

Les orbitales de Slater à nombre quantique « n » non-entier

I. Intégrales mono-centriques, application aux atomes

Alain Allouche

Laboratoire de Chimie Théorique, Université de Provence, Marseille, France

Received February 4, 1974

Non-Integral Slater-Orbital Calculations: I. One-Center Integrals, Applications to Atoms

Slater-Orbitals of non-integral principal quantum number have been used to construct a ground-state wave function for atoms from helium to neon.

Key words: Slater-orbitals of non-integral n – Atoms, calculation with non-integral- n

Introduction

Depuis que, en 1957, Parr et Joy [1] ont proposé d'utiliser des n non-entiers pour les orbitales de Slater, un certain nombre de calculs ont été effectués sur les atomes et des édifices de petite dimension en application de cette méthode. Signalons les travaux de Snyder sur l'hélium [2], Geller sur H_2^+ [3], de Saturno et Parr [4] sur différents atomes et ions à couches complètes, de Silverstone [5] sur le calcul formel de certaines intégrales moléculaires.

Notre propos est de calculer analytiquement toutes les intégrales mono-centriques puis d'appliquer ce calcul aux états fondamentaux de tous les atomes, de l'hélium au néon, en base minimale.

Les intégrales mono électroniques

Nous écrivons les orbitales de Slater:

$$\begin{aligned}\langle nlm| &= N_{n\zeta} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \\ N_{n\zeta} &= (2\zeta)^{(2n+1)/2} \Gamma(2n+1)^{-1/2} \\ \langle n'l'm'\zeta'|nlm\zeta\rangle &= N_{n\zeta} N_{n'\zeta'} \int Y_{l,m}^* Y_{l',m'} d\Omega \int_0^\infty r^{n+n'} \exp[-(\zeta + \zeta')r] dr \\ &= N_{n\zeta} N_{n'\zeta'} \Gamma(n+n'+1) (\zeta + \zeta')^{-(n+n'+1)} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad [6].\end{aligned}$$

Les intégrales nucléaire et cinétique peuvent s'exprimer en fonction de l'intégrale de recouvrement [7]:

$$\left\langle n' l' m' \zeta' \left| \frac{1}{r} \right| n l m \zeta \right\rangle = (\zeta + \zeta') \langle n' l' m' \zeta' | n l m \zeta \rangle (n + n')^{-1}$$

$$\langle n' l' m' \zeta' | T | n l m \zeta \rangle = - \left[\frac{1}{2} \frac{(n+l)(n-l-1)}{(n+n')(n+n'+1)} (\zeta + \zeta')^2 - 2 \frac{n(\zeta + \zeta')\zeta}{n+n'} + \zeta^2 \right]$$

$$\cdot \langle n' l' m' \zeta' | n l m \zeta \rangle.$$

Intégrales biélectroniques

$$\left[\chi_a(1) \chi_c(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_b(2) \chi_d(2) \right] = N_{n_a \zeta_a} N_{n_b \zeta_b} N_{n_c \zeta_c} N_{n_d \zeta_d}$$

$$\cdot \iint r_1^{N-2} r_2^{N'-2} \exp(-Zr_1) \exp(-Z'r_2) \frac{1}{r_{12}} Y_{l_a m_a}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{l_c m_c}(\theta_1, \varphi_1)$$

$$\cdot Y_{l_b m_b}^*(\theta_2, \varphi_2) Y_{l_d m_d}(\theta_2, \varphi_2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$N = n_a + n_c \quad Z = \zeta_a + \zeta_c$$

$$N' = n_b + n_d \quad Z' = \zeta_b + \zeta_d.$$

En utilisant le développement de Laplace pour $1/r_{12}$ [8]:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|r_1 - r_2|} = \sum_{\mu=0}^{\infty} \sum_{\sigma=-\mu}^{\mu} \frac{4\pi}{2\mu+1} \frac{r_-^{\mu}}{r_+^{\mu+1}} Y_{\mu\sigma}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{\mu\sigma}(\theta_2, \varphi_2).$$

Partie angulaire de l'électron 1:

$$Y_{l_a m_a}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{l_c m_c}(\theta_1, \varphi_1) = (-1)^{m_a} \sum_{L=|l_a-l_c|}^{l_a+l_c} \left[\frac{(2l_a+1)(2l_c+1)}{4\pi(2L+1)} \right]^{1/2}$$

$$\cdot C(L l_a l_c - m_a m_c) C(L l_a l_c 00) Y_{L, -m_a+m_c}(\theta_1, \varphi_1)$$

$$\cdot \int Y_{l_a m_a}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{l_c m_c}(\theta_1, \varphi_1) Y_{\mu\sigma}^*(\theta_1, \varphi_1) d\Omega_1$$

$$= (-1)^{m_a} \sum_{L=|l_a-l_c|}^{l_a+l_c} \left[\frac{(2l_a+1)(2l_c+1)}{4\pi(2L+1)} \right]^{1/2} C(L l_a l_c - m_a m_c)$$

$$\cdot C(L l_a l_c 00) \int Y_{L, -m_a+m_c}(\theta_1, \varphi_1) Y_{\mu\sigma}^*(\theta_1, \varphi_1) d\Omega_1.$$

