

Örtme İntegralinin Çekirdekler Arası Mesafenin Büyük Değerleri İçin Slater Atom Orbitali Bazında İncelenmesi

E. Çopuroğlu, B.A. Mamedov

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

*(ebrucopuroglu@gmail.com)

Özet – Bu makale, çekirdekler arası uzaklığın büyük değerlerinde Slater tipi atomik orbitaller (STO'lar) üzerinden örtme integralinin doğru değerlendirilmesi için analitik bir tasarım yöntemi önermektedir. Özellikle çekirdekler arası uzaklığın farklı değerlerinde örtme integraller için önerilen formüller kullanılarak sonuçların tutarlılığı incelenmiştir. Atomik yörüngeler arasındaki örtme teorik olarak çekirdekler arası mesafedeki değişikliklerle değişmektedir ve sonuçlar yazılım simülasyonu ile iyi bir şekilde görülmektedir. Böylece önerilen yöntem, atomların ve moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin hassas değerlendirilmesinde analitik yaklaşım büyük ölçüde katkı sağlayabileceği alınan sonuçlardan da görülmektedir.

Anahtar Kelimeler – Örtme İntegrali, Slater Tipi Yörüngeler, Atomik Yörüngeler, Yardımcı Fonksiyonlar

I. GİRİŞ

Çok elektronlu atom ve moleküllerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin araştırılmasında, gelişmiş bilgisayarların yaygınlaşması sayesinde, deneysel olmayan kuantum mekaniksel yöntemler yaygın olarak kullanılması bilim ve teknolojinin gelişmesine önemli katkılar sağlamıştır. Bu yöntemlerden biri de moleküler orbital (MO) teori olup çok elektronlu atom ve moleküllerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin incelemesinde önemli katkılar sağlamaktadır. Moleküler orbital teorisi, atomlar arasındaki bağlardan kaynaklanan moleküler yörüngeleri temsil etmek için atomik yörüngelerin (LCAO) doğrusal kombinasyonunu kullanır. Genellikle üç türe ayrılırlar: bağlanma, ayrışma ve bağlanmama. Bağlanma yörüngesi, elektron yoğunluğunu belirli bir atom çifti arasındaki bölgede yoğunlaştırır, böylece elektron yoğunluğu, iki çekirdeğin her birini diğerine çekme ve iki atomu bir arada tutma eğiliminde olacaktır. Bir anti-bağlanma yörüngesi, elektron yoğunluğunu her bir çekirdeğin "arkasında" (yani her bir atomun

diğer atomdan en uzaktaki tarafında) yoğunlaştırır ve böylece iki çekirdeğin her birini uzağa itme eğilimi gösterir ve aslında iki çekirdek arasındaki bağı zayıflatır. Bağlanmayan yörüngelerdeki elektronlar, birbirleriyle olumlu veya olumsuz etkileşime girmeyen atomik yörüngelerle ilişkili olma eğilimindedir ve bu yörüngelerdeki elektronlar, bağın gücüne katkıda bulunmaz veya onu zayıflatmaz [1,2]. Elektron konfigürasyonu (elektron bulutunun şekli) ve enerji seviyeleri bakımından farklılık gösteren farklı bağlanma yörüngeleri vardır. Bir molekülün moleküler yörüngeleri, moleküler yörünge diyagramları ile gösterilebilir. Yaygın bağlanma yörüngeleri, bağ eksenine göre simetrik olan sigma (σ) yörüngeleri ve bağ eksenini boyunca bir düğüm düzlemine sahip olan pi (π) yörüngeleridir. Daha az yaygın olan, bağ eksenini boyunca sırasıyla iki ve üç düğüm düzlemine sahip delta (δ) yörüngeleri ve phi (ϕ) yörüngeleridir. Antibağ yörüngeleri bir yıldız işaretiyle gösterilir. Örneğin, antibağ π yörüngesi π^* olarak gösterilebilir.

Atom ve moleküllerin atomik yörüngelerinin enerjileri, bağ enerjileri ve diğer özellikleri moleküler orbital teorisinin sonucu olan Hartree Fock Roothaan denklemi çözülerek hesaplanabilmektedir. HFR denklemini çözmek için ilk önce matris elemanları olan moleküler integrallerin hesaplanması gerekir. Bu integrallerden biride bir ve iki merkezli örtme integralleridir. Bu çalışmada iki merkezli örtme integralinin Slater atom orbitali bazında hesaplanması için önerilen yaklaşımlardan birinin çekirdekler arası uzaklığın büyük değerlerinde alınan sonuçlarının hassaslığı incelenmiştir.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

Overlap integrali için genel ifade yardımcı fonksiyonlar kullanılarak Ref.[3]'de aşağıdaki gibi alınmıştır:

$$S_{nl\lambda, n'l'\lambda}(p, t) = N_{nn'}(t) \sum_{\alpha=-\lambda}^l {}^{(2)} \sum_{\beta=\lambda}^{l'} {}^{(2)} g_{\alpha\beta}^0(l\lambda, l'\lambda) \times \sum_{q=0}^{\alpha+\beta} F_q(\alpha + \lambda, \beta - \lambda) \sum_{m=0}^{n+n'-\alpha-\beta} F_m(n - \alpha, n' - \beta) \times A_{n+n'-\alpha-\beta-m+q}^{n+n'+1}(p) B_{m+q}(pt), \quad (1)$$

burada

$$0 \leq \lambda \leq l, m = \pm\lambda, p = \frac{R}{2}(\zeta + \zeta'), t = (\zeta - \zeta')/(\zeta + \zeta'), \bar{R} \equiv \bar{R}_{ab} = \frac{\vec{r}_a - \vec{r}_b}{3.5^a}$$

