

Evaluation des facteurs de diffusion bicentriques par la méthode de la fonction zeta

C. R. GUERILLOT, J. P. GANACHAUD et R. LISSILLOUR

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

Reçu le 21 Juillet, 1967

The expansion of a two-center charge distribution about one center is utilized to calculate diffusion factors. The analytical expressions for the various integrals employed are given, both for the single case and averaged over a basis of Slater functions having a principal quantum number ≤ 2 . The different methods of calculation used are summarized in an appendix.

Le développement sur un centre unique de distributions de charge bicentriques est utilisé dans l'évaluation des facteurs de diffusion. On donne les expressions analytiques des diverses intégrales, valeurs «ponctuelles» et valeurs moyennes sur une base de fonctions de Slater de nombre quantique principal $n \leq 2$. Les différentes techniques de calcul employées sont développées en appendice.

Die Entwicklung einer Zweizentrenladungsverteilung um ein Zentrum wird benützt, um Diffusionsfaktoren zu berechnen. Die analytischen Ausdrücke für die verschiedenen Integrale werden angegeben, und zwar einfache wie über eine Basis von Slaterfunktionen mit Hauptquantenzahl ≤ 2 gemittelte Werte. Die benutzten Rechenverfahren sind im Appendix zusammengestellt.

I. Introduction

Le problème de la diffusion des photons par un système matériel a déjà fait l'objet de nombreuses études [5, 6, 9, 12, 13]. D'un point de vue purement formel, il est possible de définir les différents objectifs dont la solution rigoureuse suppose l'acquisition :

1. le calcul d'une fonction d'onde correcte, tant au point de vue électronique qu'en ce qui concerne les noyaux, pour les différents types de systèmes individuels (μ -systèmes) mis en cause ;
2. une formulation précise du problème de l'interaction du champ électromagnétique et d'un μ -système isolé ;
3. une bonne formulation du passage statistique, de la diffusion par un μ -système isolé à la diffusion par un système matériel macroscopique (M-système).

En fait, une démarche totalement rigoureuse n'est pas réalisable à l'heure actuelle dans son ensemble, mais il est raisonnable de penser que les approximations semi-classiques développées en particulier par WALLER et HARTREE [13] permettent de calculer les termes prépondérants des facteurs de diffusion. Cette hypothèse semble, au premier ordre du moins, vérifiée expérimentalement. De plus, il est raisonnable d'espérer que les méthodes qui permettront d'acquérir les objectifs ci-dessus feront appel à un formalisme tel que les expressions que nous envisageons d'étudier restent utilisables. Notre objet sera donc, en nous plaçant

dans le cadre de la théorie de WALLER et HARTREE de calculer les intégrales nécessaires à son application dans un formalisme LCAO-MO.

II. Cadre général

Dans ce formalisme, les intensités totale et cohérente de diffraction par un μ -système à N électrons, dans un état initial $|\psi_J\rangle$, s'exprimeront par

$$\begin{aligned} I_{\text{tot.}} &= I \langle \psi_J | \left| \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k}\vec{s}} \cdot \vec{e}_j \right|^2 | \psi_J \rangle \\ I_{\text{coh.}} &= I \left| \langle \psi_J | \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k}\vec{s}} \cdot \vec{e}_j | \psi_J \rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (1)$$

avec \vec{s} vecteur unitaire de diffusion $k = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$, λ longueur d'onde du rayonnement incident, 2θ angle de diffusion I intensité de diffusion pour un électron selon la formule de THOMSON.

Ces expressions, valables sous certaines conditions relatives à l'énergie du rayonnement utilisé, ne sont applicables qu'en dehors des fréquences de résonance. La contribution à ces intensités du rayonnement réémis par les noyaux est de plus négligée.

De façon générale, selon la nature du M -système, l'étude des interactions entre μ -systèmes constituera une étape déterminante dans l'évaluation des intensités diffractées par un système matériel. Toutefois, il est possible de formuler sans trop de difficultés des conclusions relatives aux deux circonstances importantes suivantes:

1. Un μ -système isolé possède une orientation déterminée par rapport au vecteur \vec{s} de diffusion.

2. Le M -système est un gaz dont les éléments constituants peuvent être supposés sans interaction. Les μ -systèmes peuvent ainsi prendre une orientation quelconque par rapport au vecteur \vec{s} . On rendra compte de cette éventualité en substituant aux résultats précédents la valeur moyenne des intensités par rapport à l'orientation du vecteur de diffusion dans un référentiel lié au μ -système.

Si nous convenons de représenter l'état $|\psi_J\rangle$ du système électronique par

$$|\psi_J\rangle = c_J^K |\gamma_K\rangle \quad (2)$$

où les $|\gamma_K\rangle$ sont des déterminants de Slater construits sur les spin-orbitales $K\lambda_\alpha$ en général non orthogonales.

$$|K\lambda_\alpha\rangle = |\alpha, K\rangle = c_{\alpha,K}^{r,i} v_{\alpha,K} |r, i\rangle \quad (3)$$

