

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OVERLAP İNTEGRALLERİNİN
DOĞRUDAN VE TEKRARLAMA BAĞINTILARI
İLE HESAPLANMALARININ KARŞILAŞTIRILMASI

Ömer Faruk ÖZDEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİMDALI

KONYA, 2009

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OVERLAP İNTEGRALLERİNİN
DOĞRUDAN VE TEKRARLAMA BAĞINTILARI
İLE HESAPLANMALARININ KARŞILAŞTIRILMASI

Ömer Faruk ÖZDEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez 06 / 03 / 2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
oy birliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL

(Başkan)

Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ

(Üye)

Yrd. Doç. Dr. Erhan AKIN

(Danışman)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

OVERLAP İNTEGRALLERİNİN DOĞRUDAN VE TEKRARLAMA BAĞINTILARI İLE HESAPLANMALARININ KARŞILAŞTIRILMASI

Ömer Faruk ÖZDEMİR

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Erhan AKIN

2009, 53 Sayfa

Jüri : Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL
Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ
Yrd. Doç. Dr. Erhan AKIN

Bu çalışmada Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden overlap integrallerinin hesaplanması için Guseinov ve arkadaşlarının (1998) önerdiği doğrudan hesaplama yöntemi ile Guseinov ve Mamedov'un (1999) önerdiği tekrarlamalı hesaplama yöntemi bilgisayar hesaplamaları ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmada real*16 duyarlıklı Intel Fortran Complier kullanılmıştır.

Yapılan hesaplamaların literatür ile karşılaştırılmaları sonucunda perdeleme ile ilgili t parametresinin sıfıra eşit olduğu durumda her iki yöntemden elde edilen sonuçların literatürle tam olarak uyumlu olduğu, büyük kuantum sayılarında t nin sıfıra yakın değerlerinde ise doğrudan hesaplama yönteminin literatürle uyum içindeyken, tekrarlamalı hesaplama yönteminin literatürle tam olarak uyuşmadığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler : Slater-tipi orbitaller, overlap integralleri

ABSTRACT

PhD Thesis

COMPARISON OF DIRECT AND RECURRENCE RELATIONS BASED CALCULATIONS OF OVERLAP INTEGRALS

Ömer Faruk ÖZDEMİR

**Selçuk University
Graduate School of Naturel and Applied Sciences
Department of Physics**

Advisor : Assist. Prof. Dr. Erhan AKIN

2009, 53 Sayfa

**Jüri : Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL
Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ
Yrd. Doç. Dr. Erhan AKIN**

In this study, direct calculation method proposed by Guseinov at all (1998) have been compared with recursive calculation method of Guseinov and Mamedov (1999) for the calculation of overlap integrals over slater-type orbitals. Intel Fortran Compiler with real*16 precision arithmetic have been used in this comparison.

Comparing the results of the calculations with the literature have shown that both methods were in exact agreement with the literature when t equals zero. However for large quantum numbers and very small t values while the results of the direct calculation method is in good agreement with the literature, the results of recursive method show some discrepancy.

Key Words : Slater-type orbitals, overlap integrals.

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-----|
| ÖZET | iii |
| ABSTRACT | iv |
| ÖNSÖZ | vi |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1. Overlap (Örtüşüm) İntegrallerinin Atom ve Moleküllerin Elektronik Yapı Hesaplamalarındaki Yeri ve Önemi | 1 |
| 1.2. Slater Tipi Atom Orbitalleri | 8 |
| 1.3. Slater-tipi Atom Orbitalleri Üzerinden Overlap(Örtüşüm) İntegrallerini Hesaplama Yöntemleri | 15 |
| 2. OVERLAP (ÖRTÜŞÜM) İNTEGRALLERİNİN DOĞRUDAN VE TEKRARLAMA BAĞINTILARI | 19 |
| 2.1. A_n ve B_n Yardımcı Fonksiyonlarını Kullanan Doğrudan Hesaplama Yöntemi | 20 |
| 2.2. Temel Overlap (Örtüşüm) İntegrallerini Kullanan Tekrarlama Bağıntıları ile Hesaplama Yöntemi | 32 |
| 3. BİLGİSAYAR HESAPLAMALARI | 36 |
| 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA | 48 |
| KAYNAKLAR | 51 |

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Atom ve moleküllerin yapı hesaplamalarında kuantum teorisinin en iyi sonuçları verdiği bilinmektedir. Ancak kuantum teorisi kullanılırken potansiyel enerji fonksiyonunun çok karmaşık olması nedeniyle bazı yaklaşımlar yapmak zorunluluğu vardır. Bu yaklaşımlardan en çok kabul göreni ise Hartree-Fock yöntemidir. Hartree-Fock yönteminin atom ve moleküllere uygulanmasında ise Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden overlap integralleri ile karşılaşılr. Bu nedenle overlap integrallerinin hızlı ve duyarlı bir şekilde hesaplanması çok önemlidir. Bu tez çalışmasında Guseinov'un öncülüğünde ortaya çıkan eliptik koordinatlardan yararlanan doğrudan hesaplama yöntemi ile tekrarlamalı hesaplama yönteminin sonuçları bilgisayar hesaplamaları ile duyarlılık bakımından karşılaştırılmıştır.

