

LES VALEURS DE L'ÉNERGIE DE LA CONFIGURATION
ÉLECTRONIQUE $3d^2 4p$

par M. T. ANTUNES (À LISBONNE)

(Février, 1943)

On a calculé la matrice des interactions électrostatique et orbite-spin de d^2p en profitant des résultats déjà obtenus pour d^8p ¹. L'équation séculaire est adaptée approximativement aux valeurs expérimentales des niveaux d'énergie de cette configuration dans Ti II. On donne simultanément les valeurs calculées et les empiriques.

Étant donné le grand nombre des niveaux énergétiques impairs qu'on rencontre dans la plupart des atomes neutres ou ionisés, nous avons cru intéressant faire le calcul de l'énergie de ces atomes, dans l'espoir d'arriver à confirmer les attributions, faites par divers auteurs, des niveaux empiriques à des termes spectrales et configurations électroniques.

Nous avons calculé, par cette raison, l'énergie de d^2p et adapté l'équation séculaire obtenue aux valeurs trouvées empiriquement dans $3d^8 4p$ de Co I¹.

Maintenant nous présentons le résultat d'un calcul semblable pour d^2p et de l'adaptation de l'équation séculaire respective aux valeurs empiriques de $3d^2 4p$ dans Ti II.

LA MATRICE DE L'ÉNERGIE

Les éléments de matrice de l'énergie d'interaction électrostatique qu'on a obtenu sont les suivants :

¹ Travail paru en 1942 dans Physical Review.

a) *Éléments diagonaux*:

$$({}^2\text{H} | \text{Q} | {}^2\text{H}) = \text{F}_0 + 4\text{F}_2 + \text{F}_4 + 2\text{F}'_0 + 4\text{F}'_2 - 6\text{G}_1 - 3\text{G}_3$$

$$({}^4\text{G} | \text{Q} | {}^4\text{G}) = \text{F}_0 - 8\text{F}_2 - 9\text{F}_4 + 2\text{F}'_0 + \text{F}'_2 - 9\text{G}_1 - 12\text{G}_3$$

$$({}^2\text{G}_a | \text{Q} | {}^2\text{G}_a) = \text{F}_0 - 8\text{F}_2 - 9\text{F}_4 + 2\text{F}'_0 + \text{F}'_2 + \frac{9}{2}\text{G}_1 + 6\text{G}_3$$

$$({}^2\text{G}_b | \text{Q} | {}^2\text{G}_b) = \text{F}_0 + 4\text{F}_2 + \text{F}_4 + 2\text{F}'_0 - 11\text{F}'_2 + \frac{3}{2}\text{G}_1 - 18\text{G}_3$$

$$({}^4\text{F} | \text{Q} | {}^4\text{F}) = \text{F}_0 - 8\text{F}_2 - 9\text{F}_4 + 2\text{F}'_0 - 3\text{F}'_2 - \text{G}_1 - 48\text{G}_3$$

$$({}^2\text{F}_a | \text{Q} | {}^2\text{F}_a) = \text{F}_0 + 4\text{F}_2 + \text{F}_4 + 2\text{F}'_0 + \frac{55}{7}\text{F}'_2 - \frac{3}{14}\text{G}_1 - \frac{372}{7}\text{G}_3$$

$$({}^2\text{F}_b | \text{Q} | {}^2\text{F}_b) = \text{F}_0 - 3\text{F}_2 + 36\text{F}_4 + 2\text{F}'_0 - \frac{6}{7}\text{F}'_2 - \frac{23}{7}\text{G}_1 - \frac{69}{7}\text{G}_3$$

$$({}^2\text{F}_c | \text{Q} | {}^2\text{F}_c) = \text{F}_0 - 8\text{F}_2 - 9\text{F}_4 + 2\text{F}'_0 - 3\text{F}'_2 + \frac{1}{2}\text{G}_1 + 24\text{G}_3$$

$$({}^4\text{D}_a | \text{Q} | {}^4\text{D}_a) = \text{F}_0 - 7\text{F}_2 - 14\text{F}_4 + 2\text{F}'_0 - \frac{7}{3}\text{F}'_2 + \frac{8}{3}\text{G}_1 - 77\text{G}_3$$

$$({}^4\text{D}_b | \text{Q} | {}^4\text{D}_b) = \text{F}_0 + 6\text{F}_2 - 79\text{F}_4 + 2\text{F}'_0 + \frac{10}{3}\text{F}'_2 - \frac{20}{3}\text{G}_1 - 40\text{G}_3$$

