
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

ORIANO SALVETTI, ALESSANDRO BERTOLUZZA

Sul calcolo degli integrali di interazione elettronica monocentrici e bicentrici

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 32 (1962), n.6, p.
951–954.*

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_32_6_951_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Sul calcolo degli integrali di interazione elettronica monocentrici e bicentrici* (*). Nota preliminare di ORIANO SALVETTI e ALESSANDRO BERTOLUZZA, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

Questo Centro del C.N.R. è interessato a problemi di struttura elettronica di complessi inorganici, che desidera affrontare sulla base del metodo del campo self-consistente. Abbiamo perciò eseguito un'indagine bibliografica allo scopo di accertare se i vari tipi di integrali che compaiono in questo metodo fossero tutti disponibili.

Ci è risultato che, mentre sono stati pubblicati o possono essere richiesti a vari centri di ricerca parecchi tipi di integrali relativi ad orbitali s e p , assai meno è noto sugli integrali fra gli orbitali di tipo d, f, \dots . Non ci risulta, inoltre, che siano stati programmati integrali di interazione elettronica con funzioni del tipo di Slater caratterizzate da un numero quantico principale n non intero, mentre appare assai plausibile che funzioni di questo tipo si prestino ad una conveniente descrizione dei legami in diversi complessi.

Se la funzione d'onda polielettronica di un sistema di più particelle viene costruita a partire da orbitali atomici $\sigma_a, \sigma_b, \sigma_c, \dots$ — con a, b, c indicanti i centri atomici — sia che i calcoli vengano svolti nel più semplice metodo LCAO, sia con procedimenti più elaborati (Hartree-Fock, interazioni di configurazioni, ecc.), l'energia e le altre grandezze del sistema in esame risultano espresse mediante integrali sugli orbitali atomici di partenza.

Per il calcolo dell'energia, questi integrali si suddividono nei seguenti tipi:

- 1° integrali di sovrapposizione;
- 2° integrali di energia cinetica;
- 3° integrali di attrazione nucleare o di energia potenziale;
- 4° integrali di interazione elettronica.

Gli integrali di sovrapposizione e quelli di energia cinetica possono essere ad uno o a due centri; gli integrali di energia potenziale possono essere ad uno, due o a tre centri; infine, quelli di interazione elettronica, ad uno, a due, a tre e a quattro centri.

Gli integrali a tre centri compaiono nelle molecole triatomiche, mentre quelli a quattro nelle molecole più complesse.

Il calcolo di tutti questi tipi di integrali si presenta come un problema di notevole complessità.

Come primo passo abbiamo creduto opportuno affrontare il calcolo di tutti i tipi di integrali monocentrici e bicentrici con orbitali atomici s, p, d ,

(*) Lavoro eseguito presso il Centro Studi di Chimica applicata del C.N.R. diretto dal prof. G. B. Bonino.

(**) Nella seduta del 12 giugno 1962.

cercando di saggiare un metodo di integrazione numerica facilmente estendibile a tutti i rimanenti casi.

Le funzioni atomiche di base scelte sono funzioni complesse del tipo:

$$(1) \quad \sigma_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = C_n r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m}(\theta, \varphi) = C_n R_n Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

con C_n costante di normalizzazione, n numero quantico principale, anche non intero, $l = 0, 1, 2$ e m compreso nell'intervallo $-l, +l$.

Le note funzioni di Slater del tipo:

$$(2) \quad \sigma_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = C_n r^{n-1} e^{-\zeta r} S_{l,m}(\theta, \varphi)$$

si ottengono immediatamente come combinazioni lineari di quelle (1), essendo:

$$(3) \quad \begin{cases} S_{l,0}(\theta, \varphi) = Y_{l,0} \\ S_{l,m}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{l,-|m|} + Y_{l,|m|}) \\ S_{l,-|m|}(\theta, \varphi) = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{l,-|m|} - Y_{l,|m|}). \end{cases}$$

Una matrice di trasformazione per passare dagli integrali di funzioni di tipo (1) a quelli di tipo (2) - o viceversa - è di costruzione immediata.

