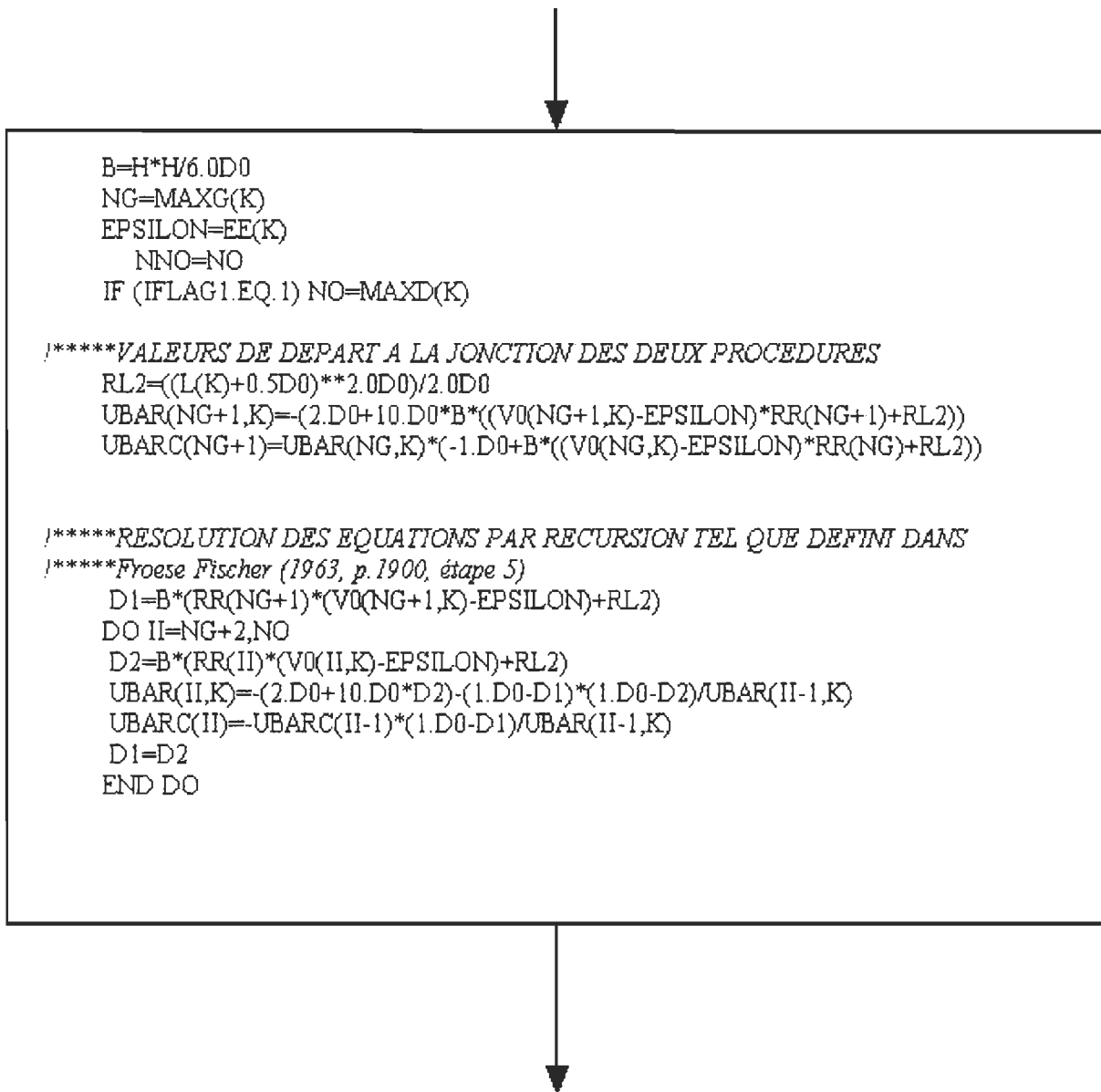
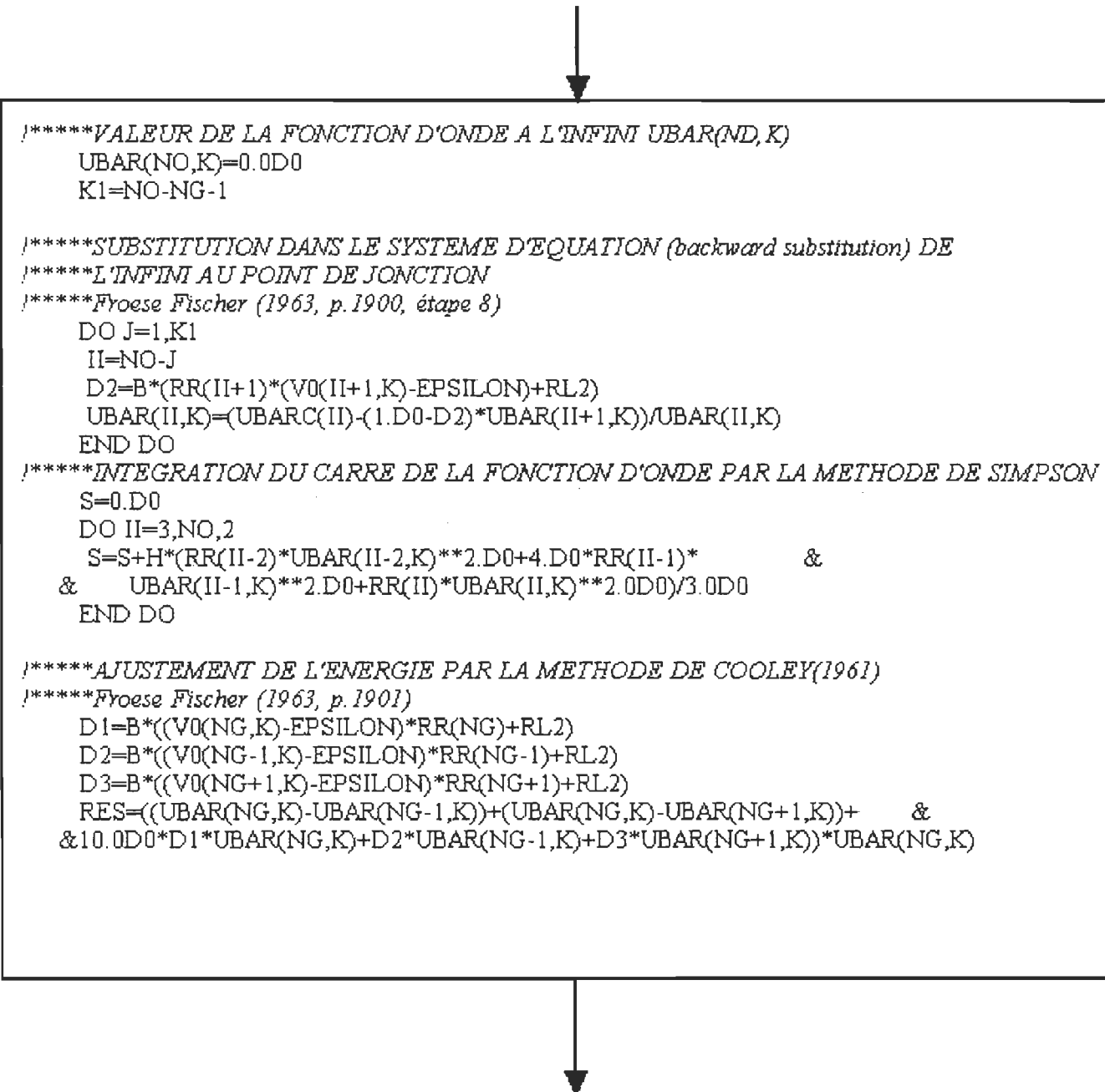


