

Slater-Tipi Orbitaler Üzerinden Bir-Merkezli Coulomb İntegrallerinin Binom Katsayıları Kullanılarak Hesaplanması

Erhan AKIN, Zeynep ERDUHAN

Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Kampüs, 42075, Konya, Türkiye

e-mail: eakin@selcuk.edu.tr

Öz: Bu çalışmada atom ya da moleküllerin elektronları arasındaki Coulomb Potansiyel enerjisinin hesaplanmasında ortaya çıkan Slater-tipi orbitaler üzerinden bir-merkezli Coulomb integralleri için binom katsayıları cinsinden bir analitik ifade elde edilmiştir. Bu analitik ifade kullanılarak elde edilen sonuçların literatürdeki sonuçlar ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Slater-tipi orbitaler, Coulomb integralleri

Calculation of One-Center Coulomb Integrals Over Slater-Type Orbitals by Using Binomial Coefficients

Abstract: In this study, an analytical expression in terms of binomial coefficients for one-center Coulomb integrals over Slater-type orbitals arising in the calculation of Coulomb potential energy among electrons of atoms or molecules have been obtained. It has been seen that the results obtained by using this analytical expression were in good agreement with the results in the literature

Keywords: Slater-type orbitals, Coulomb integrals.

1. Kısaltmalar

SCF : Self consistent field

STO : Slater-tipi atom orbitali

2. Giriş

Atom ve moleküllerinin fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde en çok kullanılan yöntemlerden biri özuyumlu alan yöntemidir (Self consistent field, SCF). Bu yöntemde moleküle ait her bir elektronun diğer elektronlarla çekirdeğin yükü yerine aynı etkiyi oluşturacak bir pozitif yük

çevresinde hareket ettiği varsayılır. Bir elektron için çok merkezli problemin tam çözümünün yapılamaması nedeniyle çoğunlukla bu yöntem içinde Hartree-Fock-Roothaan yaklaşımından yararlanır. Atom ya da moleküllerin bu şekilde elde edilen dalga fonksiyonları ise Slater determinantı ile verilir (Roothaan, 1960). Slater determinantının elemanları bir elektronlu atomik ya da moleküler orbitalerdir. Kuantum mekaniğinin beklenen değerle ilgili postülasına göre atom ya da molekülün

herhangi bir fiziksel özelliğinin belirlenebilmesi için

$$\int_V \psi^* \hat{F} \psi dv \quad (1)$$

integralinin çözülmesi gerekir. Burada φ Slater determinantı, \hat{F} ise sistemin herhangi bir fiziksel gözlenebilirliğine karşılık gelen operatördür. (1) de verilen integralde ise operatör olarak Coulomb potansiyel enerji operatörü kullanıldığında atomlar için bir-merkezli, moleküller için ise hem tek- hem de çok merkezli Coulomb integralleri ile karşılaşılır. Ayrıca moleküllerin yapı hesaplamalarında Slater-tipi atom orbitallerini (STO) bir merkezden başka bir merkeze taşımayı temel alan yöntemler kullanıldığında da çok-merkezli moleküler integraller tek-merkezli integraller haline indirgenir (Guseinov, 1985; Jones, 1992). Bu nedenle moleküler hesaplamalar yaparken karşılaşılan STO'lar üzerinden çok merkezli Coulomb

integrallerinin çözümünde de STO'lar üzerinden tek-merkezli Coulomb integrallerinin hızlı ve duyarlı bir şekilde hesaplanması gerekir.

Atomik ve moleküler yapı hesaplamalarında duyarlılığı artırmak ve hesaplama süresini kısaltmak için Faktöriyel yerine yoğun bir şekilde Binom katsayılarından ($F_m(n) = n!/(m!(n-m)!)$) yararlanılır. Bilgisayarlarla yapılan böyle hesaplamalarda tekrar tekrar karşılaşılabilecek binom katsayıları bir dizi içine yerleştirilerek tekrarlamalı hesaplamalardan kurtulunur. Bu nedenle tek-merkezli Coulomb integrallerinin binom katsayıları kullanılarak hesaplanması atom ve moleküllerin kuantum mekaniksel hesaplamalarında büyük kolaylıklar sağlar.