şeklinde ifade edilir. $N_{nn'}(t)$, $F_m(N, N')$ ve $A_n^k(p)$ ifadeleri ise aşağıdaki gibi gösterilir:

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

$$F_m(N, N') = \sum_{\sigma=\frac{1}{2}[(m-n)+|m-n|]}^{\min(m, N')} (-1)^\sigma F_{m-\sigma}(N) F_\sigma(N') \quad (3)$$

$$A_n^k(p) = p^k A_n(p). \quad (4)$$

(1)' de $F_m(n)$ literatürden iyi bilinen binomial katsayıdır ve $F_m(n) = n!/[m!(n-m)!]$ ile gösterilir. Ayrıca (3) ifadesindeki $F_m^{NN'}$ genelleştirilmiş binomial katsayıdır ve ilk defa

Rosen tarafından Ref.[7]'de verilmiştir. $A_n(p)$ ve $B_n(pt)$ fonksiyonları ise yardımcı fonksiyonlar olup [8], (4)'de $k \geq n+1$ şeklindedir (ayrıntılı bilgi için Ref [9]'a bakınız).

Eşitlik (1)'de ortaya çıkan $g_{\alpha\beta}^0(l\lambda, l'\lambda)$ katsayıları ise açılım katsayıları olup eliptik koordinatlarda iki normalize Legendre fonksiyonunun çarpımı şeklinde alınır ve faktoriyeller cinsinden ifadeleri [10]'da verilmiştir. Ref.[11]'de ise bu katsayılar binomial katsayıları ile ifade edilerek literatüre sunulmuştur.

Tablo 1. Çekirdekler arası mesafenin büyük değerlerinde STO bazında iki merkezli örtme integralinin sonuçları ($n = 2, l = 1, n' = 2, l' = 1, \lambda = 1, \zeta = 1.5, \zeta' = 1.5$).

R_{ab}	Eşitlik (1)
0.5	0.9462092509593450852358995
1	0.8088468305380581298831417
1.5	0.6360184457155001072762292
2	0.4679984426579210640058187
2.5	0.3266761885311265190927876
3	0.2185695068899173803116162
3.5	0.1412730344029613298187242
4	0.08873932792465563154501699
4.5	0.05442028937508480270416445
5	0.03270111338499066060090576
10	0.0001012536680861043359509597
20	2.050255192472882255937059 $\times 10^{-10}$
30	1.984011628178784734982241 $\times 10^{-16}$

III. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada örtme integralinin çekirdekler arası mesafenin büyük değerleri için hesaplamaları yapılmıştır. Elde edilen hesaplama sonuçlarından, örtme integrali için literatüre sunulan Eşitlik (1) analitik ifadesinin doğruluğu ve hassaslığı deneyden beklenen sonuçlarla tutarlılığı açısından ispatlanmıştır. Bilindiği gibi örtme integralinin

çekirdekler arası mesafenin büyük değerleri için beklenen davranışı aşağıdaki gibidir:

$$\lim_{R_{ab} \rightarrow \infty} S_{nl\lambda, n'l'\lambda}(p, t) \rightarrow 0 \quad (5)$$

Hesaplamalar

$$n = 2, l = 1, n' = 2, l' = 1, \lambda = 1, \zeta = 1.5, \zeta' = 1.5$$

kuantum seti ve farklı R_{ab} değerleri kullanılarak yapılmıştır.

Tablo 1'den de görüldüğü gibi R_{ab} 'nin büyük değerleri için örtme integrali sifıra yaklaşmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] M. J. S. Dewar and Y. Yamaguchi, *Comput. Chem.*, **2** (1978) 25.
- [2] R.G.Parr, H.W.Joy, *J.Chem.Phys.*, 26(1957)424; H.W.Joy, R.G.Parr, *Ibid.* 28(1958)448.
- [3] I.I. Guseinov, B.A. Mamedov, *J.Mol.Model.*, **8** (2002) 272.
- [4] I.I. Guseinov, B.A. Mamedov, *MATCH*, **52** (2004) 47.
- [5] I.I. Guseinov, B.A. Mamedov, *J. Mol. Struct.(Theochem)*, **465** (1999) 1.
- [6] E.U.Condon, G.H.Shortley, *The theory of a atomic spectra*, Cambridge University Press, Cambridge, 1970.
- [7] N. Rosen, *Phys. Rev.*, **38** (1931) 255.
- [8] R.S. Mulliken, C.A. Rieke, D. Orloff, and H. Orloff, *J. Chem. Phys.*, **17** (1949) 1248.
- [9] I.I. Guseinov, B.A. Mamedov, *J. Math.Chem.*, **38** (2005) 21.
- [10] I. I. Guseinov, *J. Phys. B.*, **3** (1970) 1399.
- [11] I.I. Guseinov, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **417** (1997) 117.