$$({}^2\text{D}_a | \text{Q} | {}^2\text{D}_a) = \text{F}_0 - 8\text{F}_2 - 9\text{F}_4 + 2\text{F}'_0 + \frac{12}{5}\text{F}'_2 - \frac{2}{5}\text{G}_1 + \frac{219}{5}\text{G}_3$$

$$({}^2\text{D}_b | \text{Q} | {}^2\text{D}_b) = \text{F}_0 - 3\text{F}_2 + 36\text{F}_4 + 2\text{F}'_0 + 3\text{F}'_2 - 2\text{G}_1 - \frac{57}{2}\text{G}_3$$

$$({}^2\text{D}_c | \text{Q} | {}^2\text{D}_c) = \text{F}_0 + 7\text{F}_2 - 84\text{F}_4 + 2\text{F}'_0 - \frac{7}{5}\text{F}'_2 + \frac{12}{5}\text{G}_1 + \frac{147}{10}\text{G}_3$$

$$({}^4\text{P} | \text{Q} | {}^4\text{P}) = \text{F}_0 + 7\text{F}_2 - 84\text{F}_4 + 2\text{F}'_0 + 7\text{F}'_2 - 6\text{G}_1 - 63\text{G}_3$$

$$({}^2\text{P}_a | \text{Q} | {}^2\text{P}_a) = \text{F}_0 + 7\text{F}_2 - 84\text{F}_4 + 2\text{F}'_0 + 7\text{F}'_2 + 3\text{G}_1 + \frac{63}{2}\text{G}_3$$

$$({}^2\text{P}_b | \text{Q} | {}^2\text{P}_b) = \text{F}_0 + 14\text{F}_2 + 126\text{F}_4 + 2\text{F}'_0 + 0 \cdot \text{F}'_2 - 2\text{G}_1 - 21\text{G}_3$$

$$({}^2\text{P}_c | \text{Q} | {}^2\text{P}_c) = \text{F}_0 - 3\text{F}_2 + 36\text{F}_4 + 2\text{F}'_0 - 3\text{F}'_2 + \text{G}_1 - \frac{69}{2}\text{G}_3$$

$$({}^4\text{S} | \text{Q} | {}^4\text{S}) = \text{F}_0 + 7\text{F}_2 - 84\text{F}_4 + 2\text{F}'_0 - 14\text{F}'_2 + 6\text{G}_1 - 42\text{G}_3$$

$$({}^2\text{S} | \text{Q} | {}^2\text{S}) = \text{F}_0 + 7\text{F}_2 - 84\text{F}_4 + 2\text{F}'_0 - 14\text{F}'_2 - 3\text{G}_1 + 21\text{G}_3$$

b) *Éléments non-diagonaux :*

$$({}^2G_a | Q | {}^2G_b) = -\frac{3\sqrt{15}}{2} \left\{ \begin{array}{c} G_1 - 2G_3 \end{array} \right\}$$

$$({}^2F_a | Q | {}^2F_b) = \frac{6\sqrt{3}}{7} \left\{ \begin{array}{c} 4F'_2 - G_1 - 3G_3 \end{array} \right\}$$

$$({}^2F_b | Q | {}^2F_c) = -\frac{30}{\sqrt{21}} \left\{ \begin{array}{c} G_1 - 3G_3 \end{array} \right\}$$

$$({}^2F_c | Q | {}^2F_a) = \frac{9}{2\sqrt{7}} \left\{ \begin{array}{c} G_1 + 18G_3 \end{array} \right\}$$

$$({}^4D_a | Q | {}^4D_b) = \sqrt{14} \left\{ \begin{array}{c} -F_2 + 5F_4 + \frac{7}{3}F'_2 - \frac{2}{3}G_1 - 7G_3 \end{array} \right\}$$

$$({}^2D_a | Q | {}^2D_b) = -\frac{\sqrt{30}}{5} \left\{ \begin{array}{c} G_1 + 33G_3 \end{array} \right\}$$

$$({}^2D_b | Q | {}^2D_c) = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{21}{5}} \left\{ \begin{array}{c} -2G_1 + 9G_3 \end{array} \right\}$$

$$({}^2D_c | Q | {}^2D_a) = -\frac{3\sqrt{14}}{5} \left\{ \begin{array}{c} 4F'_2 + G_1 + 3G_3 \end{array} \right\}$$

$$({}^2P_a | Q | {}^2P_b) = 3\sqrt{3} \left\{ \begin{array}{c} -G_1 + 7G_3 \end{array} \right\}$$

$$({}^2P_b | Q | {}^2P_c) = \sqrt{7} \left\{ \begin{array}{c} -4F'_2 + G_1 + 3G_3 \end{array} \right\}$$

$$({}^2P_c | Q | {}^2P_a) = -\frac{15\sqrt{21}}{2} \left\{ \begin{array}{c} G_3 \end{array} \right\}$$