On en déduit, du fait de l'orthogonalité des harmoniques sphériques:

$$(-1)^{m_a} \sum_{L=|l_a-l_c|}^{l_a+l_c} \left[\frac{(2l_a+1)(2l_c+1)}{4\pi(2L+1)} \right]^{1/2} C(L l_a l_c - m_a m_c) C(L l_a l_c 00)$$

$$\cdot \delta_{\mu L} \delta_{\sigma, -m_a+m_c}.$$

De la même manière, pour l'électron 2:

$$(-1)^{m_b+\sigma} \sum_{L'=|l_b-l_d|}^{l_b+l_d} \left[\frac{(2l_b+1)(2l_d+1)}{4\pi(2L'+1)} \right]^{1/2} C(L' l_b l_d - m_b m_d) C(L' l_b l_d 00)$$

$$\cdot \delta_{\mu L'} \delta_{\sigma, m_b - m_d}.$$

Les sommations sur L, L', μ et σ se réduisent à une seule sommation sur μ variant du plus grand de $|l_a - l_c|, |l_b - l_d|$ au plus petit de $l_a + l_c, l_b + l_d$.

D'autre part, les conditions de nullité des coefficients de Clebsch-Gordan entraînent les conditions:

$$\left. \begin{aligned} -m_a + m_c &= m_b - m_d \\ \mu + l_a + l_c \\ \mu + l_b + l_d \end{aligned} \right\} \text{pairs [9].}$$

Partie radiale:

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty r_1^N \exp(-Zr_1) \left[\int_0^\infty r_2^{N'} e^{-Z'r_2} \frac{r_2^\mu}{r_+^{\mu+1}} dr_2 \right] dr_1 \quad [10] \\ &= \frac{\Gamma(N+N'+1)}{(Z+Z')^{N+N'+1}} \left[\frac{{}_2F_1(1, N+N'+1, N+\mu+2, Z/Z+Z')}{N+\mu+1} \right. \\ & \quad \left. + \frac{{}_2F_1(1, N+N'+1, N+\mu+2, Z'/Z+Z')}{N'+\mu+1} \right]. \end{aligned}$$

L'intégrale biélectronique s'écrit donc:

$$\begin{aligned} & \sum_{\mu} \frac{(-1)^{m_b+m_c}}{(2\mu+1)^2} [(2l_a+1)(2l_b+1)(2l_c+1)(2l_d+1)]^{1/2} \\ & \cdot C(\mu l_a l_c; -m_a m_c) C(\mu l_a l_c; 00) C(\mu l_b l_d; -m_b m_d) C(\mu l_b l_d; 00) \\ & \cdot \frac{\Gamma(N+N'+1)}{(Z+Z')^{N+N'+1}} \left[\frac{{}_2F_1(1, N+N'+1, N'+\mu+2, Z'/Z+Z')}{N'+\mu+1} \right. \\ & \quad \left. + \frac{{}_2F_1(1, N+N'+1, N+\mu+2, Z/Z+Z')}{N+\mu+1} \right]. \end{aligned}$$

Application aux atomes

L'énergie d'un atome est calculée par la formule de Moffit modifiée [11]:

$$E = \sum_i n_i I_i + \sum_i \frac{n_i(n_i-1)}{2} J_{ii} + \sum_{(i,j)} [n_i n_j J_{ij} - (n_i^+ n_j^+ + n_i^- n_j^-) K_{ij}].$$

Où n_i est la population de l'orbitale i ,

n_i^+ et n_i^- , les populations respectives de spin α et β de l'orbitale i ,

I_i , l'intégrale monoélectronique,

J_{ij} et K_{ij} sont respectivement les intégrales biélectroniques de Coulomb et d'échange.

Nous avons utilisé pour chaque atome, la base minimale de l'état fondamental.

La minimisation est faite pas à pas, numériquement, sur n et sur Z , en partant des paramètres de Slater, ce qui fait deux paramètres à minimiser par orbitale introduite.

