

Guseinov'un Seri Açılım Yöntemindeki ω Katsayılarının Tekrarlama Bağlılıkları Kullanılarak Hesaplanması

Erhan AKIN

Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Kampüs, 42250, Konya, Türkiye

e-mail: eakin@selcuk.edu.tr

Öz: Bu çalışmada Guseinov'un seri açılım yönteminde ortaya çıkan ω katsayıları için tekrarlama biçiminde analitik ifadeler elde edilmiştir. Binom katsayıları cinsinden ifade edilen ω katsayıları bu çalışmada elde edilen tekrarlama bağıntıları ile binom katsayıları kullanılmaksızın kolaylıkla hesaplanabilir. Hem tekrarlama bağıntıları hem de binom katsayıları cinsinden bağıntı için hesaplamalar birbiri ile uyumludur.

Anahtar kelimeler: Slater-tipi atom orbitalleri, Guseinov'un seri açılım yöntemi

Calculation of ω Coefficients in the Guseinov's Serial Expansion Method by Using Recursive Relations

Abstract: In this study, analytical expressions in the recursive form have been obtained for ω coefficients, arising in Guseinov's serial expansion method. ω coefficients defined in terms of binomial coefficients can be easily calculated by recursive relations obtained in this work without using binomial coefficient. Calculations for both recursive relations and relation in terms of binomial coefficient are in agreement with each other.

Keywords: Slater-type atom orbitals, Guseinov's serial expansion method.

1. Giriş

Hartree-Fock-Roothaan (HFR) (Roothaan, 1951) dalga fonksiyonlarını kullanarak yapılan moleküler yapı hesaplamalarında Slater-tipi atom orbitalleri (STO) üzerinden çok merkezli integraller ile karşılaşılır. Bu integraller hesaplanacak fiziksel parametrenin adına göre adlandırılırlar. Örneğin molekülün elektronları arasındaki Coulomb itme enerjisi hesaplanırken karşılaşılan

integrallere Coulomb integralleri denir. Böyle çok-merkezli integraller, Fourier Convolution yöntemi (Silverstone, 1966), zeta-fonksiyon yöntemi (Barnett, 1951), eliptik koordinatlar yöntemi (Guseinov, 1970) gibi yöntemlerle çözülebildiği gibi STO'ları taşıma yöntemleriyle (Guseinov, 1985; Jones, 1992) de çözülebilir. Guseinov'un seri açılım yönteminde molekülün b çekirdeğinde merkezlenmiş bir Slater-tipi atom orbitalinin

$$\chi_{n_b \ell_b m_b}(\zeta_b, \vec{r}_b) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=0}^{\mu-1} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} V_{\mu\nu\sigma}^N(\zeta_a, \zeta_b; \vec{R}_{ab}) \chi_{\mu\nu\sigma}(\zeta_a, \vec{r}_a) \quad (1)$$

biçiminde a çekirdeğinde merkezlenmiş STO'lar cinsinden açılımını kullanır. Buna göre

$$\int_{\tau} \chi_{n_a \ell_a m_a}^*(\zeta_a, \vec{r}_a) \hat{F}_a \chi_{n_b \ell_b m_b}(\zeta_b, \vec{r}_b) d\tau \quad (2)$$

biçimindeki bir iki-merkezli integralde Denk.(1) ile verilen açılım yerine yazılırsa bu integral kolaylıkla çözülebilen tek-merkezli bir integral haline indirgenir. Denk.(1) de görülen V lere taşıma katsayıları denir ve

$$V_{\mu\nu\sigma}^N(\zeta_a, \zeta_b; \vec{R}_{ab}) = \sum_{n'=v+1}^N \Omega_{\mu n'}^{\nu}(N) S_{n'\nu\sigma, n_b \ell_b m_b}(\zeta_a, \zeta_b; \vec{R}_{ab}) \quad (3)$$

biçiminde tanımlanır. Burada S ler

$$S_{\mu\nu\sigma}(\zeta_a, \zeta_b; \vec{R}_{ab}) = \int_{\tau} \chi_{n_a \ell_a m_a}^*(\zeta_a, \vec{r}_a) \chi_{n_b \ell_b m_b}(\zeta_b, \vec{r}_b) d\tau \quad (4)$$

$$F_m(n) = \frac{n!}{m!(n-m)!} \quad (7)$$

biçiminde tanımlanan overlap integralleridir (Guseinov, Ozmen et al. 1998) ve

$$\Omega_{\mu n'}^{\nu}(N) = \sum_{n'=\max(n,k)}^N \omega_{n'n}^{\nu} \omega_{n'k}^{\nu} \quad (5)$$

