Theoret. chim. Acta (Berl.) 8, 76—79 (1967)

Sur le calcul des intégrales $R^k(n_a l_a n_b l_b,\ n_c l_c n_d l_d)$ de Slater à l'aide des fonctions d'onde hydrogénoïdes

A. SUREAU

Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris

Reçu le 28. Avril 1967

Le problème du calcul des intégrales de SLATER $R^k(n_a l_a n_b l_b,\ n_c l_c n_d l_d)$ à l'aide des fonctions d'onde hydrogénoïdes a déjà été résolu par divers auteurs, en particulier par NAQVI [4] et LAYZER, HORAK, LEWIS, THOMPSON [2]. La valeur de ces intégrales, ainsi que celle de leurs dérivées partielles par rapport aux charges nucléaires effectives intervient en effet dans la méthode de perturbation de LAYZER [3] pour le calcul de l'énergie des états discrets d'un atome [4, 5]. Toutefois l'étude de ces intégrales a généralement été réduite à celle de cas particuliers (intégrales F^k et G^k ou cas d'une charge nucléaire unité) ou effectuée au moyen d'un formalisme indirect. Nous proposons ici une formulation générale, qui nous parait simple, de ces intégrales et de leurs dérivées partielles par rapport aux charges nucléaires.

L'intégrale de SLATER

$$R^k(n_a l_a n_b l_b,\ n_c l_c n_d l_d) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}\, P(n_a l_a; r)\, P(n_b l_b; r')\, P(n_c l_c; r)\, P(n_d l_d; r')\, dr\, dr'$$

peut s'écrire

$$R^k(n_a l_a n_b l_b,\ n_c l_c n_d l_d) = \int_0^\infty \frac{P(n_a l_a; r)\, P(n_c l_c; r)}{r^{k+1}} \left[\int_0^r r'^k P(n_b l_b; r')\, P(n_d l_d; r') dr' \right] dr +$$

$$+ \int_0^\infty \frac{P(n_b l_b; r)\, P(n_d l_d; r)}{r^{k+1}} \left[\int_0^r r'^k P(n_a l_a; r')\, P(n_c l_c; r') dr' \right] dr\,.$$

Les fonctions d'onde radiales hydrogénoides ont pour expression:

$$P(nl;\, r) = A_{nl}\, e^{-\frac{Z_{nl}\, r}{n}} \sum_{i=0}^{n-l-1} \frac{r^{l+1+i}}{D_{nl}^i}$$

où

$$A_{nl} = -\frac{Z_{nl}^{1/2}}{n} \left(\frac{2Z_{nl}}{n}\right)^{l+1} [(n+l)!\,(n-l-1)!]^{1/2}$$

$$D_{nl}^i = (-1)^i \frac{i!(n-l-1-i)!\,(2l+1+i)!}{\left(\dfrac{2Z_{nl}}{n}\right)^i}$$

Posons $I(r, N; m) = \int_0^r r'^N e^{-mr'} dr'$ où N est entier ≥ 0.

Par une succession d'intégrations par parties on obtient

$$I(r, N; m) = \frac{N!}{m^{N+1}}\left[1 - e^{-mr}\sum_{i=0}^{N}\frac{(mr)^i}{i!}\right]$$

Posons $J(\alpha, \beta, N, m) = \int_0^\infty r^\alpha e^{-\beta r} I(r, N; m) dr$ où α est entier ≥ 0

En développant il vient

$$J(\alpha, \beta, N, m) = \frac{\alpha!\,N!}{m^{N+1}}\left[\frac{1}{\beta^{\alpha+1}} - \sum_{i=\alpha}^{N+\alpha} C_i^\alpha \frac{m^{i-\alpha}}{(\beta+m)^{i+1}}\right] \qquad \text{où } C_i^\alpha = \frac{i!}{\alpha!(i-\alpha)!}$$

