Slater atomic orbitals and slater's rule

Germain Salvato Vallverdu[1, a)]

Université de Pau et des Pays de l'Adour, IPREM - ECP, CNRS UMR 5254

A short review on Slater type orbitals and the Slater's rule.

I. ORBITALES DE SLATER

A. Expression générale :

$$\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r,\theta,\varphi) = \mathcal{N} r^{n-1} \exp\left(-\frac{Z^* r}{n\, a_o}\right) Y_\ell^{m_\ell}(\theta,\varphi)$$

Densité de probabilité de présence radiale :

$$\mathcal{D}_{n,\ell}(r) = r^2 |\Psi_{n,l}(r)|^2 = \mathcal{N}^2 r^{2n} \exp\left(-\frac{2Z^* r}{n\, a_o}\right)$$

Calcul du coefficient de normalisation :

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty \mathcal{D}_{n,\ell}(r) dr = 1 \\
&= \int_0^\infty \mathcal{N}^2 r^{2n} \exp\left(-\frac{2Z^* r}{n\, a_o}\right) \\
&= \mathcal{N}^2 \int_0^\infty r^{2n} \exp\left(-\frac{2Z^* r}{n\, a_o}\right) \\
&= \mathcal{N}^2 \,(2n)!\, \left(\frac{n a_o}{2Z^*}\right)^{2n+1}
\end{aligned}$$

d'où

$$\mathcal{N} = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \left(\frac{2Z^*}{n a_o}\right)^{n+1/2}$$

Expression analytiques des fonctions radiales des premières valeurs de n :

$$\begin{aligned}
R_{1,\ell}(r) &= 2\left(\frac{Z^*}{a_o}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Z^* r}{a_o}\right) \\
R_{2,\ell}(r) &= \frac{1}{\sqrt{24}}\left(\frac{Z^*}{a_o}\right)^{5/2} r \exp\left(-\frac{Z^* r}{2a_o}\right) \\
R_{3,\ell}(r) &= \frac{1}{12\sqrt{5}}\left(\frac{2Z^*}{3a_o}\right)^{7/2} r^2 \exp\left(-\frac{Z^* r}{3a_o}\right)
\end{aligned}$$

B. Rayon orbitalaire

On définit le rayon orbitaire comme la valeur pour laquelle la densité de probabilté de présence radiale, $\mathcal{D}_{n,\ell}(r)$, est maximale.

Pour trouver les maxima de $\mathcal{D}_{n,\ell}(r)$ on calcule la dérivée première :

$$\begin{aligned}
\frac{d\mathcal{D}_{n,\ell}(r)}{dr} &= \frac{d}{dr}\mathcal{N}^2 r^{2n} \exp\left(-\frac{2Z^* r}{n\, a_o}\right) \\
&= \mathcal{N}^2 \left[2n r^{2n-1} - \frac{2Z^*}{n a_o} r^{2n}\right] \exp\left(-\frac{2Z^* r}{n a_o}\right) \\
&= 2\mathcal{N}^2 r^{2n-1} \left[n - \frac{Z^* r}{n a_o}\right] \exp\left(-\frac{2Z^* r}{n a_o}\right)
\end{aligned}$$

La dérivée est nulle pour r_1=0 et pour une valeur r_2 qui annule la partie entre crochets.

$$r_2 = \frac{n^2}{Z^*} a_o$$

Pour des valeurs de $r \in$, le signe de la dérivée est donnée par la partie entre crochets. La dérivée est positive pour des valeurs de r inférieure à r_2 et négative pour des valeurs de r supérieure à r_2. On a donc le tableau de variation suivant :

r	0		$\frac{n^2}{Z^*}a_o$		$+\infty$
$d\mathcal{D}_{nl}/dr$		+	0	-	
$\mathcal{D}_{nl}$					

II. INTÉGRALES

$$\int x\, e^{ax} dx = \left(\frac{x}{a} - \frac{1}{a^2}\right) e^{ax}$$

$$\int x^2\, e^{ax} dx = \left(\frac{x^2}{a} - \frac{2x}{a^2} + \frac{2}{a^3}\right) e^{ax}$$

$$\int x^3\, e^{ax} dx = \left(\frac{x^3}{a} - \frac{3x^2}{a^2} + \frac{6x}{a^3} - \frac{6}{a^4}\right) e^{ax}$$

$$\int x^4\, e^{ax} dx = \left(\frac{x^4}{a} - \frac{4x^3}{a^2} + \frac{12x^2}{a^3} - \frac{24x}{a^4} + \frac{24}{a^5}\right) e^{ax}$$

$$\int x^n\, e^{ax} dx = \frac{1}{a} x^n\, e^{ax} - \frac{n}{a}\int x^{n-1} e^{ax} dx$$

$$\int_0^\infty x^n\, e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

[a)] Electronic mail: germain.vallverdu@univ-pau.fr