$|r, i\rangle$ $i^{\text{ème}}$ orbitale de Slater relative au centre r , $v_{\alpha,K}$ fonction de spin, nous sommes conduits à exprimer les intensités par les développements

$$\begin{aligned} I_{\text{coh.}} &= I \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\alpha'} \sum_{\beta'} (-1)^{\alpha+\beta+\alpha'+\beta'} \Delta_{\beta}^{\alpha} \Delta_{\beta'}^{\alpha'} c_{\alpha,K}^{r,i} c_{\alpha',K}^{s,j} c_{\beta,K}^{t,k} c_{\beta',K'}^{u,l} c_{\beta',K'}^{u,l} \\ &\times [(v_{\beta,K'})^* (v_{\alpha,K})] [(v_{\alpha',K})^* (v_{\beta',K'})] \langle r, i | w | t, k \rangle^* \langle s, j | w | u, l \rangle \end{aligned} \quad (4)$$

ainsi que

$$I_{\text{tot.}} = I [N + 2 \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\alpha' > \beta} \sum_{\beta' > \beta} (-1)^{\alpha+\alpha'+\beta+\beta'} \Delta_{\beta\beta'}^{\alpha\alpha'} c_{\alpha,K}^{r,i} c_{\alpha',K'}^{s,j} c_{\beta,K}^{t,k} c_{\beta',K'}^{u,l}]$$

$$c_{\beta', K'}^{u, l} \{ \langle r, i | w^* | s, j \rangle \langle t, k | w | u, l \rangle [(v_{\alpha, K})^* (v_{\alpha', K'})] [(v_{\beta, K})^* (v_{\beta', K'})] - \langle r, i | w^* | u, l \rangle \langle t, k | w | s, j \rangle [(v_{\alpha, K})^* (v_{\beta', K'})] [(v_{\beta, K})^* (v_{\alpha', K'})] \} \quad (5)$$

avec

$$w = \sum_{j=1}^N w_j = \sum_{j=1}^N e^{i k \vec{s} \cdot \vec{e}_j}$$

Δ_{β}^{α} et $\Delta_{\beta\beta'}^{\alpha\alpha'}$ sont les mineurs et sous-mineurs extraits du déterminant $\Delta = \langle \gamma_K | \gamma_{K'} \rangle$, $|r, i\rangle$ est choisie sous forme réelle.

III. Expression générale de l'intégrale $\langle r, i | w | v, j \rangle$

La base de fonctions choisie sera celle des orbitales de Slater prises sous forme réelle et centrées sur les différents noyaux.

L'opérateur de diffusion peut être développé selon

$$e^{i k \vec{s} \cdot \vec{e}} = \sum_{\nu=0}^{\infty} (i)^{\nu} (2\nu + 1) P_{\nu}(\cos \theta_{1s}) \sqrt{\frac{\pi}{2aQ}} J_{\nu+1/2}(aQ) \quad (6)$$

avec $a = |ks|$; θ_{1s} angle du vecteur \vec{s} de diffusion avec le rayon vecteur de l'électron (Fig. 1). $J_{\nu+1/2}(aQ)$ fonction de Bessel d'indice demi-entier.

Lors de l'évaluation d'une intégrale bicentrique, il est possible à travers le formalisme de la fonction Zêta [1, 2] de se ramener à des fonctions centrées sur une seule origine.

L'expression générale de l'intégrale considérée

$$\langle r, i | w | v, j \rangle = \langle r, (n_i, l_i, m_i) | w | v, (n_j, l_j, m_j) \rangle$$

devient

$$\begin{aligned} \langle r, i | w | v, j \rangle &= N(r, i; v, j) \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\nu}^{\nu} \sum_{\lambda=-\nu}^{\nu} \sqrt{\frac{\pi}{2aR}} (i)^{\nu} (2\nu + 1) (2p + 1) \\ &\frac{(-1)^{\lambda+m_j} (l_j + m_j)! (v - |\mu|)!}{(\lambda + m_j)! (l_j - \lambda)! (\nu + |\mu|)!} P_{\nu}^{\mu}(\cos \theta_s) e^{-i\mu\varphi_s} R^{l_j-\lambda} \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} e^{-Z_r \cdot \mathbf{e}} \\ &J_{\nu+1/2}(aQ_r) \zeta_{n_j-l_j, p}(Z_v, Q_r; R) \varrho_r^{n_i+\lambda} dQ_r P_p(\cos \theta_r) P_{l_i}^{m_i}(\cos \theta_r) P_{\lambda}^{m_j}(\cos \theta_r) \\ &P_{\nu}^{\mu}(\cos \theta_r) \sin \theta_r d\theta_r \left\{ \begin{array}{cc} 1 & 1 \\ \cos m_i \varphi & \cos m_j \varphi \\ \sin m_i \varphi & \sin m_j \varphi \end{array} \right\} e^{i\mu\varphi} d\varphi \quad (7) \end{aligned}$$

où θ_s et φ_s repèrent le vecteur \vec{s} dans le référentiel choisi; m_i et m_j sont compris en valeur absolue. $N(r, i; v, j)$ représente le facteur de normalisation.

IV.

A) Intégrales monocentriques

Dans le cas simple des intégrales monocentriques, l'expression (7) se réduit à

$$\begin{aligned} \langle r, i | w | r, j \rangle &= N(r, i; r, j) \sum_{\nu=0}^{\infty} (i)^{\nu} (2\nu + 1) \sum_{\mu=-\nu}^{+\nu} P_{\nu}^{\mu}(\cos \theta_r) e^{-i\mu\varphi_s} \frac{(v - |\mu|)!}{(\nu + |\mu|)!} \\ &\int_0^{\infty} e^{-Z^* \cdot \mathbf{e}} \varrho^{n_i+n_j} J_{\nu+1/2}(aQ) \sqrt{\frac{\pi}{2aQ}} dQ \int_{-1}^{+1} P_{l_i}^{m_i}(x) P_{\lambda}^{m_j}(x) P_{\nu}^{\mu}(x) dx \end{aligned}$$