La fonction $J(\alpha, \beta, N, m)$ est une généralisation de l'intégrale $J(a, b)$ définie par Judd [*1*]. On a

$$J(a, b) = J(a, 1, b, 1)\,.$$

Les fonctions $S_\alpha^\beta\,(pqn)$ de A. Tubis [*6*] définies par*

$$S_\alpha^\beta(pqn) = \int_0^\infty e^{-\beta r_1} r_1^2\, dr_1 \left\{\int_{r_1}^\infty r_1^p\, r_2^q \frac{r_1^n}{r_2^{n+1}} e^{-\alpha r_2} r_2^2\, dr_2 + \int_0^{r_1} r_1^p\, r_2^q \frac{r_2^n}{r_1^{n+1}} e^{-\alpha r_2} r_2^2\, dr_2\right\}$$

sont reliées aux $J(\alpha, \beta, N, m)$ par l'équation

$$S_\alpha^\beta(pqn) = J(p-n+1, \beta, q+n+2, \alpha) + J(q-n+1, \alpha, p+n+2, \beta)\,.$$

Pour une valeur donnée de k, posons

$$L_{gh}^{ef} = l_e + l_f + 1 - k + g + h\,, \qquad N_{gh}^{ef} = l_e + l_f + 2 + k + g + h$$

$$Z^{ef} = \frac{Z_{n_el_e}}{n_e} + \frac{Z_{n_fl_f}}{n_f}, \quad t_e = n_e - l_e - 1, \quad A_e = A_{n_el_e}, \quad D_e^i = D_{n_el_e}^i$$

on a
$$\int_0^r r'^k P(n_bl_b; r')\, P(n_dl_d; r') dr' = A_bA_d \sum_{i=0}^{t_b}\sum_{j=0}^{t_d} \frac{I(r, N_{ij}^{bd}; Z^{bd})}{D_b^i\, D_d^j}$$

$$\frac{P(n_al_a; r)\, P(n_cl_c; r)}{r^{k+1}} = A_aA_c\, e^{-Z^{ac}r} \sum_{p=0}^{t_a}\sum_{q=0}^{t_c} \frac{r^{L_{pq}^{ac}}}{D_a^p\, D_c^q}$$

d'où

* L'exposant au dénominateur, au lieu de $(n+1)$ est $(n-1)$ dans l'article de A. Tubis mais les formes explicites qui y sont données correspondent à la présente définition.

$$R^k(n_al_an_bl_b,\, n_cl_cn_dl_d)$$

$$= A_aA_bA_cA_d \sum_{p=0}^{t_a}\sum_{q=0}^{t_c}\sum_{i=0}^{t_b}\sum_{j=0}^{t_d} \frac{J(L_{pq}^{ac}, Z^{ac}, N_{ij}^{bd}, Z^{bd}) + J(L_{ij}^{bd}, Z^{bd}, N_{pq}^{ac}, Z^{ac})}{D_a^pD_c^qD_b^iD_d^j}$$

A partir de l'expression de $J(\alpha, \beta, N, m)$ on établit directement

$$\frac{\partial}{\partial\beta} J(\alpha, \beta, N, m) = -J(\alpha + 1, \beta, N, m)$$

Sachant que les $J(\alpha, \beta, N, m)$ sont des fonctions homogènes de degré $-(\alpha + N + 2)$ de β et m, l'identité d'Euler nous permet d'écrire

$$\frac{\partial}{\partial m} J(\alpha, \beta, N, m) = \frac{\beta}{m} J(\alpha + 1, \beta, N, m) - \frac{\alpha + N + 2}{m} J(\alpha, \beta, N, m)$$

