

Calcul des facteurs de diffusion polycentriques sur une base de fonctions Gaussiennes

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

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

Reçu le 23 Octobre, 1967

The evaluation of multi-center scattering factors is considerably simplified when an expansion in terms of Gaussian functions is substituted to the usual basis of Slater functions. Analytic expressions of such scattering factors are given: "point" values and average values. A numerical example allows comparison of the results with those obtained by another method.

L'évaluation des facteurs de diffusion polycentriques se trouve considérablement simplifiée lorsqu'on substitue à la base usuelle des fonctions de Slater, un développement en termes de fonctions Gaussiennes. On donne les expressions analytiques de ces facteurs de diffusion: valeurs «ponctuelles» et valeurs moyennes. Un exemple numérique permet de confronter les résultats obtenus avec ceux issus d'une autre méthode.

Die Berechnung von Mehrfach-Streufaktoren vereinfacht sich beträchtlich, wenn man eine Entwicklung nach Gaußfunktionen an Stelle der üblichen Slaterfunktionen vornimmt. Analytische Ausdrücke solcher Streufaktoren werden angegeben, und zwar sowohl für punktuelle als auch gemittelte Werte. Ein numerisches Beispiel zum Vergleich der Ergebnisse mit denen eines anderen Verfahrens wird angeführt.

I. Introduction

Le calcul des intégrales polycentriques reste l'un des problèmes les plus ardues de la Chimie Théorique. Il convient, toutefois, de remarquer que la plupart des difficultés rencontrées sont liées au choix d'une base de fonctions particulière.

Il est depuis longtemps reconnu que les orbitales de Slater constituent un outil en général bien adapté aux problèmes moléculaires; cependant, leur utilisation apporte, tout au moins dans sa version originale, un nombre considérable de difficultés.

Si les intégrales bicentriques peuvent être évaluées sans trop de problèmes, il n'en est plus de même pour des intégrales tri ou tétra-centriques. Des approches utilisant un formalisme tel que celui des fonctions «Zéta» [4] permettant de se ramener à des calculs purement monocentriques n'apporteraient, en effet, qu'une précision sans commune mesure avec la difficulté et la lenteur dans la résolution rigoureuse qu'elle implique.

Boys, l'un des premiers [2], a proposé de remédier à ces inconvénients en introduisant les orbitales Gaussiennes. Cependant, dans sa version primitive, cette approche ne permet pas l'obtention de résultats très satisfaisants. Cela pouvait être attribué à la limitation de la base utilisée. En effet, les travaux plus récents [3—7] sur des bases élargies semblent être des plus encourageants.

Dans cet esprit, une étude de l'école Japonaise [9—10] a permis de juger de l'excellente approximation que constitue le développement des orbitales de Slater (STO) sur une base de Gaussiennes (GTO) par une méthode de moindres carrés. Ces résultats semblent d'ailleurs suggérer qu'une telle approximation peut sans danger se substituer à la STO d'origine dont le choix dans un problème moléculaire ne procède en fait que de considérations assez empiriques.

Dans ce contexte, l'évaluation des facteurs de diffusion polycentriques en termes de STO passe par le problème de la résolution de telles quantités en termes plus simples de GTO [6].

II. Evaluation des intégrales polycentriques relatives à une position particulière du vecteur de \mathbf{s} diffusion

Les intégrales* intervenant dans l'évaluation des intensités de diffusion X sont du genre :

$$\text{DFS} = \int d\mathbf{Q}_1 \int d\mathbf{Q}_2 \chi_A^{(1)}(\alpha_1, l_1, m_1, n_1) \chi_B^{(1)}(\alpha_2, l_2, m_2, n_2) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{s}} e_{12} \chi_C^{(2)}(\alpha_3, l_3, m_3, n_3) \chi_D^{(2)}(\alpha_4, l_4, m_4, n_4) \quad (\text{II-1})$$

avec, par exemple, pour $\chi_A(\alpha_1, l_1, m_1, n_1)$, GTO centrée sur A

$$\chi_A(\alpha_1, l_1, m_1, n_1) = e^{-\alpha_1 \rho_A^2} x_A^{l_1} y_A^{m_1} z_A^{n_1} \quad (\text{II-2})$$

$$\rho_A = \rho - \mathbf{A}$$

ρ_A vecteur de composantes x_A, y_A et z_A .

Le facteur de normalisation est donné par

$$N(\alpha, l, m, n) = \left\{ \frac{2^{2(l+m+n)+3/2} \alpha^{l+m+n+3/2}}{(2l-1)!! (2m-1)!! (2n-1)!! \pi^{3/2}} \right\}^{1/2} \quad (\text{II-3})$$

avec $(2l-1)!! = 1.3 \dots (2l-1)$.

