

Binom Katsayıları Kullanarak Tek Merkezli Overlap, Potansiyel Enerji ve Kinetik Enerji İntegrallerinin Slater-Tipi Orbitaller Üzerinden Hesaplanması

Ayhan ÖZMEN¹, Yusuf YAKAR², M.Özgür SEZER¹, Ülfet ATAV¹, Hüseyin YÜKSEL¹

Özet: Slater tipi orbitaller kullanılarak tek-merkez overlap, potansiyel enerji ve kinetik enerji integralleri binom katsayıları cinsinden analitik ifadeler olarak elde edilmiştir. Bu integraller farklı kuantum sayıları ve farklı perdeleme sabitleri için hesaplanmış, hesaplarda merkezi işlem birimi (CPU) zamanlarının faktöriyelli ifadelere göre küçük olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Slater tipi orbitaller, overlap integralleri, kinetik ve potansiyel enerji integralleri.

Calculation of One-Center Overlap, Potential Energy and Kinetic Energy Integrals by Using Binomial Coefficients Over Slater-Type Orbitals

Abstract: Analytical expressions of one-center overlap, potential energy and kinetic energy integrals have been evaluated in terms of binomial coefficients by using Slater-type orbitals. The Integrals have been calculated for different quantum numbers and shielding constants. Central Processing Unit (CPU) times have been found better than the integrals given with factorials.

Key Words: Slater-type orbitals, overlap integrals, kinetic and potential enerji integrals.

Giriş

Hartree-Fock yöntemiyle atom ve moleküllerin fiziksel özelliklerinin incelenmesi için elde edilen analitik ifadelerde çok merkezli integrallerle karşılaşmaktadır[1-4]. Bu integrallerin hemen hemen hepsi overlap integralleri cinsinden ifade edilmiş ve overlap integrallerinin hassas ve hızlı bir şekilde hesaplanabilmesi için çeşitli yöntemler geliştirmiştir[5-10]. Hartree-Fock denklemlerinden gelen çok merkezli integrallerin hesaplanması, moleküllerin kuantum mekaniksel incelenmesinde en zor çözülebilen problemlerden birisidir. Bu integrallerin hassas olarak ve hızlı bir şekilde hesaplanması önemini korumaktadır.

¹ Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Konya

² Sakarya Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Sakarya

Bu tip integrallerin analitik ifadelerinin faktoriyeller yerine binom katsayıları cinsinden ifade edilmesi, binom katsayılarının bilgisayar hafızasında tutulabilmesi açısından önemlidir. Çok merkezli integrallerin en basiti olan tek-merkezli integrallerin *ab-initio* hesaplamalarında çok sayıda ortaya çıkması bu integrallerin çok hızlı ve hassas bir şekilde hesaplanmasını önemli hale getirmektedir.

Materyal ve Metod

Ab-initio hesaplarında çeşitli baz fonksiyonları kullanılabilmekte ve çok merkezli integrallerin hesaplanmasında gösterdiği kolaylıklar nedeniyle de çoğu zaman Gauss orbitalleri kullanılmaktadır. Gauss orbitalleri çekirdeğe yakın bölgelerde kötü davranış sergilediğinden gerçek dalga fonksiyonu özelliği göstermezler. Çekirdeğe yakın ve çok uzak bölgelerde gerçek dalga fonksiyonu özelliği göstermesi bakımından özellikle atomların ve küçük lineer moleküllerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde Slater Tipi Orbitaler (STO) tercih edilmektedir. Normalize Slater tipi orbitaler

$$\chi_{n\ell m}(\zeta, r\theta\phi) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_{\ell m}(\theta\phi) \quad (1)$$

ile verilir. Burada ζ perdeleme sabiti, n ℓ m ise kuantum sayılarıdır. $Y_{\ell m}(\theta\phi)$ Condon-Shortley fazında[11] tanımlanan normalize kompleks küresel harmonikler olup,

$$Y_{\ell m}(\theta\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} P_{\ell|m|}(\cos\theta) \exp(im\phi) \quad (2)$$

biçimindedir ve

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} [Y_{\ell m}(\theta\phi)]^* Y_{\ell' m'}(\theta\phi) \sin\theta d\theta d\phi = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \quad (3)$$

ortonormallik şartını sağlarlar. $P_{\ell|m|}(\cos\theta)$, normalize assosiyel Legendre polinomudur ve

$$P_{\ell|m|}(x) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \left[\frac{2\ell+1}{2} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!} \right]^{1/2} (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{\ell+|m|}}{dx^{\ell+|m|}} (x^2-1)^\ell \quad (4)$$

şeklinde ifade edilir[12]. Formülde $x = \cos\theta$ dır. Kuantum mekaniğinin beklenen değerle ilgili postülasına göre, atom ya da molekülün bir fiziksel F gözlenebilirine karşılık gelen operatör \hat{F} olmak üzere, bu gözlenebilirin beklenen değeri

$$\langle F \rangle = \int [\chi_{n\ell m}(\zeta, r\theta\phi)]^* \hat{F} \chi_{n'\ell' m'}(\zeta', r\theta\phi) d\tau \quad (5)$$

ile verilir. Burada \hat{F} , atom ya da molekülün F gözlenebilirine karşılık gelen operatördür.