Buradan görüldüğü gibi HFR dalga fonksiyonlarını kullanarak yapılan moleküler hesaplamalarda Guseinov'un seri açılım yönteminin kullanılması durumunda ω katsayılarının hassas ve hızlı bir şekilde hesaplanması büyük önem taşır.

toplamı ile tanımlanır. Buradaki ω lar,

$$\omega_{n'n}^{\ell} = (-1)^{n+\ell+1} [F_{n+\ell+1}(n'+\ell+1) F_{n-\ell-1}(n'-\ell-1) F_{n-\ell-1}(2n)]^{1/2} \quad (6)$$

2 Materyal ve Metot

şeklinde tanımlanmıştır. Denk. (6) daki $F_m(n)$ ler ise iyi bilinen binom katsayılarıdır,

Denk. (6) $\ell = k + 1$ için binom katsayılarının açık ifadeleri ile yeniden yazılırsa

$$\omega_{n'n}^{k+1} = (-1)^{n+\ell+2} \left[\frac{(n'+k+2)!}{(n+k+2)!(n'-n)!} \frac{(n'-k-2)!}{(n-k-2)!(n'-n)!} \frac{(2n)!}{(n-k-2)!((n+k+2)!)} \right]^{1/2} \quad (8)$$

olur. Burada $(k+1)! = (k+1)k!$ ve $(k-m-1)! = (k-m)!/(k-m)$ özellikleri kullanılarak düzenleme yapılırsa $k+1 = \ell$ değişimi ile ℓ ye göre tekrarlama bağıntısı

$$\omega_{n'n}^{\ell} = \frac{(\ell-n)}{(n+\ell+1)} \sqrt{\frac{(n'+\ell+1)}{(n-\ell)}} \omega_{n'n}^{\ell-1} \quad (9)$$

aynı işlem $n = k+1$ için yapılırsa n' ne göre tekrarlama bağıntısı,

$$\omega_{n'n}^{\ell} = \frac{\sqrt{(n'-\ell-1)(n'+\ell+1)}}{(n'-n)} \omega_{n'-1n}^{\ell} \quad (10)$$

ve $n' = k+1$ için yapılırsa n ye göre tekrarlama bağıntısı,

$$\omega_{n'n}^{\ell} = \frac{(n'-n+1)}{(n'+\ell+1)(n-\ell-1)} \sqrt{2n(2n-1)} \omega_{n'n-1}^{\ell} \quad (11)$$

olarak elde edilir.

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

Bu çalışmada elde edilen tekrarlama şeklindeki Denk.(9-11) bağıntıları kullanılarak $n=15$ e kadarki tüm

mümkün ω katsayıları hesaplanmıştır. Ancak bu hesaplamalar çok fazla sayıda değer içerdiği için Çizelge 1'de sadece seçilen bazı değerler verilmiştir. Bu değerler Denk.(6) ile verilen binom katsayıları cinsinden ifade kullanılarak elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

ω katsayıları $n=n'$ ve $\ell=n-1$ durumunda daima 1 e eşittir. Bu çalışmada oluşturulan algoritmada bu özellik kullanılarak tekrarlama bağıntılarının başlangıç değerleri $\omega_{11}^0 = \omega_{22}^1 = \omega_{33}^2 = \dots = 1$ olarak seçilmiştir. Algoritmamızda Denk.(9) kullanılarak tekrarlama $\ell=0$ dan başlayarak belli bir ℓ_{son} değerine kadar (örneğin ω_{1010}^9 için $\ell_{son}=9$ dur) gerçekleştirilmiştir. Her ℓ değeri için ikinci adımda Denk.(10) kullanılarak $n' = \ell+1$ den n_{son} değerine kadarki ω lar hesaplanmıştır. Üçüncü adımda ise Denk.(11) kullanılarak $n = \ell+1$ den n' ne kadarki ω lar hesaplanmıştır. Bu durumda ω_{33}^2 ye kadarki katsayılar için hesaplama sırası

$$\omega_{11}^0 \rightarrow \omega_{21}^0 \rightarrow \omega_{22}^0 \rightarrow \omega_{31}^0 \rightarrow \omega_{32}^0 \rightarrow \omega_{33}^0 \rightarrow \omega_{22}^1 \rightarrow \omega_{32}^1 \rightarrow \omega_{33}^1 \rightarrow \omega_{33}^2$$

biçiminde olmaktadır.

