

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Rennes.

Quelques intégrales utiles en chimie théorique

I. Intégrales de pénétration bicentriques (éléments à couches internes saturées ou pseudo-saturées)

Par

C. R. GUERILLOT, R. LISSILLOUR et A. BOTREL

Le calcul des fonctions d'onde moléculaires en méthode L. C. A. O. auto-cohérente fait appel, entre autres, aux intégrales de pénétration bicentriques. Ces intégrales ont été calculées à l'aide d'un potentiel de GOEPPERT-MAYER et SKLAR, pour les éléments à couches internes saturées ou pseudo-saturées. Les intégrales sont exprimées à partir de fonctions auxiliaires.

Bei der Berechnung der SCF-LCAO-MO's treten unter anderem Zweizentren-Durchdringungsintegrale auf. Wir berechneten diese Integrale (über Hilfsfunktionen) mit dem Potentialansatz von GOEPPERT-MAYER und SKLAR für Atome mit radialsymmetrischer Elektronendichte.

The determination of SCF-LCAO-MO's involves, beside others, two-centre penetration integrals. Using auxiliary functions, we calculated them, with a GOEPPERT-MAYER and SKLAR potential, for the atoms with saturated or pseudo-saturated shells.

I. Introduction

Dans le cadre autocohérent, du calcul de la partie électronique des fonctions d'onde moléculaires Φ , exprimées sur une base de fonctions λ telles que:

$$\Phi_i = \sum_{r=1}^p c_i^r \lambda_r \quad \text{I/1}$$

la matrice (H) associée à l'opérateur Hamiltonien monoélectronique h , et d'éléments

$$H_{rs} = \langle \lambda_r | h | \lambda_s \rangle$$

est une matrice infinie bornée et on peut, en général, limiter le développement I/1 à un certain ordre p . L'évaluation des H_{rs} nécessite la connaissance de diverses intégrales le plus souvent multicentriques.

Dans certaines méthodes*, il est commode d'introduire l'opérateur

$$V(r_\alpha) = -\frac{Z_\alpha}{r_\alpha} + \sum_s n_s^{(\alpha)} (\lambda_s^\alpha \lambda_s^\alpha / \quad) \quad \text{I/2}$$

où λ_s^α représente la $s^{\text{ième}}$ fonction associée au centre α , $n_s^{(\alpha)}$ correspondant au nombre d'électrons décrits par cette fonction.

Dès lors, à côté d'intégrales plus classiques comme les intégrales cinétiques ou les intégrales de Coulomb**, apparaitront les intégrales de pénétration bi et tricentriques. Ces intégrales auront pour définition:

* On trouvera un exposé détaillé de ces méthodes dans les ouvrages cités aux références [2, 7 et 9].

** Voir en particulier l'article de C. C. J. ROOTHAAN, référence [8].

$$\begin{aligned}
 V_{\alpha(\alpha\beta)} &= - \int V_{(r_\alpha)} \lambda_s^{\alpha*} (1) \lambda_r^\beta (1) dv_1 \\
 V_{\alpha(\beta\beta)} &= - \int V_{(r_\alpha)} \lambda_r^{\beta*} (1) \lambda_r^\beta (1) dv_1 \\
 V_{\alpha(\beta\gamma)} &= - \int V_{(r_\alpha)} \lambda_r^{\beta*} (1) \lambda_s^\gamma (1) dv_1 .
 \end{aligned}
 \tag{I/3}$$

Laissant provisoirement de côté les intégrales tricentriques, nous nous sommes attachés au calcul des intégrales bicentriques dans le cas où les fonctions de base employées sont des fonctions de SLATER. Certains auteurs ont calculé ces intégrales en utilisant soit des fonctions hydrogénéoïdes soit des fonctions de SLATER [1, 4, 6, 10].

II. Expression analytique du potentiel

Si l'on note r_α la distance de l'électron envisagé au centre α , le potentiel créé par l'atome neutre α peut être calculé à partir de l'expression de GOEPPERT-MAYER et SKLAR [3], soit

$$V_{(r_\alpha)} = - \frac{Z-q}{r_\alpha} + \frac{1}{r_\alpha} \int_0^{r_\alpha} \sigma(r) r^2 dr + \int_{r_\alpha}^{\infty} \sigma(r) r dr . \tag{II/1}$$

L'emploi de cette expression où q désigne le nombre d'électrons peuplant les couches internes, ces électrons occupant des orbitales atomiques telles que le barycentre des charges électroniques coïncide avec la position du noyau, implique que notre calcul ne sera valable que dans le cas des atomes à couches internes saturées ou pseudo-saturées.