La signification des paramètres qui entrent dans ces expressions est la suivante :

$$\begin{aligned} F_0 &= F_0(n2 n2); F_2 = (1/49) F_2(n2 n2); F_4 = (1/441) F_4(n2 n2); \\ F'_0 &= F'_0(n2 n'1); F'_2 = (1/25) F'_2(n2 n'1); G_1 = (1/15) G_1(n2 n'1); \\ G_3 &= (1/245) G_2(n2 n'1). \end{aligned}$$

Les symboles $F_k(nl n'l')$ et $G_k(nl n'l')$ représentent les intégraux de Slater.

Les éléments de matrice de l'énergie d'interaction magnétique orbite-spin relativement aux fonctions Ψ (SLJM) sont les suivants, groupés par valeurs de J :

$$J=5\frac{1}{2};$$

	${}^2\text{H}$	${}^4\text{G}$
${}^2\text{H}$	$\frac{1}{2}b$	a
${}^4\text{G}$		$\frac{1}{2}(3a+b)$

$$J=4\frac{1}{2};$$

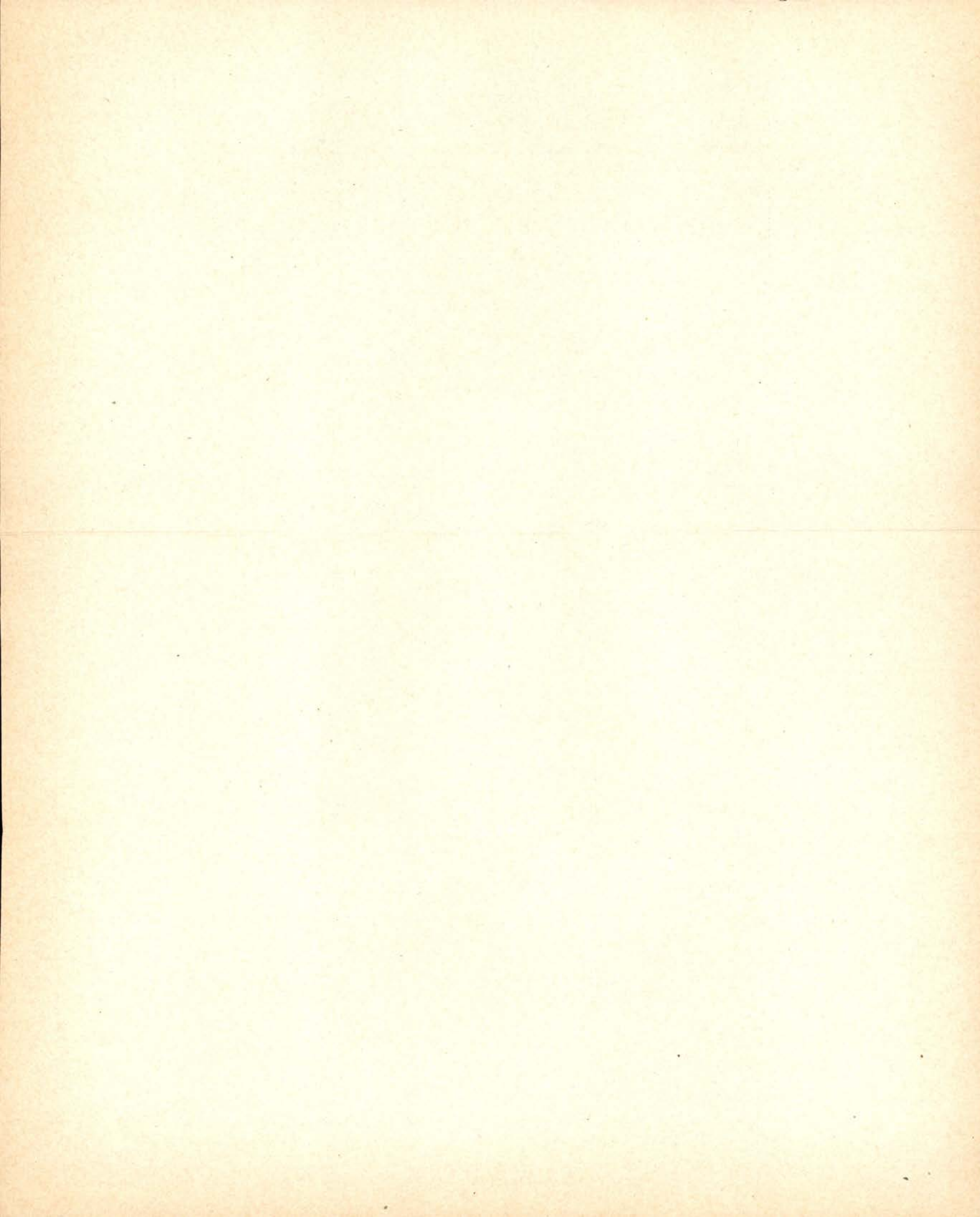
	${}^2\text{H}$	${}^4\text{G}$	${}^2\text{G}_a$	${}^2\text{G}_b$	${}^4\text{F}$
${}^2\text{H}$	$-\frac{3}{5}b$	$\frac{2}{\sqrt{15}}a$	$\sqrt{\frac{11}{15}}a$	$\frac{\sqrt{11}}{5}b$	0
${}^4\text{G}$		$\frac{1}{24}(3a+b)$	$\frac{\sqrt{11}}{12}(3a-2b)$	$-\frac{1}{4}\sqrt{\frac{11}{15}}a$	$\frac{\sqrt{11}}{8}(-a+b)$
${}^2\text{G}_a$			$a - \frac{b}{6}$	$\frac{1}{2\sqrt{15}}a$	$\frac{1}{4}(a+2b)$
${}^2\text{G}_b$				$\frac{1}{10}b$	$\frac{\sqrt{15}}{4}a$
${}^4\text{F}$					$\frac{1}{8}(11a+b)$