3. Materyal ve Metot

STO'lar üzerinden tek-merkezli Coulomb integralleri atomik birimlerde,

$$J_{n_1 l_1 m_1, n_2 l_2 m_2}^{n_1' l_1' m_1', n_2' l_2' m_2'}(\zeta_1, \zeta_2; \zeta_1', \zeta_2') = \int_{v_1} \int_{v_2} \chi_{n_1 l_1 m_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_1) \chi_{n_1' l_1' m_1'}(\zeta_1', \vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{n_2 l_2 m_2}^*(\zeta_2, \vec{r}_2) \chi_{n_2' l_2' m_2'}(\zeta_2', \vec{r}_2) dv_1 dv_2 \quad (2)$$

biçiminde tanımlanır (Bransden, 2003).

Burada χ ler,

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3)$$

ile verilen Slater-tipi atom orbitalleridir. (3)

ifadesindeki ζ perdeleme sabiti olarak

adlandırılır ve $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ ler

$$Y_{\ell_2 m_2}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell_3 m_3}(\theta, \varphi) = \sum_{\ell_1 = \ell_1^{\min}}^{\ell_1^{\max}} \binom{2}{\ell_1} \langle \ell_3 m_3 | \ell_2 m_2 | \ell_1 m_1 \rangle Y_{\ell_1 m_1}(\theta, \varphi) \quad (5)$$

biçiminde yine aynı merkezli ayrı ayrı küresel harmoniklerin lineer bileşimi olarak yazılabilir (Weniger ve Steinborn, 1982).

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{i^{m+|m|}}{\sqrt{2\pi}} P_{lm}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (4)$$

şeklinde tanımlanan kompleks küresel harmoniklerdir. Aynı merkezli iki küresel harmoniğin çarpımı,

Burada toplamın içindeki katsayılar Gaunt katsayılarıdır ve $m_1 = m_3 - m_2$, $\ell_1^{\max} = \ell_2 + \ell_3$,

$$\ell_1^{\min} = \begin{cases} \max(|\ell_2 - \ell_3|, |m_1|) & \text{if } \max(|\ell_2 - \ell_3|, |m_1|) + \ell_1^{\max} \text{ çift sayı ise} \\ \max(|\ell_2 - \ell_3|, |m_1|) + 1 & \text{if } \max(|\ell_2 - \ell_3|, |m_1|) + \ell_1^{\max} \text{ tek sayı ise} \end{cases}$$

biçiminde tanımlanır (Guseinov ve ark., gösterir (Weniger ve Steinborn, 1982). (5)

1995); toplamın üzerindeki 2 indisi ise ifadesi, iki Slater-tipi atom orbitalinin

toplamın ikişer aralıklarla yapılacağını çarpımında kullanılırsa

$$\chi_{nlm}^*(\zeta, \vec{r}) \chi_{n'l'm'}(\zeta', \vec{r}) = \frac{(z)^{\frac{3}{2}}}{2^{n+n'}} \sqrt{\frac{F_{2n}(2n+2n'-2)}{F_2(2n')}} (1+t)^{n+\frac{1}{2}} (1-t)^{n'+\frac{1}{2}} \times \sum_{\ell_1 = \ell_1^{\min}}^{\ell_1^{\max}} \binom{2}{\ell_1} \langle \ell' m' | \ell m | \ell_1 m_1 \rangle \chi_{n_1 \ell_1 m_1}(z, \vec{r}) \quad (6)$$

elde edilir. Burada $n_1 = n + n' - 1$, $z = \zeta + \zeta'$ $t = (\zeta - \zeta') / (\zeta + \zeta')$ dür. (6) ifadesi ile verilen çarpım (1) ifadesinde kullanılırsa