Si l'on note λ_i^α une orbitale atomique faisant partie de la couche superficielle de l'atome α , la fonction $\sigma(r)$ est définie par

$$\sigma(r) = \iint_{\theta \varphi} \sum_i \lambda_i^{\alpha*} \lambda_i^\alpha \frac{dv}{r^2 dr} . \tag{II/2}$$

Il vient donc

$$\int_0^{\infty} \sigma(r) r^2 dr = \iiint_{r \theta \varphi} \sum_i \lambda_i^{\alpha*} \lambda_i^\alpha dv = Z - q . \tag{II/3}$$

On peut donc réécrire l'expression II/1 sous la forme

$$V_{(r_\alpha)} = - \frac{1}{r_\alpha} \int_{r_\alpha}^{\infty} (r - r_\alpha) \sigma(r) r dr \tag{II/4}$$

soit, en introduisant les fonctions de SLATER,

$$\sigma(r) = (2Z^*)^{2n+1} \cdot [(2n)!]^{-1} \cdot r^{2n-2} \cdot \exp(-2Z^*r) \cdot \sum_i \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} Y_i^2 \sin \theta d\theta d\varphi \tag{II/5}$$

Si l'on pose

$$K = \sum_i \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_i^2 \sin \theta d\theta d\varphi \tag{II/6}$$

l'intégration de l'expression II/4 conduit à

$$V(r_\alpha) = -\frac{K}{r_\alpha} \left[1 + \sum_{k=1}^{2n} \frac{2n-k}{k! 2^n} (2Z^* r_\alpha)^k \right] \exp(-2Z^* r_\alpha) \quad \text{II/7}$$

III. Expressions analytiques des intégrales

Le calcul des intégrales bicentriques se faisant plus commodément en coordonnées elliptiques, nous poserons :

$$\begin{aligned} u &= (r_\alpha + r_\beta)/R \\ w &= (r_\alpha - r_\beta)/R \\ \varphi &= \varphi_\alpha = \varphi_\beta, \end{aligned} \quad \text{III/1}$$

R étant la distance des centres α et β .

Nous introduirons également les paramètres de MULLIKEN [5]

$$\begin{aligned} p &= (Z_\alpha^* + Z_\beta^*) \frac{R}{2} \\ t &= (Z_\alpha^* - Z_\beta^*) / (Z_\alpha^* + Z_\beta^*) \end{aligned} \quad \text{III/2}$$

Avec ces notations, les intégrales de pénétration ont pour expressions générales :

$$\begin{aligned} V_{\alpha(\beta\beta)} &= Z_\beta^* \frac{2K p^{2n(\beta)} (1-t)^{2n(\beta)}}{(2n(\beta))!} \int_0^{2\pi} \int_1^\infty \int_{-1}^{+1} \left[1 + \sum_{k=1}^{2n} \frac{2n-k}{k! 2^n} p^k (1+t)^k (u+w)^k \right] \times \\ &\times (u-w)^{2n(\beta)-1} Y_{(\beta)}^2 \exp[-2p(u+tw)] du dw d\varphi \end{aligned} \quad \text{III/3}$$

et

$$\begin{aligned} V_{\alpha(\alpha\beta)} &= Z_\beta^* \frac{2K p^{[n(\alpha) + n(\beta)]} (1+t)^{[n(\alpha) + \frac{1}{2}]} (1-t)^{[n(\beta) - \frac{1}{2}]}}{[(2n(\alpha))! (2n(\beta))!]^{1/2}} \times \\ &\times \int_0^{2\pi} \int_1^\infty \int_{-1}^{+1} \left[1 + \sum_{k=1}^{2n} \frac{2n-k}{k! 2^n} p^k (1+t)^k (u+w)^k \right] (u+w)^{n(\alpha)-1} (u-w)^{n(\beta)-1} \times \\ &\times Y_{(\alpha)} Y_{(\beta)} \exp\{-p[(2+t)u + (1+2t)w]\} du dw d\varphi \end{aligned} \quad \text{III/4}$$

A partir de ces équations, nous avons déterminé les expressions analytiques de 32 intégrales coulombiennes et de 32 intégrales hybrides de pénétration répertoriées dans les Tab. 1 et 2.

Tableau 1. *Intégrales Coulombiennes*

n_α	$\lambda^\beta \lambda^\beta$	n_α	$\lambda^\beta \lambda^\beta$	n_α	$\lambda^\beta \lambda^\beta$	n_α	$\lambda_\beta \lambda_\beta$
1	1s 1s	1	5p _σ 5p _σ	2	3p _π 3p _π	4	1s 1s
1	2s 2s	1	5p _π 5p _π	2	5s 5s	4	2s 2s
1	2p _σ 2p _σ	2	1s 1s	2	5p _σ 5p _σ	4	2p _σ 2p _σ
1	2p _π 2p _π	2	2s 2s	2	5p _π 5p _π	4	2p _π 2p _π
1	3s 3s	2	2p _σ 2p _σ	3	1s 1s	5	1s 1s
1	3p _σ 3p _σ	2	2p _π 2p _π	3	2s 2s	5	2s 2s
1	3p _π 3p _π	2	3s 3s	3	2p _σ 2p _σ	5	2p _σ 2p _σ
1	5s 5s	2	3p _σ 3p _σ	3	2p _π 2p _π	5	2p _π 2p _π