Overlap İntegrali

Denklem (5) içindeki \hat{F} operatörü birim operatör olursa integral overlap integrali olur ve

$$S_{n\ell m, n'\ell' m'}(\zeta, \zeta') = \int [\chi_{n\ell m}(\zeta, r\theta\phi)]^* \chi_{n'\ell' m'}(\zeta', r\theta\phi) d\tau \quad (6)$$

şeklinde verilir. Denklem (1) ve (3) yardımıyla Denk.(6) overlap integrali, binom katsayıları cinsinden

$$S_{n\ell m, n'\ell' m'}(\zeta, \zeta') = \frac{(2\zeta)^{n+1/2} (2\zeta')^{n'+1/2}}{(\zeta + \zeta')^N} \sqrt{F_{2n'}(n+n')/F_{n+n'}(2n)} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \quad (7)$$

biçiminde yazılabilir. Burada $N = n + n' + 1$ dir ve $F_s(k)$ tipindeki gösterimler binom katsayılarıdır.

Potansiyel Enerji İntegrali

\hat{F} operatörü yerine $-\frac{Z}{r}$ alınır Denk.(5) ile verilen integral potansiyel enerji integrali olur

ve

$$V_{n\ell m, n'\ell' m'}(\zeta, \zeta') = \int [\chi_{n\ell m}(\zeta, r\theta\phi)]^* \left(-\frac{Z}{r}\right) \chi_{n'\ell' m'}(\zeta', r\theta\phi) d\tau \quad (8)$$

biçiminde yazılır. Denklem (1) ve (3) den Denk.(8) ifadesi

$$V_{n\ell m, n'\ell' m'}(\zeta, \zeta') = -Z \frac{(2\zeta)^{n+1/2} (2\zeta')^{n'+1/2}}{(n+n')(\zeta + \zeta')^{n+n'}} \sqrt{F_{2n'}(n+n')/F_{n+n'}(2n)} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \quad (9)$$

şeklinde binom katsayıları cinsinden elde edilir.

Kinetik Enerji İntegrali

\hat{F} operatörü yerine $-\frac{1}{2}\nabla^2$ alınır Denk.(5) ile verilen integral kinetik enerji integrali olur

ve

$$T_{n\ell m, n'\ell' m'}(\zeta, \zeta') = \int [\chi_{n\ell m}(\zeta, r\theta\phi)]^* \left(-\frac{\nabla^2}{2}\right) \chi_{n'\ell' m'}(\zeta', r\theta\phi) d\tau \quad (10)$$

şeklinde verilir. Denklem (10) ile verilen kinetik enerji integrali biraz daha sade biçimde Denk.(6) ile verilen overlap integrali cinsinden

$$T_{n\ell m, n'\ell' m'}(\zeta, \zeta') = -\frac{1}{2}(\zeta')^2 \left\{ S_{n\ell m, n'\ell' m'}(\zeta, \zeta') - 2 \left(\frac{2n'}{2n'-1}\right)^{1/2} S_{n\ell m, n'-1\ell' m'}(\zeta, \zeta') \right. \\ \left. + \frac{4(n'+\ell')(n'-\ell'-1)}{\sqrt{2n'(2n'-1)(2n'-2)(2n'-3)}} S_{n\ell m, n'-2\ell' m'}(\zeta, \zeta') \right\} \quad (11)$$

biçiminde yazılabilir.

Sonuçlar ve Tartışma

Farklı ya da aynı merkezli iki STO çarpımının tüm uzay üzerinden integrali olan overlap integralinin farklı kuantum sayıları ve farklı perdeleme sabitleri için hızlı ve hassas bir şekilde hesaplanmasının önemi analitik ifadelerden açık olarak görülmektedir. Küçük kuantum sayıları ve birbirine yakın perdeleme sabitleri için bilgisayarda hesaplanan Denk.(6) ile verilen overlap integrali hesaplama hızı oldukça yüksektir. Ancak büyük kuantum sayılarına doğru gidildikçe ve perdeleme sabitleri arasındaki fark büyüdükçe bilgisayar hesaplama hızı düşmektedir, yani cpu zamanı büyümektedir. Bunun nedeni overlap, potansiyel enerji ve kinetik enerji integrallerinin analitik ifadelerinde bulunan faktöriyelli terimlerdir. Bu terimler, büyük kuantum sayılarına doğru gidildikçe bilgisayar hafızasında daha çok yer tutmakta ve bilgisayarın işlem hızını düşürmektedir. Bu çalışmada faktöriyelli ifadeler binom katsayılarına dönüştürülmüş, tek-merkezli integraller binom katsayıları cinsinden ifade edilmiş ve bilgisayarla hesaplanmıştır.