En tenant compte des expressions de A_{nl} et D_{nl}^i et des trois dernières équations, on établit facilement l'expression des dérivées partielles de $R^k(n_al_an_bl_b, n_cl_cn_dl_d)$ par rapport aux différents Z_{nl}. Par exemple:

$$\frac{\partial}{\partial Z_{n_al_a}} R^k(n_al_an_bl_b,\, n_cl_cn_dl_d)$$

$$= A_aA_bA_cA_d \sum_{p=0}^{t_a}\sum_{q=0}^{t_c}\sum_{i=0}^{t_b}\sum_{j=0}^{t_d} \left\{ \frac{p + l_a + \frac{3}{2}}{Z_{n_al_a}} [J(L_{pq}^{ac}, Z^{ac}, N_{ij}^{bd}, Z^{bd}) + \right.$$

$$+ J(L_{ij}^{bd}, Z^{bd}, L_{pq}^{ac}, Z^{ac})] +$$

$$+ \frac{1}{n_a}\left[\frac{Z^{bd}\, J(L_{ij}^{bd} + 1, Z^{bd}, N_{pq}^{ac}, Z^{ac}) - (N_{pq}^{ac} + L_{ij}^{bd} + 2)\, J(L_{ij}^{bd}, Z^{bd}, N_{pq}^{ac}, Z^{ac})}{Z^{ac}} - \right.$$

$$\left.\left. - J(L_{pq}^{ac} + 1, Z^{ac}, N_{ij}^{bd}, Z^{bd})\right]\right\} \frac{1}{D_a^pD_c^qD_b^iD_d^j}$$

Les autres dérivées partielles s'en déduisent en modifiant le contenu de l'accolade: pour $Z_{n_cl_c}$ on remplace les facteurs $\frac{p + l_a + \frac{3}{2}}{Z_{n_al_a}}$ et $\frac{1}{n_a}$ respectivement par $\frac{q + l_c + \frac{3}{2}}{Z_{n_cl_c}}$ et $\frac{1}{n_c}$. Pour $Z_{n_bl_b}$ et $Z_{n_dl_d}$ les facteurs sont $\frac{i + l_b + \frac{3}{2}}{Z_{n_bl_b}}$, $\frac{j + l_d + \frac{3}{2}}{Z_{n_dl_d}}$, $\frac{1}{n_b}$ et $\frac{1}{n_d}$ respectivement et il faut en outre permuter les paires d'indices ac et bd de même que pq et ij. Ainsi, par exemple, le contenu de l'accolade dans l'expression de $\frac{\partial}{\partial Z_{n_dl_d}}$ $R^k(n_al_an_bl_b, n_cl_cn_dl_d)$ devient

$$\frac{j + l_d + \frac{3}{2}}{Z_{n_dl_d}} [J(L_{pq}^{ac}, Z^{ac}, N_{ij}^{bd}, Z^{bd}) + J(L_{ij}^{bd}, Z^{bd}, L_{pq}^{ac}, Z^{ac})] +$$

$$\frac{1}{n_d}\left[\frac{Z^{ac}\, J(L_{pq}^{ac} + 1, Z^{ac}, N_{ij}^{bd}, Z^{bd}) - (N_{ij}^{bd} + L_{pq}^{ac} + 2)\, J(L_{pq}^{ac}, Z^{ac}, N_{ij}^{bd}, Z^{bd}}{Z^{bd}} - \right.$$

$$\left. - J(L_{ij}^{bd} + 1, Z^{bd}, N_{pq}^{ac}, Z^{ac})\right]$$

Références

1. JUDD, B. R.: Operator techniques in atomic spectroscopy, Appendix 1. New York: McGraw-Hill 1963.
2. LAYZER, D., Z. HORAK, M. N. LEWIS, and D. P. THOMPSON: Ann. Physics **29**, 101 (1964).
3. — Ann. Physics 8, 271 (1959).
4. NAQVI, A. M.: J. Quant. Spectry **4**, 597 (1964).
5. SUREAU, A., u. G. BERTHIER: Theoret. chim. Acta (Berl.) **7**, 41 (1967).
6. TUBIS, A.: Physic. Rev. **102**, 1049 (1956).

Dr. A. SUREAU
Laboratoire de Chimie Physique
Faculté des Sciences
11 rue Pierre Curie, Paris 5ème, France