Tableau 2. *Intégrales hybrides*

n_α	$\lambda^\alpha \lambda^\beta$	n_α	$\lambda_\alpha \lambda_\beta$	n_α	$\lambda_\alpha \lambda_\beta$	n_α	$\lambda_\alpha \lambda_\beta$
1	1s 1s	2	2s 2s	2	2p _σ 2p _σ	3	3p _σ 1s
1	1s 2s	2	2s 2p _σ	2	2p _σ 3s	3	3p _σ 2s
1	1s 2p _σ	2	2s 3s	2	2p _σ 3p _σ	3	3p _σ 2p _σ
1	1s 3s	2	2s 3p _σ	2	2p _σ 5s	3	3p _π 3p _π
1	1s 3p _σ	2	2s 5s	2	2p _σ 5p _σ	5	5p _σ 1s
1	1s 5s	2	2s 5p _σ	2	2p _π 2p _π	5	5p _σ 2s
1	1s 5p _σ	2	2p _σ 1s	2	2p _π 3p _π	5	5p _σ 2p _σ
2	2s 1s	2	2p _σ 2s	2	2p _π 5p _π	5	5p _π 5p _π

Les intégrales coulombiennes de pénétration sont notées $V_{(n_\alpha)} (\lambda^\alpha \lambda^\beta)$, et les intégrales hybrides $V_{(n_\alpha)} (\lambda^\alpha \lambda^\beta)$; n_α désignant le nombre quantique principal relatif à la couche électronique la plus externe de l'atome créant le potentiel.

IV. Calcul numérique

A partir des expressions III/3 et III/4, le calcul des intégrales de pénétration se fait en deux stades :

a) une intégration littérale sur les trois variables u, w et φ qui fait apparaître, pour les intégrales coulombiennes, les expressions

$$A_n (2p) = \int_1^\infty u^n \exp(-2pu) du = \frac{n! \exp(-2p)}{(2p)^{n+1}} \sum_{k=0}^n \frac{(2p)^k}{k!}$$

$$B_n (2pt) = \int_{-1}^{+1} w^n \exp(-2ptw) dw = (-1)^n A_n (-2pt) - A_n (2pt) \quad \text{IV/1}$$

et pour les intégrales hybrides

$$A'_n [p(2+t)] = \int_1^\infty u^n \exp[-p(2+t)u] du$$

$$B'_n [p(1+2t)] = \int_{-1}^{+1} w^n \exp[-p(1+2t)w] dw$$

On obtient finalement les différentes intégrales sous forme de combinaisons de fonctions auxiliaires E ou F elles-mêmes construites à l'aide des A et des B ou des A' et des B' .

A titre d'exemple le développement de l'intégrale coulombienne $V_{(2)} (2p_\pi^\beta 2p_\pi^\beta)$ conduit à :

$$V_{(2)} (2p_\pi^\beta 2p_\pi^\beta) = Z_\beta^* \frac{p^4 (1-t)^4}{32} \left\{ [4 E_7 + 3 p (1+t) E_8 + p^2 (1+t)^2 E_{27} + \right.$$

$$+ \frac{1}{6} p^3 (1+t)^3 E_{28}] -$$

$$- 4 [(A_0 - A_2) B_3 + (A_3 - A_1) B_2] - 3 p (1+t) [(A_0 - A_2) B_4 +$$

$$+ (A_4 - A_2) B_2] - p^2 (1+t)^2 [(A_0 - A_2) B_5 + (A_1 - A_3) B_4 +$$

$$+ (A_4 - A_2) B_3 + (A_5 - A_3) B_2] - \frac{1}{6} p^3 (1+t)^3 [(A_0 - A_2) B_6 +$$

$$+ 2 (A_1 - A_3) B_5 + 2 (A_5 - A_3) B_3 + (A_6 - A_4) B_2] \left. \right\}$$

avec

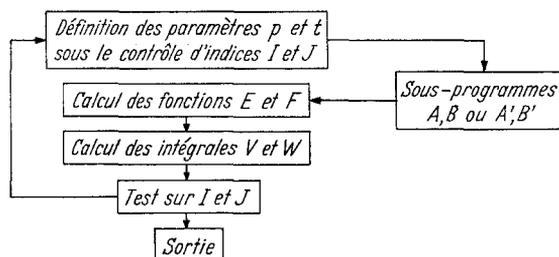
$$E_7 = (A_0 - A_2) B_1 + (A_3 - A_1) B_0$$

$$E_8 = (A_0 - A_2) B_2 + (A_4 - A_2) B_0$$

$$E_{27} = (A_0 - A_2) B_3 + (A_1 - A_3) B_2 + (A_4 - A_2) B_1 + (A_5 - A_3) B_0$$

$$E_{28} = (A_0 - A_2) B_4 + 2(A_1 - A_3) B_3 + 2(A_5 - A_3) B_1 + (A_6 - A_4) B_0$$

b) un calcul numérique effectué à l'aide de l'ordinateur I.B.M. 1620 du Centre de Calcul Automatique de la Faculté des Sciences de Rennes, selon un programme dont l'organigramme peut se schématiser ainsi :