$J=3^{1/2};$

4G	4G	2G_a	2G_b	4F	2F_a	2F_b	2F_c	4D_a	4D_b
$-\frac{1}{2}(3a+b)$	$\frac{\sqrt{35}}{24}(3a-2b)$	$-\frac{1}{8}\sqrt{\frac{7}{3}}a$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{7}}(-a+b)$	$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{5}{7}}(a+2b)$	$\frac{1}{56}\sqrt{\frac{5}{3}}a$	$-\frac{3}{7}\sqrt{5}a$	$-\frac{1}{8}\sqrt{\frac{15}{7}}(a+2b)$	0	0
	$-\frac{5}{4}\left(a-\frac{b}{6}\right)$	$-\frac{5}{8}\frac{1}{\sqrt{15}}a$	$\frac{1}{8}(a+2b)$	$\frac{\sqrt{15}}{8}a$	$-\frac{1}{8\sqrt{21}}a$	0	$\frac{3\sqrt{5}}{8}a$	0	0
		$-\frac{1}{8}b$	0		$\frac{3}{8}\sqrt{\frac{5}{7}}a$	$-\frac{1}{\sqrt{7}}a$	$\frac{1}{8\sqrt{3}}(11a-2b)$	$-\frac{\sqrt{2}}{3}(a-b)$	$-\frac{1}{3\sqrt{7}}(a-b)$
					$-\frac{3}{8}b$	0	$\frac{3}{8}\frac{1}{\sqrt{7}}a$	$\sqrt{\frac{6}{7}}a$	$\frac{\sqrt{3}}{7}a$
						$\frac{1}{2}b$	$\frac{1}{\sqrt{21}}a$	$\frac{5}{3}\frac{1}{\sqrt{14}}a$	$\frac{29}{21}a$
							$\frac{1}{24}(22a-b)$	$\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}}(a+2b)$	$\frac{1}{9}\sqrt{\frac{3}{7}}(a+2b)$
								$\frac{1}{18}(23a-5b)$	$\frac{\sqrt{14}}{18}(a-b)$
									$\frac{1}{9}(5a+4b)$