Nous utiliserons la propriété fondamentale [8] des fonctions de Gauss, qui permet d'écrire :

$$e^{-\alpha_1 \rho_A^2} \cdot e^{-\alpha_2 \rho_B^2} = e^{-(\alpha_1 \alpha_2 \overline{AB}^2/\gamma)} \cdot e^{-\gamma \rho^2} \quad (\text{II-4})$$

avec

$$\begin{aligned} \gamma &= \alpha_1 + \alpha_2 \\ \mathbf{Q}_P &= \rho - \mathbf{P} \\ \mathbf{P} &= (\alpha_1 \mathbf{A} + \alpha_2 \mathbf{B})/\gamma. \end{aligned}$$

D'autre part : $\rho_A = \rho_P + \overline{AP}$ soit $x_A = x_P + \overline{AP}_x$.

Alors :

$$x_A^{l_1} x_B^{l_2} = (x_P + \overline{AP}_x)^{l_1} (x_P + \overline{BP}_x)^{l_2} = \sum_{a=0}^{l_1+l_2} f_a(l_1, l_2, \overline{AP}_x, \overline{BP}_x) x_P^a. \quad (\text{II-5})$$

Exprimant, d'autre part :

$$\rho_{12} = \rho_2 - \rho_1 = [\rho_Q(2) + \mathbf{Q}] - [\rho_P(1) + \mathbf{P}] = \rho_Q(2) - \rho_P(1) + \overline{PQ}. \quad (\text{II-6})$$

D F S apparaît comme le produit des deux expressions monoélectroniques M F S

* Les notations utilisées auront le sens suivant :

D F S : intégrale biélectronique ;

M F S : intégrale monoélectronique ;

d F S : intégrale élémentaire relative aux valeurs moyennes.

$$D F S = M F S^* (1) M F S (2) e^{iks \cdot \mathbf{FQ}} \quad (II-7)$$

où M F S (1) s'écrira :

$$M F S (1) = \sum_{a=0}^{l_1+l_2} \sum_{b=0}^{m_1+m_2} \sum_{c=0}^{n_1+n_2} f_a(l_1, l_2, \overline{AP}_x, \overline{BP}_x) \cdot f_b(m_1, m_2, \overline{AP}_y, \overline{BP}_y) \cdot f_c(n_1, n_2, \overline{AP}_z, \overline{BP}_z) \cdot e^{-\alpha_1 \alpha_2 \overline{AB}^2 / \gamma_1} \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy dz e^{iks \cdot \mathbf{e}} x^a y^b z^c e^{-\gamma_1 e^2} \quad (II-8)$$

Si l'on tient compte du fait que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{iks_x \cdot x} x^a e^{-\gamma_1 x^2} dx = (i)^a \left(\frac{\pi}{\gamma_1}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{\gamma_1}}\right)^a H_a\left(\frac{ks_x}{2\sqrt{\gamma_1}}\right) \dots e^{-(ks_x)^2 / 4\gamma_1} \quad (II-9)$$

avec

$$\mathbf{s} : (s_x, s_y, s_z); \quad \mathbf{s}^2 = \mathbf{s} \cdot \mathbf{s} = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2.$$

$H_a(t)$ étant la fonction d'Hermite définie par

$$H_a(t) = (-1)^a e^{t^2} \frac{d^a}{dt^a} e^{-t^2} = a! \sum_{r=0}^{[a/2]} \frac{(-1)^r (2t)^{a-2r}}{r! (a-2r)!} \quad (II-10)$$

$[a/2]$ signifie partie entière de $a/2$.

L'expression (II-8) de M F S (1) s'écrit alors :

$$M F S (1) = \left(\frac{\pi}{\gamma_1}\right)^{3/2} e^{-\alpha_1 \alpha_2 \overline{AB}^2 / \gamma_1} \cdot e^{-d^2 / 4\gamma_1} \sum_{a,b,c,r,s,t} f_a(l_1, l_2, \overline{AP}_x, \overline{BP}_x) \cdot f_b(m_1, m_2, \overline{AP}_y, \overline{BP}_y) \cdot f_c(n_1, n_2, \overline{AP}_z, \overline{BP}_z) \frac{(-1)^{r+s+t} (i)^{a+b+c}}{r! (a-2r)! s! (b-2s)! t! (c-2t)!} \left(\frac{1}{\gamma_1}\right)^{a+b+c-r-s-t} \frac{1}{2^{a+b+c}} d_x^{a-2r} d_y^{b-2s} d_z^{c-2t} \quad (II-11)$$

ou l'on a posé $ks = \mathbf{d} \quad \mathbf{d}^2 = k^2$.