Figure 4.7: Résolution des équations



```

/*****VALEUR DE LA FONCTION D'ONDE A L'INFINI UBAR(ND,K)
  UBAR(NO,K)=0.0D0
  K1=NO-NG-1

/*****SUBSTITUTION DANS LE SYSTEME D'EQUATION (backward substitution) DE
/*****L'INFINI AU POINT DE JONCTION
/*****Froese Fischer (1963, p. 1900, étape 8)
  DO J=1,K1
    II=NO-J
    D2=B*(RR(II+1)*(V0(II+1,K)-EPSILON)+RL2)
    UBAR(II,K)=(UBAR(II)-1.D0-D2)*UBAR(II+1,K)/UBAR(II,K)
  END DO
/*****INTEGRATION DU CARRE DE LA FONCTION D'ONDE PAR LA METHODE DE SIMPSON
  S=0.D0
  DO II=3,NO,2
    S=S+H*(RR(II-2)*UBAR(II-2,K)**2.D0+4.D0*RR(II-1)*      &
&    UBAR(II-1,K)**2.D0+RR(II)*UBAR(II,K)**2.0D0)/3.0D0
  END DO

/*****AJUSTEMENT DE L'ENERGIE PAR LA METHODE DE COOLEY(1961)
/*****Froese Fischer (1963, p. 1901)
  D1=B*((V0(NG,K)-EPSILON)*RR(NG)+RL2)
  D2=B*((V0(NG-1,K)-EPSILON)*RR(NG-1)+RL2)
  D3=B*((V0(NG+1,K)-EPSILON)*RR(NG+1)+RL2)
  RES=((UBAR(NG,K)-UBAR(NG-1,K))+UBAR(NG,K)-UBAR(NG+1,K))+      &
&10.0D0*D1*UBAR(NG,K)+D2*UBAR(NG-1,K)+D3*UBAR(NG+1,K))*UBAR(NG,K)