Tek-merkezli integraller için elde edilen analitik ifadelerin hesaplamaları, Pentium III-933 MHz lik bir PC de Lahey Fortran 77 programlama dili kullanılarak sonuçlandırılmıştır. Analitik ifadeler içinde geçen faktöriyelli terimlerin binom katsayılarına dönüştürülmesi hesaplamaların daha güvenilir ve daha hızlı olmasını sağlamıştır. Rasgele seçilmiş kuantum sayıları ve perdeleme sabitleri için overlap, potansiyel enerji ve kinetik enerji integrallerinin atomik birimlerde hesaplanan değerleri ve işlem hızları sırasıyla Tablo 1, Tablo 2 ve Tablo 3 de verilmiştir. $S_{n\ell m, n'\ell' m'}(\zeta, \zeta')$, $V_{n\ell m, n'\ell' m'}(\zeta, \zeta')$ ve $T_{n\ell m, n'\ell' m'}(\zeta, \zeta')$ hesaplama sonuçları faktöriyelli ve binom katsayılı hesaplamalar için ondalık noktadan sonra 15 basamaklı ve aynı değerli olarak elde edilmiş, tablolar ise 10 basamaklı olarak ve parantez içinde üstelli kısım belirtilerek verilmiştir. Tablolarda verilen t_1 zamanları binom katsayılı hesaplamalarda, t_2 ise faktöriyelli hesaplamalarda ölçülen ortalama cpu zamanlarıdır. Tablolarda belirgin olarak görüldüğü gibi büyük kuantum sayılarında faktöriyelli hesaplamalar binom katsayılı hesaplamalara göre uzun zaman almaktadır. Bunun nedeni binom katsayılarının bilgisayar hafızasına bir defa yüklenmesi ve herhangi bir işlem yapılmadan gerekli yerlerde kullanılmasındandır. Halbuki faktöriyelli ifadeler kullanıldığı zaman her kuantum sayısı için faktöriyel hesabı yapılmakta ve bu da işlem hızını düşürmektedir. Ayrıca binom katsayıları kullanılarak elde edilen ifadeler tek bir binom katsayısı cinsinden ifade edilmiş ve bu değer sadece bir kez hesaplandığı için işlem hızını artırmıştır. Aynı mantık çok merkezli integrallere de uygulanabilir. Özellikle moleküler hesaplamalarda çok fazla sayıda integrallerle karşılaşıldığı için binom katsayıları kullanılarak yapılacak hesaplamalar önemli bir işlem hızı artışı sağlayacaktır.

Tablo 1. Keyfi kuantum sayıları ve perdeleme sabitleri için overlap integralleri ve CPU zamanları

n	ℓ	m	ζ	n'	ℓ'	m'	ζ'	$S_{n\ell m, n'\ell' m'}(\zeta, \zeta')$	$t_1(\mu s)$	$t_2(\mu s)$
2	1	0	0.2	2	1	0	12.2	0.1015117040(-2)	1.69	1.69
3	2	0	14.2	3	2	0	30.2	0.61455772840(0)	1.69	2.07
8	5	3	0.2	8	5	3	2.2	0.4200167086(-4)	2.07	2.38
15	8	3	11.5	15	8	3	14.5	0.8124125779(0)	1.76	2.76
25	20	15	0.5	25	20	15	1.5	0.6517217522(-3)	2.07	3.77
30	15	10	24.7	30	15	10	69.7	0.3849416377(-3)	2.07	4.14
45	30	10	23.2	45	30	10	40.7	0.2880052770(-1)	1.76	5.53
55	30	22	0.11	55	30	22	0.21	0.3335391435(-5)	2.17	6.18

* Parantezler üstelli çarpanları, t_1 ve t_2 de sırasıyla binom katsayılı ve faktöriyelli ifade için CPU zamanını göstermektedir.