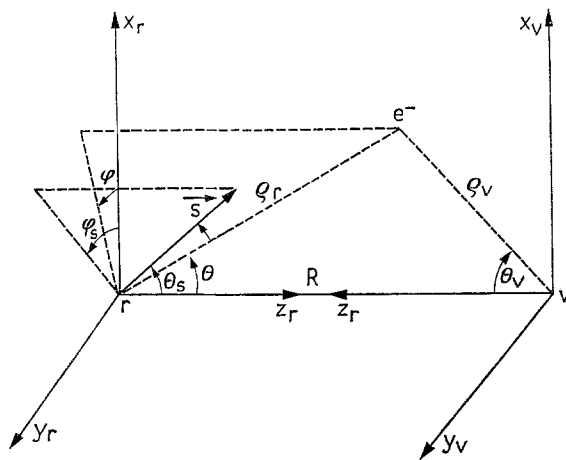


Fig. 1. Système de coordonnées

$$\int_0^{2\pi} \begin{Bmatrix} 1 & 1 \\ \cos m_i \varphi & \cos m_j \varphi \\ \sin m_i \varphi & \sin m_j \varphi \end{Bmatrix} e^{i u \varphi} d\varphi \quad (8)$$

avec $Z^* = Z_i + Z_j$.

Les résultats relatifs aux orbitales de nombre quantique principal $n \leq 2$ sont résumées dans le Tab. 1, où l'on a noté [9]

$$C(n, m) = \int_0^\infty e^{-Z^* \rho} \rho^n c_{m-1/2}(a\rho) d\rho$$

$$c_{m-1/2}(a\rho) = \frac{\pi a \rho}{2} J_{m-1/2}(a\rho). \quad (9)$$

B) Intégrales bicentriques

De la même façon les résultats relatifs aux intégrales bicentriques sont résumés dans le Tab. 2 en notant

$$A(k, l, m, n) = \int_0^\infty e^{-Z^* \rho} \rho^l J_{m+1/2}(a\rho) \zeta_{k,n}(1, Z_v \rho; Z_v R) d\rho$$

dont le calcul est explicité en appendice.

V. Elements de matrice $\langle \mathbf{r}, \mathbf{i}; \mathbf{v}, \mathbf{j} | \mathbf{w}_1^* \mathbf{w}_2 | \mathbf{t}, \mathbf{k}; \mathbf{u}, \mathbf{l} \rangle$ et leurs valeurs moyennes

Les intégrales mono et bicentriques précédemment évaluées suffisent à donner la valeur du facteur de diffusion relatif à une position déterminée du vecteur \vec{s} de diffusion dans le référentiel lié à la molécule. Le facteur de diffusion s'exprimera comme une combinaison linéaire de produits des intégrales précédentes. Il conviendra cependant d'introduire dans les calculs un facteur de phase en $e^{i \vec{k} \cdot \vec{s} \cdot \vec{R}}$ lorsque les centres de développement des fonctions monoélectroniques seront distincts.

Tableau 1. *Intégrales monocentriques*

[toutes ces expressions doivent être multipliées par $= \sqrt{\frac{\pi}{2a}} \cdot N(r, i; r, j)$]

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\langle 1s w 1s \rangle = 2 \cdot C(1,1)$ | $\langle 2s w \frac{2p\pi}{2p\pi} \rangle = 2i P_1^1(\cos \theta_s) \frac{\cos \varphi_s}{\sin \varphi_s} C(3,2)$ |
| $\langle 1s w 2s \rangle = 2 \cdot C(2,1)$ | $\langle 2p\sigma w 2p\sigma \rangle = \frac{2}{3} C(3,1) - \frac{4}{3} P_2(\cos \theta_s) C(3,3)$ |
| $\langle 1s w 2p\sigma \rangle = 2i P_1(\cos \theta_s) C(2,2)$ | $\langle 2p\sigma w \frac{2p\pi}{2p\pi} \rangle = -\frac{2}{3} P_2^1(\cos \theta_s) \frac{\cos \varphi_s}{\sin \varphi_s} C(3,3)$ |
| $\langle 1s w \frac{2p\pi}{2p\pi} \rangle = 2i P_1^1(\cos \theta_s) \frac{\cos \varphi_s}{\sin \varphi_s} C(2,2)$ | $\langle 2p\pi w 2p\pi \rangle = -\frac{1}{3} P_2^2(\cos \theta_s) \sin 2\varphi_s C(3,3)$ |
| $\langle 2s w 2s \rangle = 2 C(3,1)$ | $\langle \frac{2p\pi}{2p\pi} w \frac{2p\pi}{2p\pi} \rangle = \frac{2}{3} C(3,1) + \frac{2}{3} P_2(\cos \theta_s) C(3,3)$ |
| $\langle 2s w 2p\sigma \rangle = 2i P_1(\cos \theta_s) C(3,2)$ | $\pm \frac{1}{3} P_2^2(\cos \theta_s) \cos 2\varphi_s C(3,3)$ |

De plus, lorsque les systèmes diffusants peuvent être supposés orientés au hasard, il devient important de considérer la valeur moyenne des quantités plus haut, par rapport à la position du vecteur \vec{s} , c'est à dire de calculer des expressions de la forme:

$$\bar{I} = \overline{\langle r, i; v, j | w_1^* w_2 | t, k; u, l \rangle} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin \theta_s d\theta_s \int_0^{2\pi} d\varphi_s$$

$$\langle r, i | w_1^* | v, j \rangle \langle t, k | w_2 | u, l \rangle. \tag{10}$$

L'examen des résultats précédents (Tab. 1 et 2) montre que, quelle que soit l'intégrale retenue, elle apparaîtra comme une somme, finie ou infinie de termes,

1

comprenant chacun une partie angulaire de la forme $\frac{P_\nu^\mu(\cos \theta_s) \cos \mu\varphi_s}{\sin \mu\varphi_s}$ associée à

un coefficient purement numérique. Nous pouvons représenter ce dernier par le symbole $T_j(r, v, \nu, \mu)$, j étant relatif à une intégrale particulière.