$$\begin{aligned}
 J_{n_1 l_1 m_1, n_1' l_1' m_1'}^{n_2 l_2 m_2, n_2' l_2' m_2'}(\zeta_1, \zeta_1'; \zeta_2, \zeta_2') &= \frac{(zz')^{\frac{3}{2}}}{2^{n_1+n_1'+n_2+n_2'}} \sqrt{\frac{F_{2n_1}(2n_1+2n_1'-2) F_{2n_2}(2n_2+2n_2'-2)}{F_2(2n_1') F_2(2n_2')}} \\
 &\times (1+t)^{n_1+\frac{1}{2}}(1-t)^{n_1'+\frac{1}{2}}(1+t)^{n_2+\frac{1}{2}}(1-t)^{n_2'+\frac{1}{2}} \sum_{\ell=\ell'_{\min}}^{\ell'_{\max}} \sum_{\ell''=\ell'_{\min}}^{\ell'_{\max}} \langle \ell_1' m_1' | \ell_1 m_1 | \ell m \rangle \langle \ell_2' m_2' | \ell_2 m_2 | \ell' m' \rangle \\
 &\times \int_{v_1} \int_{v_2} \mathcal{X}_{nlm}(z, \vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \mathcal{X}_{n'l'm'}(z', \vec{r}_2) dv_1 dv_2 \quad (7)
 \end{aligned}$$

elde edilir. Burada $n = n_1 + n_1' - 1$, $n = n_2 + n_2' - 1$, $z = \zeta_1 + \zeta_1'$, $z' = \zeta_2 + \zeta_2'$ ve $t = (\zeta_1 - \zeta_1') / (\zeta_1 + \zeta_1')$, $t' = (\zeta_2 - \zeta_2') / (\zeta_2 + \zeta_2')$ biçiminde tanımlanmıştır. (7) ifadesindeki integraldeki $1/r_{12}$ terimi için

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{\ell''=0}^{\infty} \sum_{m''=-\ell''}^{\ell''} \frac{4\pi}{2^{\ell''+1}} \frac{(r_<)^{\ell''}}{(r_>)^{\ell''+1}} Y_{\ell'' m''}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{\ell'' m''}(\theta_2, \varphi_2) \quad (8)$$

ile verilen Laplace açılımı kullanılırsa ve bu integral $J_{n l m}^{n' l' m'}(z, z')$ ile gösterilirse

$$\begin{aligned}
 J_{n l m}^{n' l' m'}(z, z') &= (-1)^{m'} \frac{(2z)^{n+\frac{1}{2}} (2z')^{n'+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!(2n')!}} \frac{4\pi}{2\ell+1} \left[\int_{r_1=0}^{\infty} r_1^{n-\ell} e^{-zr_1} dr_1 \left\{ \int_{r_2=0}^{r_1} r_2^{n'+\ell+1} e^{-z'r_2} dr_2 \right\} + \right. \\
 &\left. \int_{r_1=0}^{\infty} r_1^{n+\ell+1} e^{-zr_1} dr_1 \left\{ \int_{r_2=r_1}^{\infty} r_2^{n'-\ell} e^{-z'r_2} dr_2 \right\} \right] \delta_{\ell \ell'} \delta_{m m'} \quad (9)
 \end{aligned}$$

elde edilir. Bu ifadedeki integraller hesaplanarak düzenleme yapılırsa

$$\begin{aligned}
 J_{n l m}^{n' l' m'}(z, z') &= 4\pi 2^{n+n'+1} \\
 &\times \left[(1-x^{n-\ell+1}) \alpha_{m m'}^{\ell}(z, z') \beta_{n'+\ell+1}^{n-\ell}(x) + x^{n+\ell+2} \alpha_{n n'}^{\ell}(z', z) \beta_{n-\ell}^{n+\ell+1}(x) \right] \quad (10)
 \end{aligned}$$