Tablo 2. Keyfi kuantum sayıları ve perdeleme sabitleri için potansiyel enerji integralleri ve CPU zamanları* . Z=29.

n	ℓ	m	ζ	n'	ℓ'	m'	ζ'	$V_{n\ell m, n'\ell' m'}(\zeta, \zeta')$	$t_1(\mu s)$	$t_2(\mu s)$
2	1	0	6	2	1	0	3.5	-5.7562785368(+1)	2.07	2.07
3	2	0	42.5	3	2	0	15.5	1.1923697636(+2)	2.07	2.07
11	8	5	29.5	11	8	5	53	-4.1096423996(+1)	2.45	2.76
20	15	10	5.5	20	15	10	45	-1.3778577100(-7)	2.39	3.45
30	15	10	28.5	30	15	10	36.5	-1.9723122886(+1)	2.39	3.83
45	30	25	37	45	30	25	41.5	-2.1776236887(+1)	2.45	4.83
55	30	22	3	55	30	22	6.5	-7.6323658676(-4)	2.39	5.53

* Parantezler üstelli çarpanları, t_1 ve t_2 de sırasıyla binom katsayılı ve faktöriyelli ifade için CPU zamanını göstermektedir.

Tablo 3. Keyfi kuantum sayıları ve perdeleme sabitleri için kinetik enerji integralleri ve cpu zamanları* .

n	ℓ	m	ζ	n'	ℓ'	m'	ζ'	$T_{n\ell m, n'\ell' m'}(\zeta, \zeta')$	$t_1(\mu s)$	$t_2(\mu s)$
2	1	0	21.5	2	1	0	48.0	3.1263538587(+2)	4.46	4.84
3	2	0	4.5	3	2	0	11.5	8.4901726002(0)	4.15	4.84
11	8	5	20.0	11	8	5	43.0	4.5480078208(+1)	4.52	6.53
20	15	10	47.0	20	15	10	5.5	7.0123860000(-9)	4.46	8.60
30	15	10	52.0	30	15	10	33.5	2.6517169928(-1)	4.15	10.30
45	30	25	1.5	45	30	25	2.0	4.8308983931(+1)	4.46	13.82
55	30	22	7.0	55	30	22	15.0	4.0332611263(-3)	4.46	15.89

* Parantezler üstelli çarpanları, t_1 ve t_2 de sırasıyla binom katsayılı ve faktöriyelli ifade için CPU zamanını göstermektedir

Kaynaklar:

- [1] Roothaan, C. C. Self-Consistent Field Theory for Open Shells of Electronic Systems, Rev. Mod. Phys. 32: 179, 1960.
- [2] Rico, J. F., Lopez, R. and Ramirez, G. Improved Algorithm for the Calculation of One-Electron Two-Center Integrals with STOs, J. Chem. Phys. 91: 4213, 1989.
- [3] Mekelleche, S. M. and Baba-Ahmed, A. Calculation of the One-Electron Two-Center Integrals Over Slater-Type Orbitals by Means of the Ellipsoidal Coordinates Method, Int. J. Quant. Chem. 63: 843, 1996.
- [4] Guseinov, I. I. Analytical Evaluation of Two-Center Coulomb, Hybrid and one-Electron Integrals for Slater-Type Orbitals J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 3: 1399, 1970
- [5] Silver, D. M. and Rudenberg, K. Coulomb Integrals Over Slater-Type Atomic Orbitals, J. Chem. Phys. 49: 1301, 1968.

- [6] Hierse, W. And Oppeneer, P. M. Unified Kernel Function Approach to Two-Center Integrations in Quantum-Chemical Calculations, J. Chem. Phys. 99: 1278, 1993.
- [7] Rico, J. F., Lopez, R. and Ramirez, G. Calculation of the One-Electron Two Center Integrals with STOs Using Recurrence-Based Algorithms, Comput. Chem. 9: 790, 1988.
- [8] Guseinov, I. I. On the Evaluation of Multielectron Molecular Integrals Over Slater-Type Orbitals Using Binomial Coefficients, J. Mol. Struc. (Theochem) 335: 17, 1995.
- [9] Guseinov, I. I., Öztekin, E. and Hüseyin, S. Computation of Molecular integrals Over Slater-Type orbitals, Part VI. Calculation of Overlap Integrals with the same screening paramaters Using Gegenbauer Coefficients, J. Mol. Struc. (Theochem) 536: 59, 2000.
- [10] Talman, J. D. Expression for Overlap Integrals of Slater Orbitals, Pyhs. A. Rev. 48:243, 1993.
- [11] Edmonds, A. R. Angular Momentum in Quantum Mechanics. Second Edition, Princenton Universty Press, New Jersey, 1960.
- [12] Messiah, A. Quantum Mechanics. Appendix BIV, Amsterdam, 1961.