Le problème des intégrales relatives à une position particulière du vecteur \mathbf{s} de diffusion dans le référentiel général reçoit ainsi une réponse simple.

III. Calcul des valeurs moyennes

Lorsque les systèmes diffusants peuvent être supposés répartis au hasard, la quantité physique importante devient dès lors la valeur moyenne des expressions telles que D F S.

Le problème central est alors celui du calcul d'intégrales du type

$$d\overline{FS} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-iks \cdot \mathbf{FQ}} d_x^u d_y^v d_z^w \quad (III-1)$$

avec

$$\begin{aligned} d_x &= k \sin \theta \cos \varphi \\ d_y &= k \sin \theta \sin \varphi \\ d_z &= k \cos \theta. \end{aligned}$$

D'autre part :

$$e^{+iks \cdot \mathbf{FQ}} = e^{+ia \cos \theta'} = \sum_{\nu=0}^{\infty} (i)^\nu (2\nu+1) \sqrt{\frac{\pi}{2a}} J_{\nu+1/2}(a) P_\nu(\cos \theta') \quad (III-2)$$

avec $a = k |\overline{PQ}|$ et $J_{\nu+1/2}(a)$ fonction de Bessel d'indice demi-entier.

On obtient ainsi pour dF \overline{S}

$$\begin{aligned} d\overline{FS} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \sum_{\nu=0}^{\infty} (i)^\nu (2\nu + 1) (\sin \theta \cos \varphi)^u (\sin \theta \sin \varphi)^v \dots \\ \dots \cos \theta^w P_\nu(\cos \theta') k^{u+v+w} \sqrt{\frac{\pi}{2a}} J_{\nu+1/2}(a) \end{aligned} \quad (\text{III-3})$$

$$P_\nu(\cos \theta') = \sum_{\mu=-\nu}^{+\nu} P_\nu^\mu(\cos \theta) P_\nu^\mu(\cos \Theta) \frac{(v - |\mu|)!}{(v + |\mu|)!} e^{i\mu(\varphi - \Theta)}. \quad (\text{III-4})$$

Θ et Φ repérant le vecteur \overline{PQ} dans le référentiel général.

Si, de plus, l'on tient compte des limitations sur les valeurs possibles des indices à savoir :

$$\nu \leq u + v + w \quad 0 \leq |\mu| \leq u + v \quad \nu + u + v + w \text{ pair} \quad \mu + u + v \text{ pair} \quad (\text{III-5})$$

la série introduite se limite en fait à quelques termes :

$$\begin{aligned} d\overline{FS} = \frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{\pi}{2a}} k^{u+v+w} \sum_{\nu=0}^{u+v+w} (i)^\nu J_{\nu+1/2}(a) (2\nu + 1) \dots \\ \dots \sum_{\mu=-(u+v)}^{u+v} \frac{(v - |\mu|)!}{(v + |\mu|)!} A(u, v, w, \nu, \mu) \cdot B(u, v, \mu) \cdot P_\nu^\mu(\cos \Theta) e^{-i\mu\Phi} \end{aligned} \quad (\text{III-6})$$

avec

$$\begin{aligned} A(u, v, w, \nu, \mu) &= \int_0^\pi \sin \theta d\theta P_\nu^\mu(\cos \theta) \sin^{u+v}\theta \cos^w\theta \\ B(u, v, \mu) &= \int_0^{2\pi} d\varphi \cos^u \varphi \sin^v \varphi e^{i\mu\varphi} \end{aligned} \quad (\text{III-7})$$

expression dont le calcul est explicité en appendice.

IV. Application numérique

Nous prendrons pour exemple le calcul de l'intégrale bicentrique $\langle 1s_A 2s_B | e^{i\mathbf{k}\mathbf{s} \cdot \mathbf{e}_{12}} | 1s_A 2s_B \rangle$ pour laquelle nous disposons déjà d'un ensemble de valeurs issues d'un calcul précédent par la méthode de la fonction Zêta [4]. L'évaluation d'une intégrale polycentrique ne présente, en fait, aucune difficulté supplémentaire.

L'expression des STO en termes de GTO utilise les résultats récents [9] déterminés par la méthode des moindres carrés et donnant les valeurs numériques des coefficients c_i et α_i relatifs aux développements :

$$\Psi_{n,l,m}^S(\zeta) = \sum_{i=1}^N c_i \Psi_{i,n',l',m'}^G(\zeta^2 \alpha_i) \quad (\text{IV-1})$$

$\Psi_{n,l,m}^S(\zeta)$ représente ici une STO normalisée .