bulunur. Burada $x = \frac{z}{z+z'}$,

$$\alpha_{nm}^{\ell}(z, z') = \frac{(z)^{\ell+\frac{1}{2}}}{(z')^{\ell+\frac{3}{2}}} A_{nm}^{\ell} \left(A_{nm}^{\ell} = \sqrt{\frac{(2\ell+2)}{(2\ell+1)} \frac{F_{m-\ell-1}(m+\ell+1)}{F_{n-\ell}(2n)F_{m-\ell-1}(2m)F_{n-\ell}(n+\ell)}} \right) \quad (11)$$

$$\beta_i^j(x) = \sum_{k=0}^i F_k(j+k)x^k. \quad (12)$$

Böylece Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden bir-merkezli Coulomb integrallerinin analitik ifadesi

$$\begin{aligned} J_{n_1 l_1 m_1, n_1' l_1' m_1'}^{n_2 l_2 m_2, n_2' l_2' m_2'}(\zeta_1, \zeta_1'; \zeta_2, \zeta_2') &= \frac{(zz')^{\frac{3}{2}}}{2^{n_1+n_1'+n_2+n_2'}} \sqrt{\frac{F_{2n_1}(2n_1+2n_1'-2)}{F_2(2n_1')} \frac{F_{2n_2}(2n_2+2n_2'-2)}{F_2(2n_2')}} \\ &\times (1+t)^{n_1+\frac{1}{2}}(1-t)^{n_1'+\frac{1}{2}}(1+t)^{n_2+\frac{1}{2}}(1-t)^{n_2'+\frac{1}{2}} \\ &\times \sum_{\substack{\min(\ell_{\max}, \ell'_{\max}) \\ \ell'' = \max(\ell_{\min}, \ell'_{\min})}}^{(2)} \langle \ell_1' m_1' | \ell_1 m_1 | \ell'' m \rangle \langle \ell_2' m_2' | \ell_2 m_2 | \ell'' m \rangle J_{n'' l'' m''}^{n' l' m'}(z, z') \end{aligned} \quad (13)$$

olarak elde edilir (Erduhan, 2005).

4. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden iki-elektronlu bir-merkezli Coulomb integralleri ile hem atomik hem de moleküler yapı hesaplamalarında karşılaşılr. Ayrıca birden çok merkezli moleküler Coulomb integralleri de STO'ları taşıma bağıntıları (Guseinov, 1985) kullanılarak tek-merkezli Coulomb integrallerine indirgenebilir. Dolayısıyla çok merkezli Coulomb integralleri için de burada binom katsayıları cinsinden elde edilen analitik ifade kullanılabilir. Ayrıca basit birkaç kuantum

sayı takımı yer değiştirilerek Denk.(13) tek-merkezli exchange integrallerini hesaplamak için de kullanılabilir.

Çizelge 1'de (13) ile verilen analitik ifade kullanılarak STO'lar üzerinden tek-merkezli Coulomb integralleri için yapılan bilgisayar hesaplamaları görülmektedir. Bu tabloda 17. sütun bu çalışmanın (13) nolu eşitliğinden son sütun ise literatürden elde edilen değerleri göstermektedir. Bu sonuçlardan görüldüğü gibi elde edilen sonuçlar literatürle uyum içindedir.

Çizelge 1: STO'lar üzerinden bazı bir-merkezli Coulomb integrallerinin atomik birimlerdeki sonuçları