Du fait des relations d'orthogonalité entre polynômes de LEGENDRE, nous n'aurons à considérer dans l'évaluation des valeurs moyennes, que les expressions

Tableau 2. *Intégrales bicentriques*

[toutes ces expressions doivent être multipliées par $\frac{2\pi}{Z_\nu} \sqrt{\frac{2\pi}{aR}} N(r, i; v, j)$]

| |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\langle r, 1s w v, 1s \rangle = \sum_{\nu=0}^\infty i^\nu (2\nu + 1) P_\nu(\cos \theta_s) A(1,1, \nu, \nu)$ |
| $\frac{1}{Z} \sum_\nu i^\nu \langle r, 1s w v, 2s \rangle = (2\nu + 1) P_\nu(\cos \theta_s) A(2,1, \nu, \nu)$ |
| $\langle r, 2s w v, 2s \rangle = \frac{1}{Z_\nu} \sum_\nu i^\nu (2\nu + 1) P_\nu(\cos \theta_s) A(2,2, \nu, \nu)$ |
| $\langle r, 2s w v, 1s \rangle = \sum_a i^\nu (2\nu + 1) P_\nu(\cos \theta_s) A(1,2, \nu, \nu)$ |
| $\langle r, 1s w v, 2p\sigma \rangle = \sum_\nu i^\nu P_\nu(\cos \theta_s) [R(2\nu + 1) A(1,1, \nu, \nu) - (\nu + 1) A(1,2, \nu, \nu + 1) - \nu A(1,2, \nu, \nu - 1)]$ |

Tableau 2 (Continuation)

$$\begin{aligned} \langle r, 1s \mid w \mid v, \frac{2p\pi}{2p\bar{\pi}} \rangle &= \sum_{\nu} i^{\nu} P_{\nu}^1(\cos \theta_s) \frac{\cos \varphi_s}{\sin \varphi_s} [A(1,2, \nu, \nu - 1) - A(1,2, \nu, \nu + 1)] \\ \langle r, 2s \mid w \mid v, 2p\sigma \rangle &= \sum_{\nu} i^{\nu} P_{\nu}(\cos \theta_s) [R(2\nu + 1) A(1,2, \nu, \nu) - (\nu + 1) A(1,3, \nu, \nu + 1) - \nu A(1,3, \nu, \nu - 1)] \\ \langle r, 2s \mid w \mid v, \frac{2p\pi}{2p\bar{\pi}} \rangle &= \sum_{\nu} i^{\nu} P_{\nu}^1(\cos \theta_s) \frac{\cos \varphi_s}{\sin \varphi_s} [A(1,3, \nu, \nu - 1) - A(1,3, \nu, \nu + 1)] \\ \langle r, 2p\sigma \mid w \mid v, 1s \rangle &= \sum_{\nu} i^{\nu} P_{\nu}(\cos \theta_s) [(\nu + 1) A(1,2, \nu, \nu + 1) + \nu A(1,2, \nu, \nu - 1)] \\ \langle r, 2p\sigma \mid w \mid v, 2s \rangle &= \sum_{\nu} (Z_{\nu})^{-1} \sum i^{\nu} P_{\nu}(\cos \theta_s) [(\nu + 1) A(2,2, \nu, \nu + 1) + \nu A(2,2, \nu, \nu - 1)] \\ \langle r, 2p\sigma \mid w \mid v, 2p\sigma \rangle &= \sum_{\nu} i^{\nu} P_{\nu}(\cos \theta_s) \left\{ R[(\nu + 1) A(1,2, \nu, \nu + 1) + \nu A(1,2, \nu, \nu - 1)] - \frac{(\nu + 1)^2}{2\nu + 3} + \frac{\nu^2}{2\nu - 1} A(1,3, \nu, \nu) + \frac{(\nu + 1)(\nu + 2)}{2\nu + 3} A(1,3, \nu, \nu + 2) + \frac{\nu(\nu - 1)}{2\nu - 1} A(1,3, \nu, \nu - 2) \right\} \\ \langle r, 2p\sigma \mid w \mid v, \frac{2p\pi}{2p\bar{\pi}} \rangle &= \sum_{\nu} i^{\nu} P_{\nu}^1(\cos \theta_s) \frac{\cos \varphi_s}{\sin \varphi_s} \left[\frac{2\nu + 1}{(2\nu - 1)(2\nu + 3)} A(1,3, \nu, \nu) + \frac{\nu - 1}{2\nu - 1} A(1,3, \nu, \nu - 2) - \frac{\nu + 2}{2\nu + 3} A(1,3, \nu, \nu + 2) \right] \\ \langle r, \frac{2p\pi}{2p\bar{\pi}} \mid w \mid v, 1s \rangle &= \sum_{\nu} i^{\nu} P_{\nu}^1(\cos \theta_s) \frac{\cos \varphi_s}{\sin \varphi_s} [A(1,2, \nu, \nu - 1) - A(1,2, \nu, \nu + 1)] \\ \langle r, \frac{2p\pi}{2p\bar{\pi}} \mid w \mid v, 2s \rangle &= (Z_{\nu})^{-1} \sum_{\nu} i^{\nu} P_{\nu}^1(\cos \theta_s) \frac{\cos \varphi_s}{\sin \varphi_s} [A(2,2, \nu, \nu - 1) - A(2,2, \nu, \nu + 1)] \\ \langle r, \frac{2p\pi}{2p\bar{\pi}} \mid w \mid v, 2p \rangle &= \sum_{\nu} i^{\nu} P_{\nu}(\cos \theta_s) \frac{\cos \varphi_s}{\sin \varphi_s} \left\{ R[A(1,2, \nu, \nu - 1) - A(1,2, \nu, \nu + 1)] - \frac{2\nu + 1}{(2\nu + 3)(2\nu - 1)} A(1,3, \nu, \nu) - \frac{\nu - 1}{2\nu - 1} A(1,3, \nu, \nu - 2) + \frac{\nu + 2}{2\nu + 3} A(1,3, \nu, \nu + 2) \right\} \\ \langle r, \frac{2p\pi}{2p\bar{\pi}} \mid w \mid v, \frac{2p\pi}{2p\bar{\pi}} \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{\nu} i^{\nu} P_{\nu}(\cos \theta_s) \left[2 \frac{(2\nu + 1)(\nu^2 + \nu - 1)}{(2\nu - 1)(2\nu + 3)} A(1,3, \nu, \nu - 2) - \frac{\nu(\nu - 1)}{2\nu - 1} A(1,3, \nu, \nu - 2) - \frac{(\nu + 1)(\nu + 2)}{2\nu + 3} A(1,3, \nu, \nu + 2) \right] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\nu} i^{\nu} P_{\nu}^2(\cos \theta_s) \cos^2 \varphi_s \left[2 \frac{2\nu + 1}{(2\nu - 1)(2\nu + 3)} A(1,3, \nu, \nu) - \frac{1}{2\nu - 1} A(1,3, \nu, \nu - 2) - \frac{1}{2\nu + 3} A(1,3, \nu, \nu + 2) \right] \\ \langle r, \frac{2p\pi}{2p\bar{\pi}} \mid w \mid v, \frac{2p\pi}{2p\bar{\pi}} \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{\nu} i^{\nu} P_{\nu}^2(\cos \theta_s) \sin^2 \varphi_s \left[2 \frac{2\nu + 1}{(2\nu - 1)(2\nu + 3)} A(1,3, \nu, \nu) - \frac{1}{2\nu - 1} A(1,3, \nu, \nu - 2) - \frac{1}{2\nu + 3} A(1,3, \nu, \nu + 2) \right] \end{aligned}$$