$J=2^{1/2}$

4G	4G	4F	2F_a	2F_b	2F_c	4D_a	4D_b	2D_a	2D_b	2D_c	4P
$-\frac{5}{8}(3a+b)$	$\frac{15}{8\sqrt{35}}(-a+b)$	$-\frac{7}{72}(11a+b)$	$\frac{1}{28}a$	$-\frac{6\sqrt{3}}{7}a$	$-\frac{3}{4\sqrt{7}}(a+2b)$	0	0	0	0	0	0
			$\frac{1}{4\sqrt{7}}a$	$-\frac{2\sqrt{15}}{9\sqrt{7}}a$	$\frac{\sqrt{5}}{36}(11a-2b)$	$-\frac{16}{9\sqrt{15}}(a-b)$	$-\frac{16}{9\sqrt{210}}(a-b)$	$-\frac{2}{9}(a+2b)$	$\frac{16}{3\sqrt{30}}a$	0	0
			$\frac{1}{2}b$	0	$-\frac{1}{2\sqrt{7}}a$	$\frac{2}{\sqrt{21}}a$	$\frac{\sqrt{6}}{21}a$	$\sqrt{\frac{5}{7}}a$	0	0	0
				$-\frac{2}{3}b$	$-\frac{4}{3\sqrt{21}}a$	$\frac{5}{9\sqrt{7}}a$	$\frac{29\sqrt{2}}{63}a$	$-\frac{2}{3\sqrt{105}}a$	$-\frac{1}{3}\sqrt{\frac{7}{5}}b$	$-\frac{7}{\sqrt{30}}a$	0
					$-\frac{1}{18}(22a-b)$	$\frac{2}{9\sqrt{3}}(a+2b)$	$\frac{2}{9\sqrt{42}}(a+2b)$	$-\frac{\sqrt{5}}{9}(2a+b)$	$-\frac{8}{3\sqrt{6}}a$	0	0
						$-\frac{1}{108}(23a-5b)$	$-\frac{V^{14}}{108}(a-b)$	$\frac{14}{9\sqrt{15}}(2a+b)$	$\frac{7}{18\sqrt{2}}a$	$\frac{V^7}{6\sqrt{30}}(a-2b)$	$\frac{V^7}{12\sqrt{5}}(a-b)$
							$-\frac{1}{54}(5a+4b)$	$\frac{2}{9}\sqrt{\frac{7}{30}}(2a+b)$	$\frac{5\sqrt{7}}{18}a$	$-\frac{7}{6\sqrt{15}}(a-2b)$	$-\frac{7}{6\sqrt{10}}(a-b)$
							$\frac{1}{9}(8a+b)$	$\frac{4}{3\sqrt{30}}a$	$-\frac{4}{3\sqrt{30}}a$	0	0
								$\frac{1}{6}b$	$\frac{7}{2\sqrt{105}}a$	$\frac{1}{6}(2a-b)$	$-\frac{3\sqrt{7}}{2\sqrt{10}}a$
									$\frac{1}{2\sqrt{6}}(a+2b)$	$-\frac{1}{4}(a+b)$	



$J = 1/2$

	4D_a	4D_b	4P	2P_a	2P_b	2P_c	2S
4D_a	$-\frac{1}{12}(23a-5b)$	$\frac{\sqrt{14}}{12}(a-b)$	$\frac{1}{12\sqrt{3}}(a-b)$	$\frac{1}{6\sqrt{6}}(a+2b)$	$\frac{\sqrt{2}}{3}a$	$\frac{5\sqrt{14}}{12}a$	0
4D_b		$-\frac{1}{6}(5a+4b)$	$-\frac{7}{6\sqrt{42}}(a-b)$	$-\frac{\sqrt{21}}{18}(a+2b)$	$-\frac{2\sqrt{7}}{3}a$	$\frac{1}{6}a$	0
4P			$-\frac{5}{12}(a+b)$	$\frac{1}{6\sqrt{2}}(a-2b)$	$-\frac{2}{\sqrt{6}}a$	$\frac{7}{2\sqrt{42}}a$	$\frac{1}{3}(a+2b)$
2P_a				$-\frac{1}{6}(2a-b)$	$-\frac{2}{\sqrt{3}}a$	$\frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{3}}a$	$\frac{1}{3\sqrt{2}}(2a+b)$
2P_b					$-b$	0	$\frac{10}{3\sqrt{6}}a$
2P_c						$\frac{1}{2}b$	$\frac{\sqrt{21}}{3\sqrt{2}}a$
2S							0

Dans ces expressions a et b représentent les valeurs de l'intégral $\zeta_{nl} = \int_0^{\infty} \mathfrak{R}^2(nl) \zeta(r) dr$, $\zeta(r) = (1/(2m^2 c^2))(1/r)(\partial V(r)/\partial r)$, respectivement pour $l=2$ (électron d) et $l=1$ (électron p).