Les résultats obtenus sont comparés (Tableau 1) aux résultats de Clementi [12] qui a utilisé, pour ses calculs Hartree-Fock, un nombre d'orbitales, et donc de paramètres, importants, et aux résultats de la méthode du Double ζ [13]. L'intérêt

Tableau 1. Parametres calcules

Atome	n	Z	Orbitale
He	0,955	1,537	1s
Li	0,99	2,64	1s
	2,01	1,25	2s
Be	0,979	3,534	1s
	2,210	2,310	2s
B	1,00	4,68	1s
	2,00	2,58	2s
	1,64	1,59	2p
C	0,990	5,561	1s
	2,014	3,260	2s
	1,650	2,125	2p
N	0,991	6,546	1s
	2,034	3,986	2s
	1,631	2,538	2p
O	0,993	7,552	1s
	2,040	4,686	2s
	1,602	2,845	2p
F	0,993	8,514	1s
	2,050	5,401	2s
	1,595	3,227	2p
Ne	0,992	9,404	1s
	2,097	6,333	2s
	1,614	3,759	2p

de la méthode est donc d'obtenir une énergie sensiblement plus proche de celle du double ζ , tout en utilisant un nombre de paramètres presque deux fois moins important, et en conservant le même nombre d'orbitales que dans la méthode la plus simple.

On remarque (Tableau 1) que les paramètres les plus perturbés sont les paramètres des sous-couches les plus externes, les autres ne variant que peu. La plus grande partie du gain d'énergie est donc amenée par la minimisation sur la

Tableau 2. Energies

Atome	n non-entier	Simple- ζ	Double- ζ	Hartree-Fock
He	- 2,85420	- 2,84765	- 2,86167	- 2,86168
Li	- 7,42148	- 7,41848	- 7,43371	- 7,43272
Be	- 14,56420	- 14,55674	- 14,57236	- 14,57302
B	- 24,50754	- 24,49837	- 24,52789	- 24,52905
C	- 37,66184	- 37,62238	- 37,68667	- 37,68861
N	- 54,36221	- 54,26889	- 54,39787	- 54,40091
O	- 74,72870	- 74,54036	- 74,80418	- 74,80936
F	- 99,35344	- 98,94211	- 99,40116	- 99,40928
Ne	- 128,35825	- 127,81219	- 128,53480	- 128,54701

dernière sous-couche. Ceci peut être intéressant à noter en vue de calculs sur des atomes plus importants ou sur les molécules, il suffirait, dans ce cas, de ne minimiser que le n des électrons externes, ce qui peut réduire considérablement les temps de calculs.

Notations:

$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$:	Harmonique Sphérique.
$\Gamma(x)$:	Fonction Gamma complète.
$\gamma(\alpha, x)$ et $\Gamma(\alpha, x)$:	Fonctions Gamma incomplètes.
$C(Ll', mm')$:	Coefficient de Clebsch-Gordan [14, 15, 16].
${}_2F_1(a, b, c, z)$:	Série Hypergéométrique [6].

Bibliographie

1. Parr, R. G., Joy, H. W.: J. Chem. Phys. **26**, 424 (1957)
2. Snyder, L. C.: J. Chem. Phys. **33**, 1711 (1960)
3. Geller, M.: J. Chem. Phys. **36**, 2424 (1962)
4. Saturno, A. F., Parr, R. G.: J. Chem. Phys. **29**, 490 (1958)
5. Silverstone, H. J.: J. Chem. Phys. **45**, 4368 (1966); J. Chem. Phys. **46**, 4368, 4377 (1967)
6. Erdelyi, A., Magnus, W., Oberhettinger, F., Tricomi, F. G.: Higher transcendental functions. McGraw-Hill 1953
7. Harris, F.: Computation methods in quantum chemistry
8. Morse, P. M., Feshbach, H.: Methods of theoretical physics. McGraw-Hill 1953
9. Rose, M. E.: Elementary theory of angular momentum. New York: Wiley 1957
10. Gradshteyn, I. S., Ryshik, I. M.: Tables of integrals, series and products. New York: Academic Press 1965
11. Julg, A.: Chimie quantique. Dunod 1967
12. Clementi, E.: IBM J. Res. **9**, 1 (1965)
13. Clementi, E.: J. Chem. Phys. **40**, 1944 (1964)
14. Condon, E. U., Shortley, G. H.: Theory of atomic spectra. Cambridge: Cambridge Univ. Press 1953
15. Gaunt, J. A.: Phil. Trans. Roy. Soc. **228**, 192 (1929)
16. Edmonds, A. R.: Angular momentum in quantum mechanics. Princeton Univ. Press 1957

Dr. A. Allouche
 Laboratoire de Chimie Théorique
 Université de Provence
 Place V. Hugo
 F-13331 Marseille Cedex 3, France