

Çekirdekler Arası Uzaklığın Küçük Değerlerinde Slater Atom Orbitali Bazında Örtme İntegralinin İncelenmesi

B.A. Mamedov, E. Çopuroğlu

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Tokat, Türkiye

*(ebrucopuroglu@gmail.com)

Özet – Atom ve moleküllerin geometrisi, elektronik, optik ve diğer özelliklerine ilişkin kapsamlı teorik bir çalışma, yapı-özellik ilişkisi bulmak için yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı olarak yürütülmektedir. Bu nedenle, STO'lar üzerindeki iki merkezli örtme integrallerinin performans analizi için hesaplama yöntemi, gerçek sistemlere uygulanması için çok önemlidir. Bu çalışmada, çekirdekler arası mesafenin küçük değerlerinde Slater tipi orbitaller (STO'lar) üzerinden iki merkezli örtme integrali için oluşturulan formüllerin uygunluğunu analiz etmekteyiz. Algoritmanın çekirdekler arası mesafenin küçük değerlerindeki etkinliği, hesaplama sonuçlarının fiziksel anlamı ile uygun ve doğru olduğunun gösterilmesiyle belirlenir. Hesaplama sonuçlarına göre, STO'lar üzerindeki iki merkezli örtme integralleri maddelerin moleküler elektronik yapısının değerlendirilmesi için uygundur.

Anahtar Kelimeler – Slater Tipi Orbitaller, Örtme Integralleri, Moleküler Integraller, Ab Initio Yöntemi

I. GİRİŞ

Genelde çok elektronlu atom ve moleküler sistemlerin kuantum kimyasal yöntemle incelenmesinde, moleküler orbitallerin atom orbitallerinin lineer toplamı şeklinde ayrışması fikrine dayanır [1-4]:

$$\psi_i = c_{i1}\chi_1 + c_{i2}\chi_2 + c_{i3}\chi_3 + \dots + c_{in}\chi_n \quad (1)$$

Burada ψ_i moleküler orbital, χ_i - baz fonksiyonlarıdır. Temel fonksiyonlar ψ_i olarak molekülü oluşturan atomların atomik orbitallerinin dalga fonksiyonlarının bu şekilde seçilmesi kuantum mekaniğine göre mümkün görünmektedir. Formül (1)'de $i= 1, 2, \dots, n$ (n , baz fonksiyon sayısıdır) için c_{i1}, c_{i2}, \dots lineer toplam katsayıları atomik orbitallerin lineer kombinasyonu (LCAO) yaklaşımından ortaya çıkan *Hartree Fock-Roothaan* denklemi çözülerek bulunur. En basit durumda, (1)

açılımda, ψ_i temel durumda elektronlar bulunan atomik orbitallerin dalga fonksiyonları olarak alınır. Böyle bir temel sete minimum temel baz seti denir. Örneğin, periyodik tablonun ikinci periyodundaki atomlar için minimum temel set, atomik orbitaller $1s, 2s, 2p_x, 2p_y$ ve $2p_z$ olacaktır. Ek olarak atomun temel durumunda elektron bulunmayan atomik orbitalleri içeriyorsa, bu durum genişletilmiş baz fonksiyonları olarak adlandırılır. Açıkçası, baz fonksiyonlarını analitik formda atomik orbitaller olarak almak uygundur. Atomlar ve moleküllerin özelliklerini *Hartree Fock-Roothaan* yöntemine göre incelenmesinde baz fonksiyonları için çeşitli yaklaşık analitik yaklaşımları önerilmiştir. En yaygın olarak bilinen iki tür temel baz fonksiyonu kullanılmaktadır bunlar Slater tipi atomik orbitaller (Slater tipi orbital - STO) ve Gauss tipi fonksiyonlar (GTO) olarak adlandırılmaktadır. Slater atomik

orbitalleri (Slater tipi orbital - STOs) aşağıdaki gibi tanımlanır [4-12]:

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{\sqrt{\Gamma(2n+1)}} r^{n*-1} e^{-\zeta r} S_{lm}(\theta, \phi) \quad (2)$$

Burada ζ - perdeleme sabiti ve $S_{lm}(\theta, \phi)$ - reel küresel harmonik fonksiyonlardır. Çok elektronlu sistemlerin Slater atomik orbitallerine göre yapılan incelemelerde daha gerçekçi ve doğru sonuçlar verdiği çok sayıda yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır. Bu türlü çalışmaların en önemli aşamalarından birisi de Fock matrisinde ortaya çıkan iki merkezli örtme integralinin STO'lar bazında hesaplanmasıdır [4-6].

Bu çalışmada, iki merkezli örtme integralinin STO'lar bazında hesaplanması için Guseinov tarafından moleküler koordinat sisteminde oluşturduğu analitik formülüne göre çekirdekler arası mesafenin küçük değerlerindeki etkinliği incelenmiştir [14].