Çizelge 1'de seçilen bazı keyfi kuantum sayı takımları için 4. Sütunda Denk.(9-11), 5. Sütunda ise Denk(6) kullanılarak elde edilen sonuçlar verilmiştir. Bu sonuçlardan görüldüğü gibi özellikle

binom katsayılarının hiç kullanılmadığı STO'ları taşıma yöntemini kullanan moleküler yapı hesaplamalarında bu çalışmada elde edilen tekrarlı bağıntılarını kullanmak oldukça elverişlidir.

Çizelge 1: Keyfi kuantum sayı takımları için Denk.(9-11) ve Denk.(6) dan elde edilen sonuçlar

l	n	n'	Denk(9-11)	Denk.(6)
0	2	2	-2.00000000000	-2.00000000000
0	5	1	3.87298334621	3.87298334621
0	7	3	125.499003980	125.499003980
0	8	4	-496.950701780	-496.950701780
0	14	13	43396.4457070	43396.4457070
0	15	10	-1211926.50708	-1211926.50708
0	15	12	-713311.988516	-713311.988516
0	15	15	12059.1324315	12059.1324315
1	6	2	8.36660026534	8.36660026534
1	7	3	-61.4817045958	-61.4817045958
1	8	6	578.035466040	578.035466040
1	10	2	22.2485954613	22.2485954613
1	10	7	-4966.35077295	-4966.35077295
1	11	9	-9453.13662231	-9453.13662231
1	12	5	-7029.99288762	-7029.99288762
1	14	10	336877.385706	336877.385706
2	8	3	21.4941852602	21.4941852602
2	10	4	-309.993548320	-309.993548320
2	11	11	565.482095207	565.482095207
2	12	10	-17117.9905363	-17117.9905363
2	13	7	41028.7908669	41028.7908669
2	13	12	-14463.7699097	-14463.7699097
2	14	3	111.247471881	111.247471881
2	14	8	-158034.698772	-158034.698772
3	4	4	1.00000000000	1.00000000000
3	6	5	-14.1421356237	-14.1421356237
3	7	7	-19.0787840283	-19.0787840283
3	9	5	-189.076704012	-189.076704012
3	11	8	5383.63260262	5383.63260262
3	12	11	-4672.21917294	-4672.21917294
3	13	6	6797.67960410	6797.67960410
3	15	15	-7391.02834523	-7391.02834523

Kaynaklar

- Barnett MP, Coulson CA (1951). The evaluation of integrals occurring in the theory of molecular structure Parts I & II., *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 243, 221–249.
- Guseinov II (1970). Analytical evaluation of two-centre Coulomb, hybrid and one-electron integrals for Slater-type orbitals, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 3(11), 1399–1406.
- Guseinov II (1985). Expansion of slater-type orbitals about a displaced center and the evaluation of multicenter electron-repulsion integrals, *Physical Review A* 31(5), 2851–2853.
- Guseinov II, Ozmen A, Atav U, Yuksel H (1998). Computation of overlap integrals over Slater-type orbitals using auxiliary functions, *International Journal of Quantum Chemistry* 67(4), 199–204.
- Jones, HW (1992). Lowdin alpha-function, overlap integral, and computer algebra, *International Journal of Quantum Chemistry* 41(5), 749–754.
- Roothaan CCJ (1951). New developments in molecular orbital theory, *Reviews of Modern Physics* 23, 69–89.
- Silverstone HJ (1966). On the evaluation of two-center overlap and coulomb integrals with noninteger-n slater-type orbitals, *The Journal of Chemical Physics* 45(11), 4337–4341.