Tableau 3. $j_n = \frac{\pi}{2} \frac{J_{n+1/2}(aR)}{aR}$

| Centre r | P_0 | P_1 | P_2 | P_1^1 | P_2^1 | P_2^2 |
|------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Centre t | j_0 | j_1 | j_2 | | | |
| P_0 | $\cdot T_j^*(r, r, 0, 0)$ $\cdot T_{j'}(t, t, 0, 0)$ | $\cdot T_j^*(r, r, 1, 0)$ $\cdot T_{j'}(t, t, 0, 0)$ | $\cdot T_j^*(r, r, 2, 0)$ $\cdot T_{j'}(t, t, 0, 0)$ | | | |
| P_1 | $-j_1$ $\cdot T_j^*(t, r, 0, 0)$ $\cdot T_{j'}(t, t, 1, 0)$ | $(\frac{1}{3}j_0 - \frac{2}{3}j_2)$ $\cdot T_j^*(r, r, 1, 0)$ $\cdot T_{j'}(t, t, 1, 0)$ | $(\frac{2}{6}j_1 - \frac{2}{3}j_3)$ $\cdot T_j^*(r, r, 2, 0)$ $\cdot T_{j'}(t, t, 1, 0)$ | | | |
| P_2 | j_2 $\cdot T_j^*(r, r, 0, 0)$ $\cdot T_{j'}(t, t, 2, 0)$ | $(-\frac{2}{5}j_1 + \frac{3}{5}j_3)$ $\cdot T_j^*(r, r, 1, 0)$ $\cdot T_{j'}(t, t, 2, 0)$ | $(\frac{1}{5}j_0 - \frac{2}{7}j_2 + \frac{18}{35}j_4)$ $\cdot T_j^*(r, r, 2, 0)$ $\cdot T_{j'}(t, t, 2, 0)$ | | | |
| P_1^1 | | | | $(\frac{1}{3}j_0 + \frac{1}{3}j_2)$ $\cdot T_j^*(r, r, 1, 1)$ $\cdot T_{j'}(t, t, 1, 1)$ | $(\frac{2}{6}j_1 + \frac{2}{3}j_3)$ $\cdot T_j^*(r, r, 2, 1)$ $\cdot T_{j'}(t, t, 1, 1)$ | |
| P_2^1 | | | | $(-\frac{2}{5}j_1 - \frac{2}{5}j_3)$ $\cdot T_j^*(r, r, 1, 1)$ $\cdot T_{j'}(t, t, 2, 1)$ | $(\frac{2}{6}j_1 - \frac{2}{7}j_2 - \frac{36}{35}j_4)$ $\cdot T_j^*(r, r, 2, 1)$ $\cdot T_{j'}(t, t, 2, 1)$ | |
| P_2^2 | | | | | | $(\frac{12}{5}j_0 + \frac{24}{7}j_2 + \frac{36}{35}j_4)$ $\cdot T_j^*(r, r, 2, 2)$ $\cdot T_{j'}(t, t, 2, 2)$ |

quadratiques des termes précités associés à une valeur de μ particulière. Les résultats définitifs s'en déduisent alors aisément par simple sommation.