```

Figure 4.8: Ajustement par la méthode de Cooley

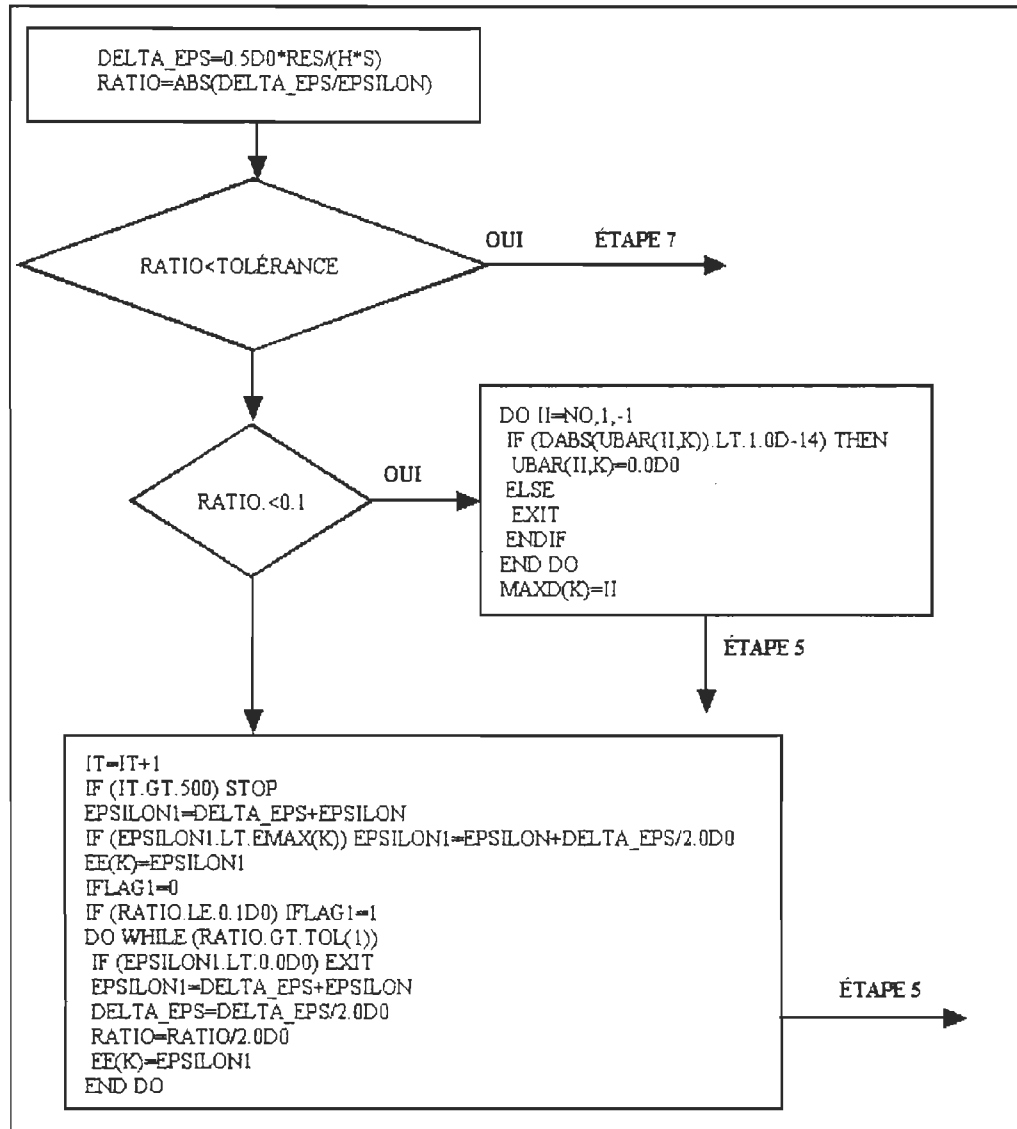


Figure 4.9: Ajustement de l'énergie

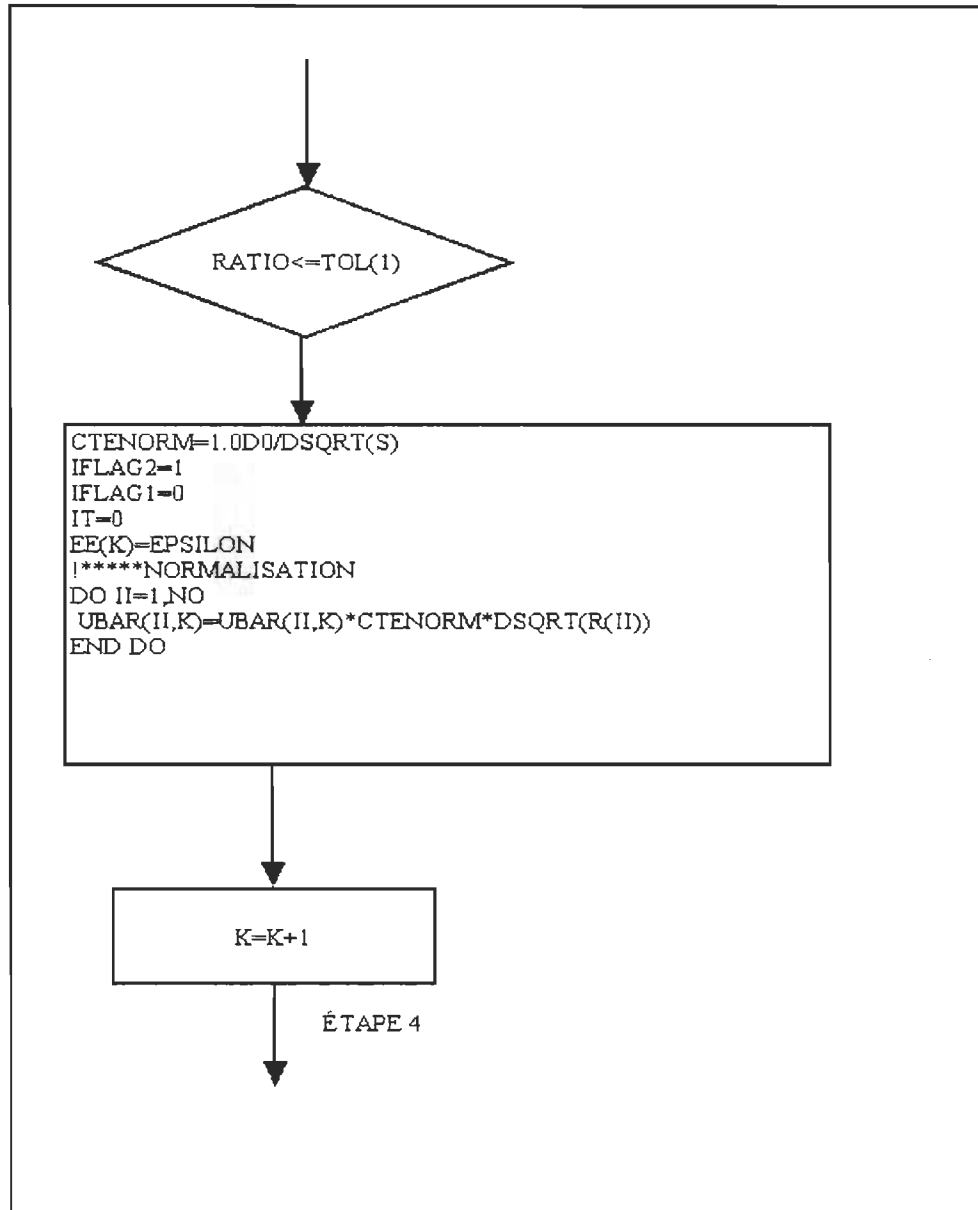


Figure 4.10: Normalisation de la fonction d'onde

```

MX = (MAXD(MAXD(I0),MAXD(J0))/2)*2
DO KK=2,MX,2
DO I=1,2
IF ((KK+I).GT.MX) EXIT
S0(I)=S0(I)+H*(UBAR(KK+I-2,I0)*UBAR(KK+I-2,J0)*(R(KK+I-2)**(K0+1)&
& ))+4.D0*UBAR(KK+I-1,I0)*UBAR(KK+I-1,J0)*(R(KK+I-1)**(K0+1))+ &
& UBAR(KK+I,I0)*UBAR(KK+I,J0)*(R(KK+I)**(K0+1)))/3.D0
S1(I)=S1(I)+H*(UBAR(KK+I-2,I0)*UBAR(KK+I-2,J0)*(R(KK+I-2)**(-K0)&
& ))+4.D0*UBAR(KK+I-1,I0)*UBAR(KK+I-1,J0)*(R(KK+I-1)**(-K0))+ &
& UBAR(KK+I,I0)*UBAR(KK+I,J0)*(R(KK+I)**(-K0)))/3.D0
YK(KK+I)=S0(I)-S1(I)*(R(KK+I)**(2*K0+1))
END DO
IF ((KK+I).GT.NO) EXIT
END DO

DO I=1,MX
YK(I)=YK(I)+S1(2)*R(I)**(2*K0+1)
YK(I)=YK(I)/R(I)**K0
END DO

```

Figure 4.11: Fonction Yk nécessaire à l'évaluation d'intégrales


```

DATA PI /3.141592653589793D0/
PI32=32.0D0*PI*PI/3.0D0
D2=2.0D0
D3=1.0D0/3.0D0
K1=KK
UBAR1=0.0D0
UBARP=0.0D0
YPOT =0.0D0
NO=MAXD(K1)

!*****SOMME DES ELECTRONS(J)*FONCTION D'ONDE(I,J)*2(r^0.5*U(i,j))*r^0.5*U
DO J=1,NWF
  CALL YZK(J,J,0)
  DO I=1,NO
    YPOT(I) = YPOT(I) + (NELEC(J)-DELTAK(K1,J))*YK(I)
    UBAR1(I)=UBAR1(I)+NELEC(J)*UBAR(I,J)**2.0D0
  END DO
END DO

IAA=MIN0(2,NELEC(K1))
DO I=1,NO
  UBARP(I)=UBAR1(I)-IAA*UBAR(I,K1)**D2
ENDDO

! Potentiel p. 198 7 52 avec F1 a la puissance 1 voir texte (the first
! power is simpler ...
DO I=1,NO-1      IMAXD(NWF)-1
  F1=(UBARP(I)/UBAR1(I))
  F2=(R(I)*UBAR1(I)/PI32)**D3
  YPOT(I)=YPOT(I)-(Z+1.25D0*F1*F2)
ENDDO

! IFLAG8=0
!***** On remet IFLAG8 = 0 pour les autres calculs (pour avoir acces a MAXD(...))

DO I=1,NO-1
  V1(I,K1)=YPOT(I)
!***** A l'infini le potentiel V = -1/R
  IF (V1(I,K1).GT.-1.0D0) V1(I,K1)=-1.0D0
  V1(I,K1)=V1(I,K1)/R(I)
END DO

IF (IPD.NE.6) THEN
  WRITE(6,40) ITER,VMAX,TOL(2)
40 FORMAT(1X,'ITERATION #',I3,3X,'DVMAX = ',1PE12.5,3X,'TOLV = ', &
& 1PE12.5)
END IF

IFLAG1=0
IFLAG2=0