II. MATERYAL VE YÖNTEM

Sıralı (line-up) koordinat sistemlerine göre STO bazında iki merkezli örtme integralleri aşağıdaki şekilde tanımlanır [13]:

$$S_{nl\lambda, n'l'\lambda}(p, t) = \int \chi_{nlm}^*(\zeta, \vec{r}_a) \chi_{n'l'm}(\zeta', \vec{r}_b) dV, \quad (3)$$

Burada $0 \leq \lambda \leq l, m = \pm\lambda, p = \frac{R}{2}(\zeta + \zeta')$,

$t = (\zeta - \zeta')/(\zeta + \zeta'), \vec{R} \equiv \vec{R}_{ab} = \vec{r}_a - \vec{r}_b$ 'dir.

Kaynak [13]'de yardımcı fonksiyonlar kullanılarak iki merkezli örtme integralleri için aşağıdaki genel ifade türetilmiştir:

$$S_{nl\lambda, n'l'\lambda}(p, t) = N_{m'}(t) \sum_{\alpha=-\lambda}^l \sum_{\beta=\lambda}^{l'} g_{\alpha\beta}^0(l\lambda, l'\lambda) \times \sum_{q=0}^{\alpha+\beta} F_q(\alpha + \lambda, \beta - \lambda) \sum_{m=0}^{n+n'-\alpha-\beta} F_m(n - \alpha, n' - \beta) \times A_{n+n'-\alpha-\beta-m+q}^{n+n'+1}(p) B_{m+q}(pt) \quad (4)$$

burada $N_{m'}(t)$, $F_m(N, N')$ ve $A_n^k(p)$ aşağıdaki şekilde verilir:

$$N_{m'}(t) = \frac{[(1+t)]^{n+1/2} [(1-t)]^{n'+1/2}}{\sqrt{(2n)!(2n')!}} \quad (5)$$

$$F_m(N, N') = \sum_{\sigma=\frac{1}{2}[(m-n)+|m-n|]}^{\min(m, N')} (-1)^\sigma F_{m-\sigma}(N) F_\sigma(N') \quad (6)$$

$$A_n^k(p) = p^k A_n(p). \quad (7)$$

Burada, $F_m(n) = n!/[m!(n-m)!]$ binomial katsayılar olup, (4) formülündeki $g_{\alpha\beta}^0(l\lambda, l'\lambda)$, $A_n(p)$ ve $B_n(pt)$ katsayılarını açık şekli [14, 15] kaynaklarında verilmiştir.

Tablo 1. Çekirdekler arası mesafenin küçük değerlerinde STO bazında iki merkezli örtme integralinin sonuçları ($n = 4, l = 3, n' = 4, l' = 3, \lambda = 2, \zeta = 2.5, \zeta' = 2.5$).

R_{ab}	Eşitlik (4)
0.2	0.95894623367033268185
0.02	0.99958339533006875953
0.002	0.99999583333953372293
0.0002	0.99999995833333395338
$2 \cdot 10^{-5}$	0.999999995833333334
$2 \cdot 10^{-6}$	0.999999999583333333
0	1.000000000000000000

III. TARTIŞMA VE SONUÇ

Önerilen formülleri kullanarak çekirdekler arası mesafenin küçük değerlerinde STO bazında iki merkezli örtme integralleri Mathematica 11.0 yazılımında programı yapılarak hesaplanmıştır. İki merkezli örtme integralinin fiziksel anlamından da anlaşıldığı gibi alınan sonuçlar aşağıdaki şartı sağlamalıdır:

$$\lim_{R_{ab} \rightarrow 0} S_{nl\lambda, n'l'\lambda}(p, t=0) \rightarrow 1 \quad (8)$$

Tablo 1'de verilen hesaplama sonuçlarından görüldüğü gibi alınan sonuçlar (8) şartını

sağlamaktadır. Buda önerilen yaklaşımın çekirdekler arası mesafenin küçük değerlerinde güvenilirliğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] H. J. Silverstone, J.Chem.Phys.,45 (1966) 4337.
- [2] A. S. Coolidge, Phys. Rev., 42 (1932)189.
- [3] R. Landshoff, Z. Phys., 102 (1936) 201.
- [4] P. O. Löwdin, Ark. Mat. Fys. Astron., 35A (1947) 9.
- [5] M. P. Barnett and C.A. Coulson, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A, 243 (1951) 221.
- [6] F. E. Harris and H.H. Michels, J. Chem. Phys., 43 (1965) S165; ibid. 45 (1966) 116.
- [7] R. R. Sharma, Phys.Rev., A 13 (1976) 517.
- [8] H. J. Silverstone, J.Chem.Phys., 47 (1967) 537.
- [9] H. J. Silverstone, R. K. Moats, Phys.Rev., 16 (1977) 1731.
- [10]K. G. Kay, H. J. Silverstone, J.Chem.Phys., 51 (1969) 4287.
- [11]E. O. Steinborn, E. Filter, Theor.Chim.Acta., 38 (1975) 247.
- [12]E. Filter,E. O. Steinborn, J. Math.Phys., 21 (1980) 2725.
- [13]I.I. Guseinov, B.A. Mamedov, J. Math.Chem., 38 (2005) 21.
- [14]I. I. Guseinov, J. Phys. B., 3 (1970) 1399.
- [15]I.I. Guseinov, J. Mol. Struct. (Theochem), 417 (1997) 117.