Les éléments de matrice de l'énergie d'interaction orbite-spin présentent la circonstance remarquable d'être de la forme $-ca + c'b$, $ca + c'b$ étant l'élément correspondant dans $d^s p$.

Le calcul a été fait en utilisant des fonctions d'ordre zero avec les mêmes Σm_l et Σm_s et la même ordre conventionnelle des fonctions utilisées dans le calcul précédent de $d^s p$, les deux types de fonctions ayant précisément les mêmes éléments de matrice de l'énergie d'interaction orbite-spin.

LES VALEURS DE L'ÉNERGIE

Chaque élément de la matrice complète de l'énergie est la somme des éléments correspondants de l'interaction électrostatique et de l'interaction orbite-spin (en négligeant l'interaction entre configurations).

L'équation séculaire a été traitée de la manière approximative suivante: On a négligé les éléments qui dépendent exclusivement de l'énergie d'interaction orbite-spin; de cette sorte l'équation s'est fractionnée dans un certain nombre d'équations dont la plupart est linéaire. On a appliqué la méthode des moindres carrés au système constitué par les équations linéaires et par la somme des racines de chacune des équations du deuxième degré, les termes indépendants étant les valeurs empiriques respectives; on n'a pas ajouté à ce système la somme des racines de chacune des équations du troisième degré.

On a obtenu les valeurs suivantes des paramètres :

F_2	1079,407
F_4	85,34666
F_2'	311,6613
G_1	349,5577
G_3	9,861646
a	130,8642
b	214,5534.

Ces valeurs des paramètres ont été substituées dans le système d'équations dérivées de l'équation séculaire et l'on a cherché les valeurs de l'énergie qui satisfont à ce système. On a rencontré ainsi la solution qu'on présente immédiatement, chaque valeur calculée de l'énergie étant accompagnée de la valeur empirique correspondante :

Énergie dans la configuration électronique $3d^2 4p$ de Ti II
Valeurs calculées et valeurs empiriques

Termes	J	Valeurs empiriques cm ⁻¹	Valeurs calculées cm ⁻¹	Termes	J	Valeurs empiriques cm ⁻¹	Valeurs calculées cm ⁻¹
² H	5 1/2	45909	45909	⁴ D _b	3 1/2	40798	40546
	4 1/2	45674	45673		2 1/2	40582	40396
⁴ G	5 1/2	30241	30227		1 1/2	40426	40254
	4 1/2	29968	29949	1/2	40330	40168	
	3 1/2	29734	29721	² D _a	2 1/2	32026	32591
	2 1/2	29544	29544		1 1/2	31757	32293
² G _a	4 1/2	34748	34519	² D _b	2 1/2	39477	41514
	3 1/2	34543	34297		1 1/2	39233	41353
² G _b	4 1/2	43781	44019	² D _c	2 1/2	44902	45228
	3 1/2	43741	43979		1 1/2	44915	45277
⁴ F	4 1/2	31301	31325	⁴ P	2 1/2	42209	42216
	3 1/2	31114	31118		1 1/2	42069	42072
	2 1/2	30959	30957		1/2	41997	41985
	1 1/2	30837	30843	² P _a	1 1/2	39603	40886
² F _a	3 1/2	31491	31889		1/2	39675	41153
	2 1/2	31207	31608	² P _b	1 1/2	45549	46176
² F _b	3 1/2	40075	41053		1/2	45473	45953
	2 1/2	39927	40839	² P _c	1 1/2	—	67630
² F _c	3 1/2	47467	48684		1/2	—	67413
	2 1/2	47625	48855	⁴ S	1 1/2	40027	39986
⁴ D _a	3 1/2	32767	32982		² S	1/2	37431
	2 1/2	32698	32860				
	1 1/2	32603	32773				
	1/2	32532	32720				

Le résultat précédent surpasse les expectatives habituelles dans les calculs de cette nature. Il suffit évidemment pour confirmer les attributions faites par Russell¹ des valeurs empiriques de l'énergie de Ti II aux termes de $3d^2 4p$.

CENTRO DE ESTUDOS DE FÍSICA DO I. A. C.
FACULDADE DE CIÊNCIAS DE LISBOA

¹ Astrophys. Jour., 66, 1, 1927.