Ces valeurs moyennes peuvent être classées en différentes catégories selon les centres intéressés dans leur évaluation.

a) $r = v = t = l$.

$$\bar{I} = \frac{1}{4\pi} \frac{2}{2v+1} \frac{(v+\mu)!}{(v-\mu)!} \pi(1 + \delta_{\mu,0}) T_j^*(r, r, v, \mu) T_{j'}(r, r, v', \mu') \delta_{v,v'} \delta_{\mu,\mu'} . \quad (11)$$

b) $r = v = t$.

$$\bar{I} = \frac{1}{4\pi} \frac{2}{2v+1} \frac{(v+\mu)!}{(v-\mu)!} \pi(1 + \delta_{\mu,0}) T_j^*(r, l, v, \mu) T_{j'}(r, r, v', \mu') \delta_{v,v'} \delta_{\mu,\mu'} . \quad (12)$$

c) $r = v \quad t = l$.

L'introduction du facteur de phase en $e^{-iks \cdot \vec{R}}$ devient alors nécessaire, les centres de développement des intégrales monoélectroniques étant différents.

$$\bar{I} = \frac{1}{4\pi} \sum_{n=|v-v'|}^{v+v'} (-1)^n (2n+1) j_n(aR) \int_0^\pi P_n(\cos \theta_s) P_v^\mu(\cos \theta_s) P_{v'}^{\mu'}(\cos \theta_s) \sin \theta_s d\theta_s$$

$$\pi(1 + \delta_{\mu,0}) \delta_{\mu,\mu'} T_j^*(r, r, v, \mu) T_{j'}(t, t, v', \mu) \quad (13)$$

avec $v' + v + n$ pair.

Les résultats relatifs aux divers polynômes de LEGENDRE sont donnés dans le Tab. 3.

Tableau 4

| P_1^n | Terme associé à une valeur de v |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| P_0 | $j_\nu T_j^*(t, v, \nu, 0) T_{j'}(v, v, 0, 0)$ |
| P_1 | $j_{\nu-1} \frac{\nu}{(2\nu+1)} - j_{\nu+1} \frac{\nu+1}{(2\nu+1)} T_j^*(t, v, \nu, 0) T_{j'}(v, v, 1, 0)$ |
| P_2 | $\left(\frac{3}{2} \frac{\nu(\nu-1)}{(2\nu+1)(2\nu-1)} j_{\nu-2} - \frac{\nu(\nu+1)}{(2\nu+3)(2\nu-1)} j_\nu + \frac{3}{2} \frac{(\nu+1)(\nu+2)}{(2\nu+1)(2\nu+3)} j_{\nu+2} \right) T_j^*(t, v, \nu, 0) T_{j'}(v, v, 2, 0)$ |
| P_1^1 | $\left(\frac{1}{2} \frac{\nu(\nu+1)}{(2\nu+1)} j_{\nu-1} + \frac{1}{2} \frac{\nu(\nu+1)}{(2\nu+1)} j_{\nu+1} \right) T_j^*(t, v, \nu, 1) T_{j'}(v, v, 1, 1)$ |
| P_2^1 | $\left(\frac{3}{2} \frac{\nu(\nu+1)(\nu-1)}{(2\nu+1)(2\nu-1)} j_{\nu-2} - \frac{3}{2} \frac{\nu(\nu+1)}{(2\nu-1)(2\nu+3)} j_\nu - \frac{3}{2} \frac{(\nu+2)(\nu+1)\nu}{(2\nu+1)(2\nu+3)} j_{\nu+2} \right) T_j^*(t, v, \nu, 1) T_{j'}(v, v, 2, 1)$ |
| P_2^2 | $\left(\frac{3}{2} \frac{\nu(\nu-1)(\nu+1)(\nu+2)}{(2\nu-1)(2\nu+1)} j_{\nu-2} + \frac{3\nu(\nu+1)(\nu-1)(\nu+2)}{(2\nu-1)(2\nu+3)} j_\nu + \frac{3}{2} \frac{\nu(\nu-1)(\nu+1)(\nu+2)}{(2\nu+3)(2\nu+1)} j_{\nu+2} \right) T_j^*(t, v, \nu, 2) T_{j'}(v, v, 2, 2)$ |

d) $r = t \quad v = l.$

$$\bar{I} = \frac{1}{4\pi} \sum_{\nu=0}^{\infty} T_j^*(r, v, \nu, \mu) T_{j'}(r, v, \nu, \mu) \delta_{\nu, \nu'} \delta_{\mu, \mu'} \pi(1 + \delta_{\mu, 0}) \frac{2}{2\nu + 1} \frac{(\nu + \mu)!}{(\nu - \mu)!}. \tag{14}$$

e) $v = r = l.$

$$\bar{I} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{n=|\nu-\nu'|}^{\nu+\nu'} (2n + 1) j_n(aR) \int_0^{\pi} P_{\nu}^{\mu}(\cos \theta_s) P_{\nu'}^{\mu}(\cos \theta_s) P_n(\cos \theta_s) \sin \theta_s (d\theta_s) \pi(1 + \delta_{\mu, 0}) \delta_{\mu, \mu'} T_j^*(t, v, \nu, \mu) T_{j'}(v, v, \nu', \mu). \tag{15}$$

Le Tab. 4 donne les valeurs possibles de n autour de la valeur ν selon la nature du polynome $P_{\nu'}^{\mu}(\cos \theta_s)$ utilisé [3].