```

Figure 4.12: Calcul du potentiel final selon l'équation 2.32

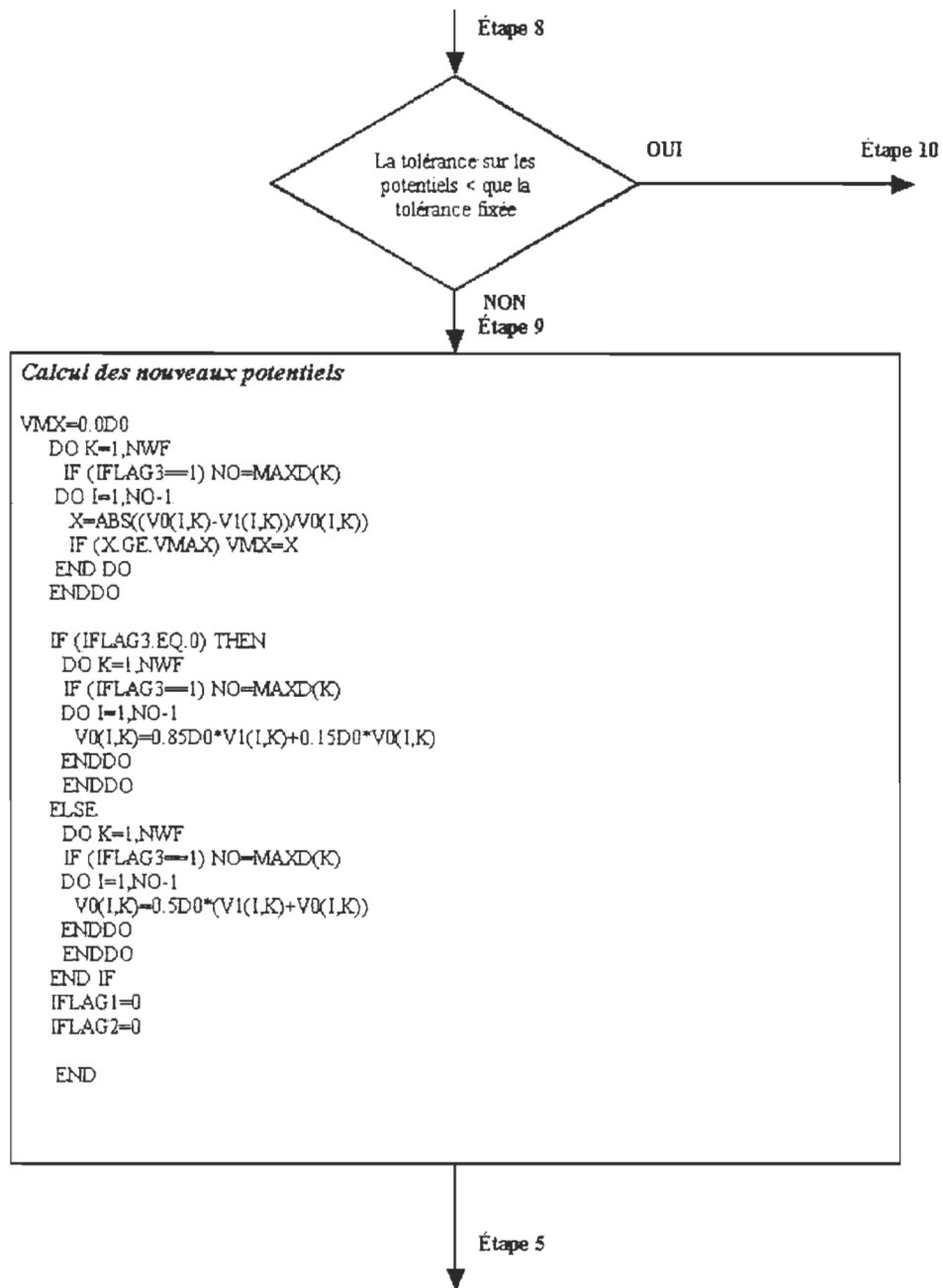


Figure 4.13: Calcul des potentiels améliorés

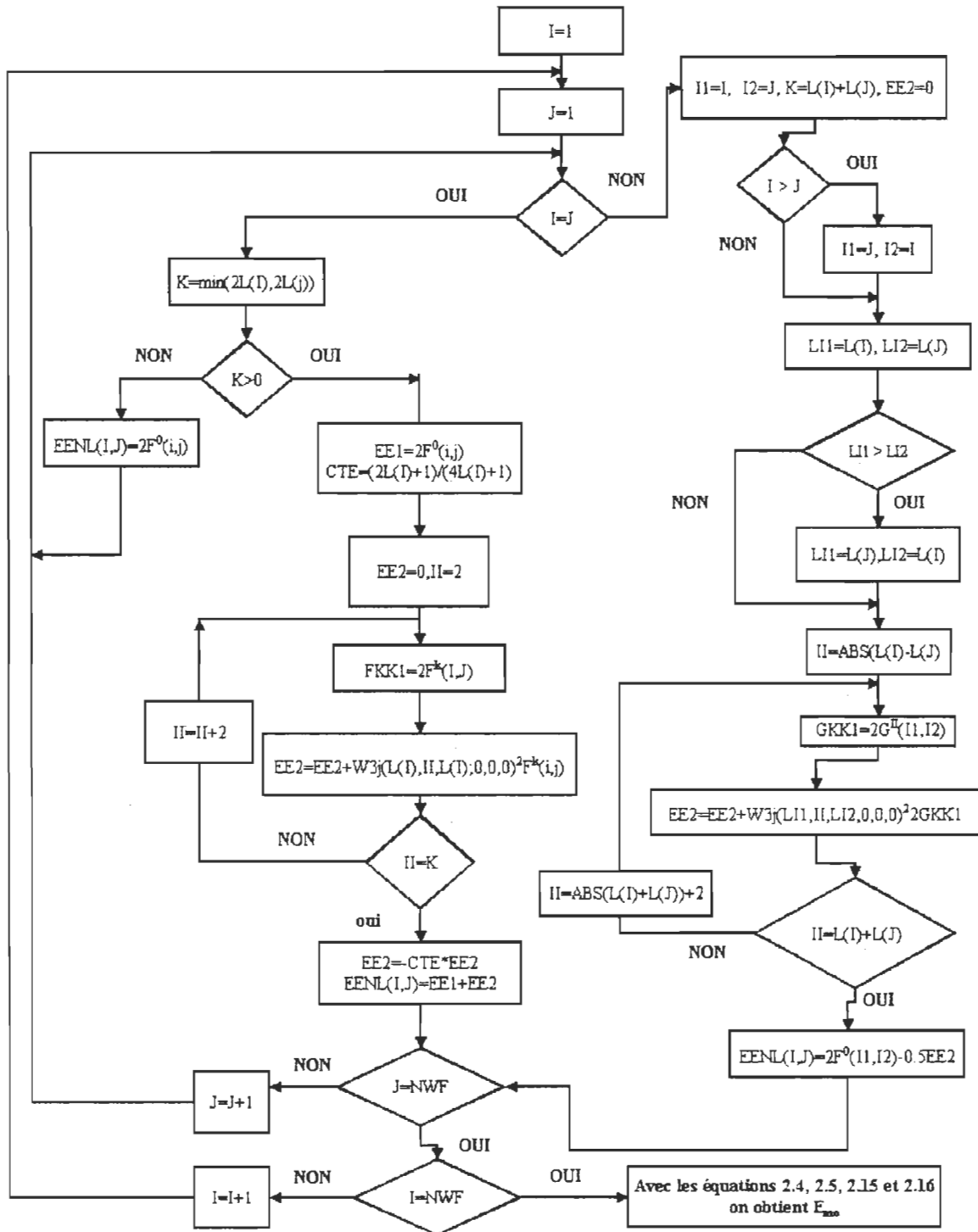


Figure 4.14: Calcul de l'énergie moyenne

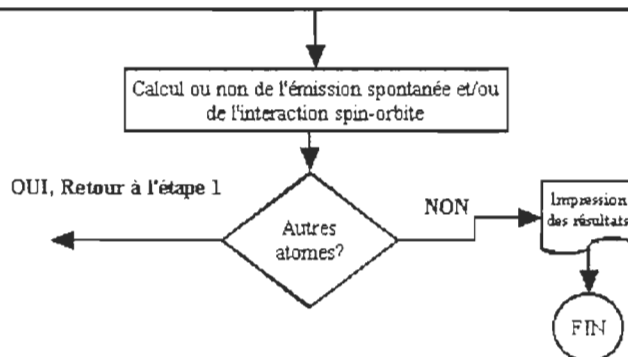


Figure 4.15: Calcul des énergies relativistes

Chapitre 5

Résultats

Ce chapitre présente d'abord, pour différents atomes, l'énergie totale moyenne associée à la configuration fondamentale. À l'intérieur de cette configuration, nous examinons ensuite la séparation des multiplets et les effets de l'interaction spin-orbite. Nous donnons des exemples de calcul de l'intégrale d'émission spontanée et investiguons l'importance des effets relativistes.