V. Résultats

Nos résultats sont en accord avec ceux de LOFTHUS [4] pour celles des intégrales que celui-ci avait déjà calculées. La précision porte sur la cinquième décimale. Le Tab. 3, donné à titre d'exemple, réunit les valeurs de l'intégrale coulombienne $V_{(2)}(2p_\pi^\beta, 2p_\pi^\beta)$, exprimées en unités atomiques e^2/a_0 .

Les Programmes de calcul, les formules analytiques des différentes intégrales calculées et les tables numériques correspondantes pourront être communiqués sur demande directe aux auteurs.

Tableau 3. Intégrale coulombienne $V_{(2)}(2p_\pi^\beta, 2p_\pi^\beta)$ (en unités atomiques)

$p \setminus t$	— .5	— .4	— .3	— .2	— .1	0.0
.5	.61375	.54142	.46666	.39163	.31865	.25005
1.0	.48532	.42675	.36692	.30761	.25053	.19728
1.5	.35902	.31120	.26429	.21953	.17789	.14007
2.0	.25737	.21722	.18015	.14682	.11747	.09203
2.5	.18167	.14760	.11826	.09367	.07344	.05696
3.0	.12710	.09846	.07550	.05763	.04397	.03360
3.5	.08838	.06476	.04716	.03443	.02541	.01906
4.0	.06113	.04210	.02892	.02008	.01425	.01045
4.5	.04206	.02709	.01746	.01146	.00779	.00557
5.0	.02880	.01727	.01040	.00643	.00417	.00290
6.0	.01331	.00685	.00356	.00193	.00112	.00073
7.0	.00604	.00264	.00117	.00055	.00028	.00017
8.0	.00269	.00099	.00037	.00015	.00006	.00003
9.0	.00118	.00036	.00011	.00004	.00001	0.00000
10.0	.00051	.00013	.00003	.00001	0.00000	0.00000
12.0	.00009	.00001	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
14.0	.00001	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
16.0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
18.0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
20.0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

$p \setminus t$.1	.2	.3	.4	.5
.5	.18793	.13401	.08949	.05489	.03001
1.0	.14923	.10746	.07274	.04540	.02536
1.5	.10655	.07765	.05353	.03426	.01975
2.0	.07025	.05185	.03655	.02415	.01450
2.5	.04354	.03258	.02357	.01616	.01018
3.0	.02567	.01949	.01453	.01040	.00693
3.5	.01453	.01121	.00864	.00650	.00460
4.0	.00795	.00624	.00499	.00396	.00300
4.5	.00422	.00338	.00282	.00237	.00193
5.0	.00219	.00179	.00156	.00140	.00123
6.0	.00055	.00047	.00046	.00047	.00048
7.0	.00013	.00011	.00013	.00015	.00018
8.0	.00002	.00002	.00003	.00004	.00007
9.0	0.00000	0.00000	0.00000	.00001	.00002
10.0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	.00001
12.0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
14.0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
16.0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
18.0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
20.0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

Bibliographie

- [1] BERTHIER, G.: J. Chim. physique **50**, 194 (1953).
 [2] DAUDEL, R., R. LEFEBVRE, and C. MOSER: „Quantum Chemistry“. New York: Interscience Pub. 1959.
 [3] GOEPPERT-MAYER, M., and A. L. SKLAR: J. chem. Physics **6**, 645 (1938).
 [4] LOFTHUS, A.: Mol. Physics **4**, 209 (1961).
 [5] MULLIKEN, R. S., C. A. RIEKE, D. ORLOFF, and H. ORLOFF: J. chem. Physics **17**, 1248 (1949).
 [6] PARR, R. G., and B. L. CRAWFORD: J. chem. Physics **16**, 1049 (1948).
 [7] — „The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure“. New York: W. A. Benjamin 1963.
 [8] Roothaan, C. C. J.: J. chem. Physics **19**, 1445—1458 (1951).
 [9] SLATER, J. C.: „Quantum Theory of Molecules and Solids“, Vol. 1, New York: McGraw-Hill, 1963.
 [10] SCROCCO, E., e O. SALVETTI: Ricerc. Scient. **22**, 1766 (1952).

(Manuscrit reçu le 1 décembre, 1964)