VI. Discussion

La résolution numérique des développements précédents a entraîné la mise au point d'un programme de calcul. Ce programme élaboré en Fortran II pour ordinateur IBM 1620, a nécessité un traitement ultérieur sur calculatrice plus puissante (C 9080)*. Il permet dans sa version actuelle d'obtenir les valeurs numériques des intégrales précédemment définies à partir de la donnée d'un ensemble de constantes relatives

à la distance interatomique

aux paramètres orbitaux

au paramètre de diffusion $q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$

aux coordonnées du vecteur de diffusion dans le référentiel moléculaire.

Nous avons choisi pour tester la validité de la méthode proposée le cas de deux atomes de carbone à la distance interatomique $R = 1,54 \text{ \AA}$.

Les paramètres orbitaux ont pour valeur [4]

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

* Les auteurs tiennent ici à remercier la compagnie CII pour l'aimable collaboration qu'elle a bien voulu leur apporter dans la réalisation de ces calculs.

Tableau 5

| | | |
|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| $q = 1 \text{ u. a.}$ | $\langle r, 1s; v, 2s w_1^* w_2 r, 1s; v, 2s \rangle$,8660789 10^{-3} | $\langle r, 2s; v, 1s w_1^* w_2 r, 2s; r, 1s \rangle$,8660784 10^{-3} |
| $q = 10^{-3} \text{ u. a.}$ | ,9748957 10^{-3} | ,9748941 10^{-3} |
| $q = 1 \text{ u. a.}$ | $\langle r, 1s; v, 2s w_1^* w_2 r, 1s; v, 2p_{\sigma} \rangle$,1478412 10^{-2} | $\langle r, 2s; v, 1s w_1^* w_2 r, 2p_{\sigma}; v, 1s \rangle$,1478410 10^{-2} |
| $q = 10^{-3} \text{ u. a.}$ | ,1661747 10^{-2} | ,1661738 10^{-2} |
| $q = 1 \text{ u. a.}$ | $\langle r, 1s; r, 1s w_1^* w_2 v, 2s; v, 2s \rangle$,4778827 10^{-1} | $\langle r, 2s; r, 2s w_1^* w_2 v, 1s; v, 1s \rangle$,4778827 10^{-1} |
| $q = 10^{-3} \text{ u. a.}$ | ,9999981 | ,9999981 |
| $q = 1 \text{ u. a.}$ | $\langle r, 1s; r, 2s w_1^* w_2 r, 2s; v, 1s \rangle$,1006149 10^{-1} | $\langle v, 1s; v, 2s w_1^* w_2 r, 1s; v, 2s \rangle$,1006149 10^{-1} |
| $q = 10^{-3} \text{ u. a.}$ | ,1137666 10^{-1} | ,1137662 10^{-1} |

Tableau 6

| Distribution de charge | Intégrale de diffusion | Intégrale de recouvrement |
|-----------------------------------------------|------------------------|---------------------------|
| $\langle r, 1s; r, 1s \mid$ | ,1000000 10^{+1} | 1,00000 |
| $\langle r, 1s; r, 2s \mid$ | ,2137614 | ,21376 |
| $\langle r, 2s; r, 2s \mid$ | ,9999999 | 1,00000 |
| $\langle r, 1s; v, 1s \mid$ | ,6473535 10^{-5} | ,00000 |
| $\langle r, 1s; v, 2s \mid$ | ,3122332 10^{-1} | ,03122 |
| $\langle r, 2s; v, 2s \mid$ | ,3511054 | ,35110 |
| $\langle r, 1s; v, 2p_{\sigma} \mid$ | ,5322133 10^{-1} | ,05322 |
| $\langle r, 2s; v, 2p_{\sigma} \mid$ | ,3733509 | ,37335 |
| $\langle r, 2p_{\sigma}; v, 2p_{\sigma} \mid$ | ,3307079 | ,33070 |

Le choix de deux atomes identiques permettra de juger du bien-fondé des résultats numériques si la symétrie du problème physique se retrouve avec une bonne précision.

Les quelques résultats réunis dans le Tab. 5 suffisent à montrer que la concordance espérée est en général obtenue de façon satisfaisante.

D'autre part, lorsque le paramètre de diffusion q tend vers zéro, nous pouvons constater (Tab. 6) l'équivalence des intégrales monoélectroniques évaluées aux intégrales de recouvrement correspondantes.

De plus, entre les deux méthodes de calcul proposées en appendices *A* et *B* respectivement adaptées à des valeurs du paramètre q inférieures ou supérieures à $\zeta_a + \zeta_b$, nous pouvons mettre en évidence une équivalence des résultats, dans un domaine où chacune d'elles s'applique. Cet accord se réalise dans une importante gamme de valeurs et permet de penser que la méthode *B* est en fait généralisable dans un large domaine.

En conclusion, il apparaît que le développement en termes de fonctions Zêta, dont l'utilisation est commune à l'évaluation de la plupart des intégrales utiles en Chimie Théorique est une méthode précise. Cependant, les difficultés rencontrées résident essentiellement dans la lenteur de convergence des séries impliquées au cours du développement analytique et leur résolution nécessite le concours d'ordinateurs puissants.

Dans ce sens, l'utilisation de formules de récurrence (*B*) constitue une option plus rapide mais peut présenter un certain nombre de dangers dans un traitement numérique du fait des pertes de précisions qu'elle risque d'entraîner.