5.1 Énergie moyenne: un seul potentiel

Le tableau 5.1 présente l'énergie totale moyenne associée à la configuration fondamentale de différents atomes (et d'un ion). Toutes les énergies sont exprimées en rydbergs. Les valeurs de la troisième colonne sont tirées de Cowan (1981, section 8.3, tableau 8.2). La dernière colonne représente l'écart relatif entre nos valeurs et les valeurs expérimentales. Les deux dernières décimales de la deuxième colonne peuvent varier quelque peu selon les paramètres numériques.

Nos énergies ont été calculées ici en utilisant un seul potentiel par atome, c'est-à-dire en supposant que tous les électrons se déplacent dans le même potentiel (qui dépend de r , bien sûr). Les données de Cowan, par contre, sont obtenues à partir d'un

	E_{tot} (Ry) (Ce travail)	E_{tot} (Ry) (Cowan)	$\langle \psi_i \psi_j \rangle_{moy}$ (Ce travail)	E_{exp} (Ry)	Δ (%)
He	-5.7200	-5.7234	<i>nil</i>	-5.807	1.49
Li	-14.8506	-14.872	-0.7E-7	-14.961	0.705
Be	-29.128	-29.158	-0.92E-8	-29.337	0.71
C	-75.274	-75.329	-0.74E-9	-75.667	0.52
N	-108.532	-108.592	0.83E-10	-109.057	0.481
O ⁺⁶	-118.211	-118.222	<i>nil</i>	-118.388	0.15
O	-149.462	-149.538	-0.72E-8	-150.151	0.46
F	-198.726	-198.819	0.79E-8	-199.612	0.44
Ne	-256.983	-257.094	0.24E-8	-258.102	0.43
Na	-323.596	-323.719	0.13E-6	-324.857	0.39
Mg	-399.105	-399.229	0.1E-8	-400.621	0.378
Al	-483.621	-483.753	0.1E-7	-485.424	0.37
Ar	-1053.467	-1053.635	0.2E-8	-1058.	0.43

Tableau 5.1: Énergie totale de différents atomes (un seul potentiel par atome)

modèle qui utilise un potentiel différent pour chaque orbitale (et qui néglige les effets relativistes). L'utilisation d'un seul potentiel fait que les intégrales de recouvrement des orbitales, présentées à la quatrième colonne, sont essentiellement nulles.

L'écart relatif Δ , entre les valeurs calculées dans ce travail et les valeurs expérimentales, est en général inférieur à 1%. Il est plus faible pour les atomes intermédiaires que pour les atomes avec peu d'électrons.

L'ion fortement ionisé O⁺⁶ a été choisi pour tester le programme dans une situation non typique.

5.2 Énergie moyenne: un potentiel par orbitale

Le tableau 5.2 est semblable au tableau 5.1, sauf que nous avons calculé les énergies en utilisant un potentiel différent pour chaque orbitale. Il est intéressant de voir si ce type de calcul, qui demande plus de temps que le précédent, améliore significativement les résultats. En fait, l'accord avec les résultats expérimentaux n'est pas significativement amélioré.

On ne s'attend plus à ce que les orbitales soient orthogonales, et de fait le recouvrement moyen est de l'ordre de 1%.

Les résultats présentés dans les sections suivantes ont tous été calculés avec un potentiel différent pour chaque orbitale.

5.3 L'énergie des multiplets

Dans les limites du couplage LS , l'énergie d'une configuration se sépare en différents niveaux (multiplets) associés à des valeurs spécifiques de L et de S . Les formules ont été données à la section 2.5. Les valeurs expérimentales des énergies des multiplets sont en général tabulées.

On examine ici les cas du carbone, de l'azote, de l'oxygène, du soufre et du titane.

a) Carbone

La configuration fondamentale $1s^2 2s^2 2p^2$ donne lieu aux multiplets 1S , 1D et 3P .

$$E(^1S) = -75.012 Ry$$

$$E(^1D) = -75.215 Ry$$

$$E(^3P) = -75.350 Ry$$

b) Azote

La configuration fondamentale $1s^2 2s^2 2p^3$ donne lieu aux multiplets 2P , 2D et 4S .

$$E(^2P) = -108.360 Ry$$

	E_{tot} (Ry) (Ce travail)	E_{tot} (Ry) (Cowan)	$\langle \psi_i \psi_j \rangle_{moy}$ (Ce travail)	E_{exp} (Ry)	$\Delta\%$
He	-5.7242	-5.7234	<i>nil</i>	-5.807	1.42
Li	-14.873	-14.872	0.034	-14.961	0.55
Be	-29.160	-29.158	0.023	-29.337	0.60
C	-75.283	-75.329	0.015	-75.667	0.50
N	-108.52	-108.592	0.012	-109.057	0.49
O ⁺⁶	-118.22	-118.222	<i>nil</i>	-118.388	0.13
O	-149.42	-149.538	0.011	-150.151	0.48
F	-198.66	-198.819	0.0096	-199.612	0.47
Ne	-256.90	-257.094	0.0086	-258.102	0.46
Na	-323.44	-323.719	0.0023	-324.857	0.43
Mg	-398.98	-399.229	0.0020	-400.621	0.40
Al	-483.55	-483.753	0.0065	-485.424	0.38
Ar	-1053.6	-1053.6	0.0016	-1058.	0.41

Tableau 5.2: Énergie totale de différents atomes (un potentiel par orbitale)

$$E(^2D) = -108.520 \text{ Ry}$$

$$E(^4S) = -108.759 \text{ Ry}$$

c) Oxygène

La configuration fondamentale $1s^2 2s^2 2p^4$ donne lieu aux multiplets 1S , 1D et 3P .

$$E(^1S) = -149.061 \text{ Ry}$$

$$E(^1D) = -149.335 \text{ Ry}$$

$$E(^3P) = -149.518 \text{ Ry}$$

d) Soufre

La configuration fondamentale $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ donne lieu aux multiplets 1S , 1D et 3P .

$$E(^1S) = -794.864 \text{ Ry}$$

$$E(^1D) = -795.018 \text{ Ry}$$

$$E(^3P) = -795.121 \text{ Ry}$$

e) Titane

La configuration fondamentale $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ donne lieu aux multiplets 1S , 1D , 1G , 3P et 3F .

$$E(^1S) = -1696.296 \text{ Ry}$$

$$E(^1D) = -1696.643 \text{ Ry}$$

$$E(^1G) = -1696.575 \text{ Ry}$$

$$E(^3P) = -1696.619 \text{ Ry}$$

$$E(^3F) = -1696.764 \text{ Ry}$$

On voit que l'énergie la plus basse de chaque atome correspond à la plus grande valeur de S et, si deux multiplets ont le même S , à la plus grande valeur de L . C'est la règle de Hund, valable pour les configurations où une couche seulement n'est pas remplie (Cowan, 1981, section 4.16).