Come già notato, abbiamo usato un metodo di integrazione numerica pura, indipendentemente dalla considerazione che alcuni integrali possono essere risolti analiticamente o ricondotti ad espressioni più semplici [1].

Per dare un'idea del metodo consideriamo, ad esempio, il calcolo di un integrale di energia cinetica del tipo:

$$(4) \quad i = \int \sigma_a'^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \sigma_a d\tau$$

con

$$(5) \quad \begin{cases} \sigma_a = C_n R_n Y_{l,m}(\theta, \varphi) \\ \sigma_a' = C_{n'} R_{n'} Y_{l',m'}(\theta, \varphi). \end{cases}$$

Essendo

$$(6) \quad -\frac{1}{2} \nabla^2 \sigma_a = -\frac{1}{2} \left(\zeta^2 - \frac{2n\zeta}{r} + \frac{n(n-1) - l(l+1)}{r^2} \right) \sigma_a$$

la (4) diventa:

$$(7) \quad i = C_n C_{n'} \int Y_{l',m'}^* Y_{l,m} \sin \theta d\theta d\varphi \cdot \int R_n R_{n'} \left(-\frac{\zeta^2}{2} + \frac{n\zeta}{r} - \frac{n(n-1) - l(l+1)}{2r^2} \right) r^2 dr.$$

Data l'ortogonalità delle $Y_{l,m}$, si ottiene:

$$(8) \quad \begin{cases} i = 0 & \text{per } l \neq l' \quad \text{oppure } m \neq m' \\ i = C_n C_{n'} \int R_n R_{n'} \left(-\frac{\zeta^2}{2} + \frac{n\zeta}{r} - \frac{n(n-1) - l(l+1)}{2r^2} \right) r^2 dr \end{cases}$$

negli altri casi.

Integrando numericamente la (8) è opportuno, in generale, un cambiamento di variabile del tipo [2]:

$$(9) \quad r = f(x)$$

e la (8) diventa

$$(10) \quad i = C_n C_{n'} \sum_{\alpha=0}^k R_n(r_\alpha) R_{n'}(r_\alpha) M_\alpha$$

con

$$(11) \quad r_\alpha = f(x_\alpha) \\ M_\alpha = \left(-\frac{\xi^2}{2} + \frac{n\xi}{r_\alpha} - \frac{n(n-1) - l(l+1)}{2r_\alpha^2} \right) r_\alpha^2 H_\alpha.$$

Qualora il cambiamento di variabili in (9) sia mantenuto costante in una classe di integrali, le M_α sono le stesse in tutta la classe, per cui il calcolo di ogni integrale di tipo (4) si riconduce al calcolo delle funzioni $R_n(r)$ e $R_{n'}(r)$, in pochi punti.

Integrando con il metodo di Gauss o con quello di Gauss-Laguerre [2] generalmente bastano otto o nove punti per ottenere questi integrali in unità atomiche con 5 o 6 decimali.

L'insieme dei valori M_α può essere riguardato come costituente una matrice ad un solo indice. Passando dall'esempio considerato agli altri casi in esame, i calcoli possono essere impostati nel modo schematicamente sopra illustrato: le formule finali comprenderanno il calcolo, anziché di due sole funzioni ($R_n(r_\alpha)$, $R_{n'}(r_\alpha)$ ad una sola variabile) quello di più funzioni (fino a quattro, in generale di due variabili), mentre al posto della matrice colonna M_α si avrà una super matrice, fissa per classi di integrali, e comprendente tutti i termini che sono indipendenti dalle due distribuzioni della carica elettrica.

Per gli integrali di energia cinetica e di sovrapposizione i dati da fornire al calcolatore sono, nell'ordine, i seguenti:

$$(12) \quad n_1 m_1 l_1 \xi_1 \quad ; \quad n_2 m_2 l_2 \xi_2 \quad ; \quad R$$

dove R indica la distanza internucleare.