n_1	ℓ_1	m_1	ζ_1	n'_1	ℓ'_1	m'_1	ζ'_1	n_2	ℓ_2	m_2	ζ_2	n'_2	ℓ'_2	m'_2	ζ'_2	Bu çalışma	(Shawitt, 1981), (Yakar, 2003)
2	1	0	3	2	1	0	1	2	1	0	5	2	1	0	2	0.278636477936	0.278636477936
1	0	0	1.1	1	0	0	1.1	1	0	0	1.1	1	0	0	1.1	0.687500000000	0.687500000000
2	0	0	0.4	2	0	0	0.4	2	0	0	0.4	1	0	0	8.94	0.000984789942	0.000984789942
2	1	0	0.4	2	1	0	0.4	2	1	0	0.4	2	1	0	0.4	0.156562500000	0.156562500000
2	1	1	0.4	2	1	1	0.4	2	1	0	0.4	2	1	0	0.4	0.139687500000	0.139687500000
2	1	1	1.3	2	1	1	1.3	2	0	0	1.3	2	0	0	1.3	0.472265625000	0.472265625000
3	0	0	0.8	3	0	0	0.7	3	0	0	0.6	3	0	0	0.9	0.165231104433	0.165231104433
3	1	0	1.2	3	1	0	1.0	3	1	0	1.5	3	1	0	1.3	0.324560089625	0.324560089625
3	1	1	1.2	3	1	1	1.0	3	1	1	1.5	3	1	1	1.3	0.306302686483	0.306302686483
3	2	0	0.8	3	2	0	0.5	3	2	0	0.9	3	2	0	0.7	0.153396080665	0.153396080665
3	2	1	1.7	3	2	1	1.3	3	2	1	1.1	3	2	1	1.0	0.296444592909	0.296444592909
3	2	2	2.2	3	2	2	2.5	3	2	2	2.8	3	2	2	2.1	0.592667391502	0.592667391502
4	0	0	3.2	4	0	0	2.8	4	0	0	3.5	4	0	0	2.5	0.520416868021	0.520416868021
4	1	0	2.9	4	1	0	2.7	4	1	0	2.3	4	1	0	2.2	0.534031914714	0.534031914714
4	2	0	1.6	4	2	0	1.4	4	2	0	1.8	4	2	0	1.5	0.319939387302	0.319939387302
4	2	1	1.3	4	2	1	0.9	4	2	1	1.9	4	2	1	1.5	0.211968806645	-
4	3	0	0.3	4	3	0	0.5	4	3	0	0.6	4	3	0	0.4	0.058436455549	-
4	3	1	2.6	4	3	1	1.8	4	3	1	1.7	4	3	1	0.9	0.173990823712	-
4	3	3	0.6	4	3	3	0.8	4	3	3	0.7	4	3	3	0.5	0.110276010981	-
5	1	0	0.9	5	1	0	0.8	5	1	0	0.6	5	1	0	0.7	0.122833446996	-
5	3	2	0.1	5	3	2	0.2	5	3	2	0.4	5	3	2	0.3	0.013992390283	-
5	4	4	2.4	5	4	4	2.6	5	4	4	2.1	5	4	4	2.8	0.391087611055	-

Kaynaklar

- Bransden B H, Joachain CJ (2003). Physics of atoms and molecules, *Pearson Education*, India.
- Erduhan Z (2005). STO'lar üzerinden iki merkezli coulomb integrallerinin Guseinov açılım yöntemi ile hesaplanması, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniv. Fen Bilimleri Enst* 61.
- 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, Özmen A, Atav Ü, Yüksel H (1995). Computation of Clebsch-Gordan and Gaunt Coefficients using binomial coefficients, *Journal of Computational Physics* 122(2), 343–347.
- Jones HW (1992). Lowdin alpha-function, overlap integral, and computer algebra, *International Journal of Quantum Chemistry* 41(5), 749–754.
- Roothaan CCJ (1960). Self-consistent field theory for open shells of electronic systems, *Rev Mod Phys* 32, 179–185.
- Shawitt I (1981). The international conference on ETU multicenter molecular integrals, Florida, A & M University, Tallahassee.
- Weniger EJ, Steinborn EO (1982). Programs for the coupling of spherical-harmonics, *Computer Physics Communications* 25(2), 149–157.
- Yakar Y, Sezer MÖ, Özmen A, Şafak H, Yüksel H (2003). The calculation of one center Coulomb integrals over noninteger-n Slater-type orbitals, *Energy Education Science and Technology* 11(2), 61–65.