Le tableau 5.3 représente la séparation des multiplets $^3P-^1D$ et $^3P-^1S$ du carbone, de l'oxygène et du soufre, et les compare aux valeurs expérimentales (NIST Database).

Les valeurs sont en rydbergs.

	Carbone	Carbone	Oxygène	Oxygène	Soufre	Soufre
Séparation	$^3P-^1D$	$^3P-^1S$	$^3P-^1D$	$^3P-^1S$	$^3P-^1D$	$^3P-^1S$
Valeurs exp.	0.0928	0.197	0.144	0.308	0.084	0.202
Ce travail	0.135	0.338	0.183	0.457	0.103	0.257

Tableau 5.3: Intervalles d'énergie (Ry) entre multiplets

Les valeurs calculées sont toutes plus grandes que les valeurs expérimentales, et les écarts vont de 20% à 50%. L'amélioration du calcul passe principalement par l'interaction de configurations.

5.4 L'interaction spin-orbite

Pour une configuration ayant un électron ou un trou à l'extérieur de couches remplies, la séparation de l'énergie d'un multiplet due à l'interaction spin-orbite a été donnée à la section 2.6. On considère ici le bore, le fluor, l'aluminium et le chlore.

a) Bore

La configuration fondamentale $1s^2 2s^2 2p^1$ donne lieu aux termes $2P_{\frac{1}{2}}$ et $2P_{\frac{3}{2}}$.

$$E(2P_{\frac{1}{2}}) = -49.0691987 \text{ Ry}$$

$$E(2P_{\frac{3}{2}}) = -49.0689137 \text{ Ry}$$

b) Fluor

La configuration fondamentale $1s^2 2s^2 2p^5$ donne lieu aux termes $2P_{\frac{1}{2}}$ et $2P_{\frac{3}{2}}$.

$$E(2P_{\frac{1}{2}}) = -198.8328886 \text{ Ry}$$

$$E(2P_{\frac{3}{2}}) = -198.8305452 \text{ Ry}$$

c) Aluminium

La configuration fondamentale $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ donne lieu aux termes $2P_{\frac{1}{2}}$ et $2P_{\frac{3}{2}}$.

$$E(2P_{\frac{1}{2}}) = -483.8143872 \text{ Ry}$$

$$E(2P_{\frac{3}{2}}) = -483.8139332 \text{ Ry}$$

d) Chlore

La configuration fondamentale $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ donne lieu aux termes $2P_{\frac{1}{2}}$ et $2P_{\frac{3}{2}}$.

$$E(2P_{\frac{1}{2}}) = -919.0996945 \text{ Ry}$$

$$E(2P_{\frac{3}{2}}) = -919.0973361 \text{ Ry}$$

Nous n'avons pas considéré les configurations ayant deux électrons non équivalents ou plus dans des orbitales incomplètes. Remarquons que l'énergie d'interaction la plus faible est celle du terme où $j = l - \frac{1}{2}$.

Le tableau 5.4 représente la séparation des termes du bore, du fluor, de l'aluminium et du chlore et les compare aux valeurs expérimentales (Martin, 1999). Les valeurs sont en rydbergs.

Atome	Bore	Fluor	Aluminium	Chlore
Séparation	$ 2P_{\frac{1}{2}} - 2P_{\frac{3}{2}} $	$ 2P_{\frac{1}{2}} - 2P_{\frac{3}{2}} $	$ 2P_{\frac{1}{2}} - 2P_{\frac{3}{2}} $	$ 2P_{\frac{1}{2}} - 2P_{\frac{3}{2}} $
Valeurs exp.	0.0000404	0.001227	0.000265	0.002680
Ce travail	0.	0.002343	0.000454	0.002358

Tableau 5.4: Interaction spin-orbite

L'écart le plus significatif se produit dans le bore, où les valeurs théorique et expérimentale sont les plus faibles. Une méthode plus élaborée permettrait d'obtenir de meilleurs résultats (Blume et Watson, 1962).

5.5 L'émission spontanée

L'intégrale d'émission spontanée est donnée à la section 2.7. Le tableau 5.5 donne quelques exemples de son calcul.

Atome	Configuration initiale	Configuration finale	I (calculé)
C	$1s^2 2s^2 2p 3d$	$1s^2 2s^2 2p^2$	0.65349
Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	-4.46938
Na	$1s^2 2s^2 2p^6 4s^1$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	-1.37563
K	$[Ar] 4p^1$	$[Ar] 4s^1$	-5.37896
Kr	$[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^5 4d$	$[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^6$	-1.11287

Tableau 5.5: Émission spontanée

Lors de l'inscription des données dans le fichier de lecture, il est à noter qu'il faut écrire la configuration de l'orbitale fondamentale avant celle de l'orbitale excitée.

5.6 Effets relativistes

Les formules nécessaires au calcul des effets relativistes sont données à la section 2.8. Le tableau 5.6 compare, pour différents atomes, l'énergie totale associée à la configuration fondamentale en tenant compte ou non des effets relativistes. Δ représente l'écart relatif entre les valeurs de Cowan et les nôtres.

Atome	E_{tot} (Ce travail)	E_{tot} (Cowan)	$E_{tot} + E_{rel}$ (Ce travail)	$E_{tot} + E_{rel}$ (Cowan)	$ \Delta(\%) $
He	-5.7242	-5.7233	-5.7246	-5.7236	0.01
Be	-29.160	-29.146	-29.1659	-29.1642	0.03
Ne	-256.905	-257.094	-257.399	-257.374	0.006
Ar	-1053.639	-1053.635	-1057.492	-1057.394	0.009
Ca	-1353.573	-1353.584	-1359.541	-1359.433	0.008
Zn	-3555.311	-3555.690	-3588.797	-3588.476	0.009
Kr	-5504.059	-5504.127	-5575.856	-5575.333	0.009
Sr	-6263.147	-6263.120	-6353.360	-6352.792	0.009
Cd	-10930.85	-10930.31	-11172.735	-11171.74	0.009
Xe	-14465.04	-14464.36	-14863.36	-14862.13	0.008
Ba	-15767.93	-15767.19	-16232.60	-16231.30	0.008

Tableau 5.6: Énergie totale de différents atomes corrigée par les effets relativistes

Les valeurs de Cowan ont été calculées par un programme (RCN36) qu'il a écrit en langage FORTRAN. Nos valeurs coïncident très bien avec elles, l'écart relatif étant d'environ une partie dans 10^4 . Remarquons que les valeurs de Cowan sont parmi les plus fiables dans la littérature.

Le tableau 5.7 illustre le fait que les effets relativistes sont importants dans les orbitales intérieures. Toutes les valeurs sont exprimées en rydbergs.

Atome	$E(1s)$	$E_{rel}(1s)$	$E(2s)$	$E_{rel}(2s)$	$E(2p)$	$E_{rel}(2p)$	$E(3s)$	$E_{rel}(3s)$
Zn	-706.23	-716.49	-88.73	-91.02	-77.80	-78.75	-11.38	-11.76
Kr	-1039.93	-1061.36	-139.83	-144.84	-125.97	-128.09	-21.87	-22.79
Sr	-1169.93	-1193.59	-160.77	-167.09	-145.91	-148.60	-27.11	-28.30
Cd	-1910.23	-1978.57	-284.13	-301.15	-264.11	-271.16	-55.76	-59.41
Xe	-2448.37	-2558.15	-378.80	-406.72	-355.55	-367.82	-80.72	-87.04
Ba	-2643.71	-2770.80	-414.40	-446.92	-390.06	-404.38	-90.90	-98.39

Tableau 5.7: Énergie d'orbitales (Ry) avec ou sans effets relativistes

Le tableau 5.8 présente, pour différentes orbitales, l'écart relatif entre les énergies non corrigées et les énergies corrigées par les effets relativistes. On remarque que l'écart est plus important pour les orbitales s que pour les orbitales p . Les valeurs ont toutes été calculées dans ce travail.