La GTO a pour expression

$$\Psi_{n,l,m}^G(\alpha) = 2^{n+1} [(2n - 1)!!]^{1/2} (2\pi)^{-1/4} \alpha^{(2n+1)/4} e^{-\alpha^2} Y_{l,m}(\theta, \varphi). \quad (\text{IV-2})$$

quelque soit μ soit donc $\nu \leq u + v + w$ puisque $\int_{-1}^{+1} P_n(z) \varphi(z) dz = 0$ pour $\varphi(z)$ polynôme de degré inférieur à n [1].

On retrouve ainsi les conditions (III-5).

En explicitant :

$$P_\nu^{|\mu|}(\cos \theta) = \frac{(2\nu)!}{2^\nu \nu!} \sin^{|\mu|} \theta \sum_{i=0}^{[(\nu-|\mu|)/2]} \frac{(-1)^i \cos^{\nu-|\mu|-2i} \theta (2\nu-2i-1)!!}{(2\nu-1)!! (2i)!! (\nu-|\mu|-2i)!}$$

avec

$$(2n-1)!! = 1.3.5 \dots (2n-1)$$

$$(2n)!! = 2.4. \dots 2n$$

il s'ensuit que :

$$A(u, v, w, \nu, \mu) = \sum_{i=0}^{[(\nu-|\mu|)/2]} \frac{(-1)^i (2\nu)! 2^{2\nu+1} p! (p+q)! (2q)!}{2^\nu \nu! (2\nu-1)!! (2i)!! (\nu-|\mu|-2i)! (2p+2q+1)! q!}$$

avec

$$2p = u + v + |\mu|$$

$$2q = \nu - |\mu| + w - 2i.$$

Appendice II — Calcul des coefficients B (u, v, μ)

$$B(u, v, \mu) = \int_0^{2\pi} d\varphi \cos^u \varphi \sin^v \varphi e^{i\mu\varphi} d\varphi \mu \geq 0.$$

Si nous faisons le changement de variable $e^{i\varphi} = z$

$$\cos \varphi = \frac{1}{2} \left(z + \frac{1}{z} \right) \quad \sin \varphi = \frac{1}{2i} \left(z - \frac{1}{z} \right) \quad d\varphi = -\frac{dz}{z}.$$

On peut écrire :

$$B(u, v, \mu) = \frac{1}{2^{u+v} i^{\nu+1}} \int_C z^{\mu+u+v-1} (1+1/z^2)^u (1-1/z^2)^v dz$$

où C est le cercle de rayon unité.

La fonction à intégrer possède le pôle d'ordre $\mu - u - v - 1$ ($z = 0$) et nous obtenons la dernière condition (III-5) :

$$B(u, v, \mu) = 0 \quad \text{sauf si} \quad |\mu| \leq u + v.$$

Le terme a_{-1} de la série de Laurent est de plus

$$a_{-1}(u, v, \mu) = \sum_{s=0}^{(\mu+u+v)/2} C_u^{(\mu+u+v)/2-s} C_v^s (-1)^s$$

les C_n^m étant les coefficients du binôme et

$$B(u, v, \mu) = \frac{2\pi}{2^{u+v} i^{\nu}} a_{-1}(u, v, \mu).$$

Bibliographie

1. ANGOT, A.: Compléments de mathématiques, p. 435. Editions de la Revue d'Optique (Paris) 1961.
2. BOYS, F.: Proc. Roy. Soc. (London) A 200, 542 (1950).

3. CLEMENTI, E., H. CLEMENTI, and D. R. DAVIS: *J. Chem. Phys.* **46**, 3941 (1967).
4. GUERILLOT, C. R., J. P. GANACHAUD und R. LISSILLOUR: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **9**, 230 (1968).
5. JOY, H. W.: *J. Chem. Phys.* **37**, 3018 (1962).
6. MCWEENY, R.: *Act. Cryst.* **6**, 631 (1953).
7. PEDERSEN, L., and K. MOROKUMA: *J. Chem. Phys.* **46**, 3941 (1967).
8. SHAVITT, I.: *Methods in computational physics*, T. II., p. 1. New York: Academic Press 1963.
9. TAKETA, H., S. HUZINAGA, and K. O. OHATA: *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 2316 (1966).
10. — — — *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 2306 (1966).

Dr. C. R. GUERILLOT
Université de Rennes
Faculté des Sciences
Laboratoire de Chimie Théorique
Rennes, France