Per quelli di energia potenziale, monocentrici e bicentrici:

$$(13) \quad \begin{matrix} a & a & b & 1/r_a & 1/r_b \\ n_1 m_1 l_1 \xi_1 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} n_2 m_2 l_2 \xi_2 & ; & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & ; & n_2 m_2 l_2 \xi_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{matrix} \right\}; R.$$

Per quelli di interazione elettronica monocentrici:

$$(14) \quad \begin{matrix} a & a & a & a \\ n_1 m_1 l_1 \xi_1 & ; & n_2 m_2 l_2 \xi_2 & ; & n_3 m_3 l_3 \xi_3 & ; & n_4 m_4 l_4 \xi_4. \end{matrix}$$

Per gli stessi, bicentrici, volendo introdurre una notazione unica per gli integrali coulombiani, ibridi, e per quelli di scambio, abbiamo ritenuta opportuna la seguente:

$$(15) \quad \begin{matrix} a & a & b & a & b & b \\ n_1 l_1 m_1 \xi_1 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} n_2 m_2 l_2 \xi_2 & ; & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & ; & n_2 m_2 l_2 \xi_2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} n_3 m_3 l_3 \xi_3 & ; & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & ; & n_3 m_3 l_3 \xi_3 \end{matrix} \right\} n_4 m_4 l_4 \xi_4 ; R.$$

Le (13) e (15) comprendono in un unico schema i quattro casi possibili, che si ottengono prendendo o l'una o l'altra delle due righe in ciascuna parentesi.

Il programma è stato scritto inizialmente per il calcolatore IBM 650, ma è stato quindi tradotto per quello IBM 704⁽¹⁾.

Ringraziamo vivamente il prof. G. B. Bonino, Direttore di questo Centro Studi per lo stimolo e l'interessamento mostrato alla presente ricerca.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] KOTANI, AMEMIYA, SIMOSE, « Proc. Phys. Math. Soc. Japan », 20, extra n. 1 (1938), 22, extra n. 1 (1940); H. J. KOPINECK, Z. NATURFORSCH, 5 a, 420 (1950); 6 a, 177 (1951); 7 a, 785 (1952); M. P. BARNETT, C. S. COULSON, « Phil. Trans. Roy Soc. London », A 243, 221 (1951); C. C. J. ROTHAAAN, « J. Chem. Phys. », 19, 1445 (1951); K. RUEDENBERG, idem, 19, 1459 (1951); RUEDENBERG, ROTHAAAN, JAUNZEMIS, idem, 24, 201 (1956); C. C. J. ROTHAAAN, « J. Chem. Phys. », 24, 947 (1956); H. PREUSS, Z. NATURFORSCH, 8 a, 270 (1953); 9 a, 375 (1954); W. D. JONES, F. L. BROOKS, « J. Chem. Phys. », 32, 124 (1960); E. SCROCCO e O. SALVETTI, « La Ricerca Scientifica », 9, 1692 (1951), 9, 1766 (1952); 1, 98 (1953); R. C. SAHNI, C.-D. LA BUDDE, idem, 33, 1015 (1960); 33, 1022 (1960).

Vedasi anche:

KOTANI, AMEMIYA, ISHIGURO, KIMURA, *Tables of Molecular Integrals*, Maruzen Company Ltd., Tokyo 1955; H. PREUSS, *Integraltafeln Zur Quanten Chemie*, Spinger-Verlaag, Berlin 1956; C. C. J. ROTHAAAN, *Tables of two Center Coulomb Integrals*, Department of Physics, University of Chicago, Special Technical Report (1955); J. MILLER, J. M. GERHAUSER, F. A. MATSEN, *Quantum Chemistry Integrals and Tables*, University of Texas Press, Austin, Texas 1958.

- [2] ZDENEK KOPAL, *Numerical Analysis*, Chapman & Hall LTD, London 1955.

(1) Questo Centro sarà fra non molto in grado di fornire i valori numerici degli integrali ad eventuali Richiedenti.