Atome	$\Delta(1s)$	$\Delta(2s)$	$\Delta(2p)$	$\Delta(3s)$	$\Delta(3p)$
Zn	1.45	2.58	1.22	3.31	2.04
Kr	2.06	3.58	1.68	4.17	2.36
Sr	2.02	3.93	1.84	4.40	2.45
Cd	3.57	5.99	2.66	6.54	3.62
Xe	4.48	7.37	3.45	7.83	4.31
Ba	4.81	7.84	3.67	8.23	4.52

Tableau 5.8: Écart relatif des énergies (%) avec ou sans effets relativistes

Chapitre 6

Interaction de configurations

6.1 Énoncé du problème

Jusqu'à présent, on a travaillé avec des états appartenant à une seule configuration. L'interaction de configurations consiste à diagonaliser H dans un espace d'états appartenant à plusieurs configurations. Nous travaillons avec des états de L et S donnés et de même parité. Nous évaluons les éléments de matrice de H entre des états de différentes configurations. En diagonalisant cette matrice, nous obtenons les valeurs propres améliorées sur la diagonale.

Les éléments qui composent la matrice d'interaction de configurations sont en principe calculés exactement de la même façon que pour une seule configuration, en utilisant l'hamiltonien suivant:

$$H = -\sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{2Z}{r_i} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i \xi_i(r_i)(\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i) \quad (6.1)$$

Ici cependant le bra et le ket appartiennent à deux configurations différentes, chacune ayant la même parité et le même multiplet.

Les intégrales de Slater F^k et G^k , définies pour une seule configuration, deviennent les intégrales suivantes pour l'interaction de configurations :

$$R_d^k(l_i l_j, l_{i'} l_{j'}) \equiv \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r^k}{r_{>}^{k+1}} P_i^*(r_1) P_j^*(r_2) P_{i'}(r_1) P_{j'}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (6.2)$$

et

$$R_e^k(l_i l_j, l_{i'} l_{j'}) \equiv \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r^k}{r_{>}^{k+1}} P_i^*(r_1) P_j^*(r_2) P_{j'}(r_1) P_{i'}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (6.3)$$

On peut montrer que les seules configurations qui interagissent sont celles qui diffèrent par au plus deux orbitales, par exemple $d^3 s^2$, $d^4 s$, d^5 , $d^3 p^2$.

Comme nous l'avons mentionné, les configurations qui interagissent doivent donner lieu à un même multiplet. Ainsi les orbitales sp et sf n'interagissent pas car les multiplets qu'elles génèrent sont 1,3P et 1,3F .

6.1.1 Interactions fortes

Les configurations qui interagissent davantage sont celles où l'écart entre les énergies moyennes de chacune est faible et celles où les éléments de la matrice de Coulomb $r_{d,\epsilon}^k R_{d,\epsilon}^k(ij, i'j')$ sont importants.¹

Par exemple, l'interaction est forte pour les complexes atomiques $3s^2 3p^w \longleftrightarrow 3p^{w+2}$ ou $3s 3p^{w+1} \longleftrightarrow 3s^2 3p^{w-1} 3d$.

6.1.2 Les configurations à deux électrons

Ici nous examinerons le cas le plus simple, c'est-à-dire les configurations qui contiennent deux électrons à l'extérieur d'orbitales remplies. Voyons par exemple l'interaction suivante dans le silicium neutre: $3s^2 3p 4s \longleftrightarrow 3s^2 3p 3d$. Ces configurations possèdent la même parité (impaire) et les multiplets obtenus sont respectivement 1P , 3P et 1P , 3P , 1D , 3D , 1F , 3F .

¹ $r_{>}$ et $r_{<}$ sont définis aux équations 6.4 et 6.5

Les coefficients angulaires associés à l'intégrale directe (6.2) et à l'intégrale d'échange (6.3) sont donnés dans Cowan (1982, section 13.4) comme

$$r_d^k = \delta_{LS, L'S'} (-1)^{l'_\rho + l_\sigma + L} \langle l_\rho \parallel C^{(k)} \parallel l'_\rho \rangle \langle l_\sigma \parallel C^{(k)} \parallel l'_\sigma \rangle \left\{ \begin{array}{ccc} l_\rho & l_\sigma & L \\ l'_\sigma & l'_\rho & k \end{array} \right\} \quad (6.4)$$

et

$$r_e^k = \delta_{LS, L'S'} (-1)^S \langle l_\rho \parallel C^{(k)} \parallel l'_\sigma \rangle \langle l'_\rho \parallel C^{(k)} \parallel l_\sigma \rangle \left\{ \begin{array}{ccc} l_\rho & l_\sigma & L \\ l'_\rho & l'_\sigma & k \end{array} \right\} \quad (6.5)$$

où

$$\langle l \parallel C^{(k)} \parallel l' \rangle = (-1)^l \left[(2l+1)(2l'+1) \right]^{\frac{1}{2}} \left(\begin{array}{ccc} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \quad (6.6)$$

Dans ces équations les grandes accolades représentent un coefficient $6j$ et les grandes parenthèses un coefficient $3j$ de Wigner .

6.2 Calculs simples

Nous avons choisi ici le béryllium parce que c'est un atome simple et qu'il n'y a pas de recouplage à faire.

La configuration fondamentale du béryllium est $1s^2 2s^2$. Le tableau 6.1 présente la matrice d'interaction pour les dix configurations suivantes, qui contiennent toutes le multiplet 2S : ²

$$1s^2 2s^2, 1s^2 2s^1 3s^1, 1s^2 2s^1 4s^1, 1s^2 2s^1 5s^1, 1s^2 2p^2, \\ 1s^2 2p^1 3p^1, 1s^2 2p^1 4p^1, 1s^2 2p^1 5p^1, 1s^2 3s^2, 1s^2 3s^1 4s^1$$

-29.158	.02374	.01261	-.0082	-.2323	-.0166	-.0088	-.00577	.02609	.00464
.02374	-28.756	.0000	.0000	-.02462	-.07424	-.0369	-.02372	.00348	.0000
.01261	.0000	-28.655	.0000	-.01295	-.0253	-.0249	-.01579	.00244	.0000
.008207	.0000	.0000	-28.617	-.00838	-.01524	-.0122	-.01037	.00166	.0000
-.2323	-.02462	-.01295	-.00838	-28.502	.1402	.0783	.05239	-.0314	-.0194
-.0166	-.07424	-.0253	-.01524	.1402	-28.399	.0000	.0000	.00374	-.00221
-.0088	-.0369	-.02497	-.01220	.0783	.0000	-28.3329	.0000	.00128	.00392
-.00577	-.0237	-.01579	-.01037	.0523	.0000	.0000	-28.3048	.00066	.00251
.02609	.003483	.00244	.00166	-.0314	.00374	.00128	.00066	-27.9934	.00687
.00464	.0000	.0000	.0000	-.0194	-.00221	.00392	.00251	.00687	-27.8655

Tableau 6.1: Matrice d'interaction de configurations pour le béryllium

²Pour le calcul de cette matrice, on ne tient pas compte du terme d'interaction spin-orbite dans l'équation 6.1. Ce terme est très faible pour le béryllium.