Ces raisons permettent de penser qu'une extension de cette méthode aux intégrales de diffusion polycentriques, tout en demeurant formellement possible, conduirait à une complexité sans commune mesure avec le gain de précision espéré. A cet égard, nous avons été conduits à étudier un développement précis des orbitales de Slater sur une base de fonctions gaussiennes. Les premiers résultats obtenus semblent prometteurs.

Appendice

Evaluation des intégrales

$$A(k, l, m, n) = \int_0^{\infty} e^{-Zr} r^l J_{m+1/2}(aQ) \zeta_{k,n}(1, Z_v Q, Z_v R) dQ .$$

La distontinuité des fonctions Zêta conduit à l'évaluation des deux intégrales

$$A_1(\alpha, \beta, \gamma) = \int_0^R e^{-Z_{re}} \rho^\alpha J_{\gamma+1/2}(a\rho) I_{\beta+1/2}(Z_{v\rho}) d\rho$$

$$A_2(\alpha, \beta, \gamma) = \int_R^\infty e^{-Z_{re}} \rho^\alpha J_{\gamma+1/2}(a\rho) K_{\beta+1/2}(Z_{v\rho}) d\rho.$$

A) Développement en série

Les fonctions de Bessel peuvent alors être développées en séries, conduisant aux expressions faisant appel à des intégrales désormais classiques [7, 10].

$$A_1(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{2^{\beta+\gamma+1}}{\pi} Z_v^{\beta+1/2} a^{\gamma+1/2} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-a^2)^j (\gamma+j)! Z_v^{2i} (\beta+i)!}{j! (2\gamma+2j+1)! i! (2\beta+2i+1)!}$$

$$\int_0^R \rho^{\alpha+\beta+\gamma+2i+2j+1} e^{-Z_{re}} d\rho$$

$$A_2(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{2^\gamma a^{\gamma+1/2}}{Z_v^{1/2v}} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-a^2)^j (\gamma+j)! (\beta+k)!}{j! (2\gamma+2j+1)! k! (\beta-k)! (2Z_v)^k}$$

$$\int_R^\infty \rho^{\alpha+\gamma+2j+k} e^{-Z_{*e}} d\rho.$$

Avec $Z^* = Z_r + Z_v$.

B) Relations de récurrence

Les fonctions $A_1(\alpha, \beta, \gamma)$ et $A_2(\alpha, \beta, \gamma)$ peuvent d'autre part être évaluées à partir des relations de récurrence qui relient les différentes fonctions de Bessel utilisées, conduisant en particulier aux formules

$$A_1(\alpha, \beta, \gamma + 1) = \frac{2\gamma + 1}{a} A_1(\alpha - 1, \beta, \gamma) - A_1(\alpha, \beta, \gamma - 1)$$

$$A_1(\alpha, \beta + 1, \gamma) = \frac{2\beta + 1}{Z_v} A_1(\alpha - 1, \beta, \gamma) + A_1(\alpha, \beta - 1, \gamma)$$

$$A_1(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{1}{(\alpha - \beta - \gamma)} \{ [A_1(\alpha + 1, \beta, \gamma)]_0^R + Z_r A_1(\alpha + 1, \beta, \gamma) - a A_1(\alpha + 1, \beta, \gamma - 1) - Z_v A_1(\alpha + 1, \beta - 1, \gamma) \}.$$

Bibliographie

1. BARNETT, M. P.: *Methods in computational physics*, Tome 2, p. 95—153. New York: Academic Press 1963.
- , and C. A. COULSON: *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* **243**, 221 (1951).
2. COULSON, C. A.: *Proc. Camb. Phil. Soc.* **33**, 104 (1937).
3. GAUNT, J. A.: *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* **A228**, 151 (1929).
4. GUERILLOT, C. R., R. LISSILLOUR und F. CORRE: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **3**, 384 (1965).
5. HAMEKA, H. F.: *Advanced quantum chemistry*. Addison-Wesley Pub. 1965.
6. HEITLER, W.: *The quantum theory of radiation*. Oxford: Clarendon Press 1954.
7. KOTANI, M., A. AMEMIYA, and T. SIMOSE: *Proc. Phys. Math. Soc. Japan* **20** Extra No. 1 (1938).
8. LOWDIN, P. O.: *Physic. Rev.* **97**, 1474 (1955).

9. McWEENY: *Act. crystallogr.* **4**, 513 (1951); **5**, 463 (1952); **6**, 631 (1953); **7**, 180 (1954).
10. PLACZEK, G.: *Nat. Res. Counc. of Canada Rept. No.* 1547 (1946).
11. SLATER, J. C.: *Quantum theory of atomic structure*, Tome 1, p. 291. McGraw-Hill 1960.
12. TAVARD, C.: *Cah. Physique* **17**, 165 (1963).
 - , et M. ROUX: *C. R. Acad. Sc. Paris* **260**, 4460, 4933 (1965).
 - , M. ROUAULT et M. ROUX: *J. Chim. physique* **61**, 1324 (1964); **62**, 1410 (1965).
 - , D. NICOLAS et M. ROUAULT: *J. Chim. Physique* **64**, 540 (1967).
13. WALLER, I.: *Zeitschr. Physik* **51**, 1 (1928).
 - , and D. R. HARTREE: *Proc. Roy. Soc. (London)* **A124**, 119 (1929).

Professor C.-R. GUERILLOT
Laboratoire de Chimie Théorique
Université de Rennes
Rennes, France