Le tableau 6.2 présente les valeurs propres de cette matrice et les compare avec les valeurs diagonales, c'est-à-dire les valeurs propres sans tenir compte de l'interaction de configurations. Les fonctions d'onde des orbitales sont obtenues par le modèle qui utilise un potentiel par orbitale. Nous remarquons que l'interaction de configurations

Orbitale	Valeurs propres	Éléments diagonaux
$1s^2 2s^2$	-29.2349	-29.1586
$1s^2 2s^1 3s^1$	-28.7750	-28.7564
$1s^2 2s^1 4s^1$	-28.6594	-28.6553
$1s^2 2s^1 5s^1$	-28.6185	-28.6171
$1s^2 2p^2$	-28.5682	-28.5021
$1s^2 2p^1 3p^1$	-28.3529	-28.3993
$1s^2 2p^1 4p^1$	-28.3115	-28.3329
$1s^2 2p^1 5p^1$	-28.2108	-28.3048
$1s^2 3s^2$	-27.9900	-27.9934
$1s^2 3s^1 4s^1$	-27.8641	-27.8655

Tableau 6.2: Valeurs propres de la matrice d'interaction de configurations

fait passer l'énergie la plus basse du béryllium de $-29.1586 Ry$ à $-29.2349 Ry$. La valeur expérimentale est donnée par $-29.336 Ry$. Il est à noter que l'énergie relativiste est faible, environ $0.003 Ry$. Signalons que le programme que nous avons développé comprend au plus deux orbitales ouvertes. Le nombre quantique orbital maximum est f et aucun recouplage complexe n'est nécessaire.

Le tableau 6.3 présente l'amélioration, avec le raffinement du modèle, du calcul de l'énergie fondamentale du béryllium. L'écart, en pourcent, se rapporte à la valeur expérimentale.

Modèle	Valeur (<i>Ry</i>)	Écart (%)
Thomas-Fermi-Dirac	-29.097	0.814
Un potentiel par atome	-29.128	0.709
Un potentiel par orbitale	-29.158	0.606
Interaction de configurations	-29.2349	0.344
(Expérience)	-29.336	0

Tableau 6.3: L'énergie fondamentale du béryllium calculée par différents modèles.

6.3 Conclusion

Le programme que nous avons élaboré permet de calculer différents paramètres atomiques avec une précision meilleure que 1%. Il se compare bien aux meilleurs programmes que l'on trouve dans la littérature.

En incluant, dans le modèle d'interaction de configurations, les effets relativistes, les différentes interactions spin-orbite, et un nombre plus grand de configurations, la valeur de l'énergie fondamentale se rapprochera davantage de la valeur expérimentale.

Notons finalement que l'utilisation d'un potentiel par orbitale n'améliore pas substantiellement les résultats obtenus avec un potentiel par atome.

Bibliographie

M. Abramowitz, I. A. Stegun (1972), *Handbook of Mathematical Functions*, Dover publications, New-York.

M. Blume, R. E. Watson (1962), *Theory of Spin-Orbit Coupling in Atoms*, Proc. Roy. Soc., Vol. A270, pp. 127-143.

M. Born (1969), *Atomic Physics*, Dover publications, New-York.

M. S. Boumerzoug (1986), *Méthode variationnelle dans le problème quantique de trois corps*, mémoire de maîtrise, UQTR.

B. Char, K.O. Geddes (1991), *Maple V Language Reference Manual*, Springer-Verlag, Berlin.

C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë (1977), *Mécanique quantique*, t. I et II, 2e éd., Hermann, Paris.

R.D. Cowan (1981), *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, University of California Press, Berkeley and Los Angeles.

R.D. Cowan (RCN36), *Atomic Structure Package*, <http://plasma-gate.weizmann.ac.il>

L.A. Curtiss, C. Jones, G.W. Trucks, K. Raghavachari, J.A. Pople (1990), *Gaussian-1 Theory of Molecular Energies of First and Second Row Compounds*, J. Chem. Phys. Vol. 93, pp. 2537-2545.

G. W. F. Drake (1996), *Atomic, Molecular, & Optical Physics Handbook*, AIP press, New-York.

A.R. Edmonds (1957), *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton University press, Princeton, NJ.

G. Engeln-Müllges, F. Uhlig (1996), *Numerical Algorithms with Fortran*, Springer, Berlin.

R. P. Feynman, R. B. Leighton, et M. Sands (1965), *The Feynman Lectures on Physics*, vol. 3, Addison Wesley, Reading MA.

C. Froese Fischer (1977), *The Hartree-Fock Method for Atoms*, John Wiley & Sons, New-York.

C. Froese Fischer (1963), *Numerical Solution of the Hartree-Fock Equations*, Canadian Journal of Physics, vol. 41, pp. 1895-1909.

C. Froese Fischer, *Computational Atomic Structure*, <http://www.vuse.vanderbilt.edu>.

W. Heisenberg (1949), *The Physical Principles of the Quantum Theory*, Dover publications, New-York.

F. Herman, S. Skillman (1963), *Atomic Structure Calculations*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.

F.B. Hildebrand (1987), *Introduction to Numerical Methods*, Dover publications, New-York.

J.M. Hutson, S. Green (1994), *Molscat*, ver. 14, NASA.

E. Isaacson, H. B. Keller (1994), *Analysis of Numerical Methods*, Dover publications, New-York.

M.L. James, G.M. Smith, J.C. Wolford, (1985), *Applied Numerical Methods for Digital Computation*, Harper & Row, New-York.

R. Latter (1955), *Atomic Energy Levels for the Thomas-Fermi and Thomas-Fermi-Dirac Potential*, Physical review, vol. 99, pp. 510-519.

L. Marchildon (2000), *Mécanique Quantique*, DeBoeck Université, Bruxelles.

N.H. March, W.H. Young, S. Sampanthar (1967), *The Many-Body Problem in Quantum Mechanics*, Dover publications, New-York.

J.M.L. Martin et G. de Oliveira (1999), *Towards Standard Methods for Benchmark Quality ab initio Thermochemistry*, J. Chem. Phys., Vol. 111, pp. 1843-1856.

NIST Database, *Atomic Spectra Database*, National Institute on Standard and Technology, U.S. Government.

W.H. Press, B.P. Flannery (1989), *Numerical Recipes in Pascal*, Cambridge University press.

J.M. Sanz-Serna, M.P. Calvo (1994), *Numerical Hamiltonian Problems*, Chapman & Hall, London.

M.W. Schmidt (1994), *General Atomic and Molecular Electronic Structure System*, J. Comput. Chem., Vol. 14, pp. 1347-63.

J.C. Slater (1960), *Quantum Theory of Atomic Structure*, vols. 1 et 2, McGraw-Hill, New-York.

J.C. Slater (1968), *Quantum Theory of Matter*, 2e éd., McGraw-Hill, New-York.

J.J.P. Stewart (1996), *Mopac*, Frank J. Seiler Research Laboratory, United States Air Force Academy, Colorado.

H. J. Werner, P. J. Knowles (1998), *Molpro*, Institut für Theoretische Chemie, Pfaffenwaldring 55, D-0569 Stuttgart, Federal Republic of Germany.