Bu çalışma süresince; bilgi, deneyim ve özveriyle, hiçbir konuda yardımını esirgemeyen hocam Yrd. Doç. Dr. Erhan AKIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Ömer Faruk ÖZDEMİR
2009-KONYA

1. GİRİŞ

1.1 Overlap (Örtüşüm) İntegrallerinin Atom ve Moleküllerin Elektronik Yapı Hesaplamalarındaki Yeri ve Önemi

Atom varsayımı ilk olarak eski Yunan filozoflar tarafından ortaya atılmıştır. Bu varsayıma göre atom maddenin bölünemeyen en küçük yapı taşıdır. Bu varsayım 18. yüzyılın sonları ile 19. yüzyılın başlarında bilim adamlarının, kimyanın nicel olaylarını yorumlama çalışmaları sonucunda varsayım olmaktan çıkarak bilimsel bir kuram haline gelmiştir. Bu dönemde bölünemez atom modelinden yola çıkılarak gazların kinetik kuramı ve çok sayıda atomdan oluştuğu düşünülen maddenin makroskobik özelliklerini açıklamaya çalışan istatistiksel klasik mekanik ortaya çıkmıştır. Bu söylediklerimize göre atomların dolayısıyla atomlardan oluşan moleküllerin yapı ve davranışlarının teorik olarak açıklanma çalışmalarının başlangıcının 18. yüzyıl sonları ile 19. yüzyıl başları olduğu söylenebilir. Bundan sonraki teorik çalışmalar ise Thomson ve Rutherford'un çalışmalarıdır. J.J. Thomson'un 1897'de deneysel olarak elektronu bulmasıyla atomun bölünemez olduğu düşüncesi yıkılmıştır. Daha sonra Rutherford'un 1910 yılındaki deneyleri sonucunda, elektronların, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile tüm artı yükleri içerisinde bulunduran ve elektrondan çok çok ağır olan bir çekirdek çevresinde döndüğünü ortaya atan uydu modeli ortaya çıkmış ve bu atoma "Rutherford atomu" adı verilmiştir. Kısa bir süre sonra bu modelin elektromanyetik teori ile çeliştiği ortaya çıkmıştır. Klasik elektromanyetik teoriye göre ivmeli hareket yapan cisimlerin ışınım yapmaları ve bu ışınımın sürekli bir spektrum oluşturması gerekir. Buna göre elektronların, çekirdek çevresinde ivmeli hareket yapmaları nedeniyle sürekli spektrum şeklinde ışınım yaparak spiral bir yörünge izleyip çekirdek üzerine düşmeleri gerekirdi. Oysa yapılan deneyler her atomun ancak bazı uyarmalar sonucunda, hep aynı, kendilerine özgü frekanslarda yani kesikli spektrum şeklinde ışınım yaptığını gösteriyordu. Bu yetersizliklerin ardından üç postülaya dayanan Bohr atom modeli (1913) ortaya atılmıştır. Bohr atom modelinde birinci postüla elektronların ışınım yapmadan dairesel yörüngelerde döndüğünü, ikinci postüla bu yörüngelerde elektronların açısal momentumunun kuantumlanmış yani Planck

sabitinin (h) tam katlarına eşit olduğunu, üçüncü postüla ise elektronların ancak izinli seviyeler arasında geçiş yaparak ışımaya yapabileceğini söylemektedir. Böylece kuantum kavramı ilk kez Bohr atom modelinde ortaya çıkmıştır. Daha sonraları bu modelin yalnızca hidrojen atomu için iyi sonuçlar verdiği diğer atomlar içinse iyi sonuçlar vermediği görülmüştür. Yani, Bohr atom modeli hidrojene özgü bir modeldir. Bununla birlikte Bohr teorisinin klasik teorilerle kuantum teorisi arasında bir köprü oluşturduğu düşünülebilir. Kuantum teorisinde atomdaki hareketli parçacıklara bir dalga gözüyle bakılır. Bu nedenle kuantum teorisi dalga mekaniği teorisi olarak da adlandırılır.

Bazı deneyler de teorik çalışmalar için önemli yapı taşları oluşturmuştur. Örneğin 1914 yılında gerçekleştirilen Franck-Hertz deneyinde atomun enerji düzeylerinin kuantumlu olduğu bulunmuştur. 1924 yılında yapılan Stern-Gerlach deneyinde ise atomun spin açısız momentumunun kuantumlu olduğu bulunmuştur (Eisberg and Resnick 1985).

Bu kuantumlu yapıları Bohr teorisinin karşılayamaması üzerine 1926 yılında ortaya atılan Schrödinger dalga teorisi atomik yapıyı açıklamak için kullanılmıştır. Bu teorik çalışmaların deneysel gözlemlerle çok iyi uyum gösterdiği bulunmuştur. Atomik yapıyı bu şekilde açıklamaya çalışan modele “dalga modeli” ya da “kuantum mekanişsel atom modeli” adı verilmiştir. Her ne kadar bu model atomların tümünün ayrıca moleküllerin elektronik yapısını tam olarak açıklayamasa da atomik ve moleküler elektronik yapının açıklanmasında izlenecek yolu çizmesi bakımından en önemli atom modelidir.

Atomun kuantum mekanişsel modeli öncelikle hidrojen atomuna uygulanmıştır. Bu amaçla hidrojenin elektronunun toplam enerjisi E ve potansiyel enerjisi $-\frac{ke^2}{r}$, Schrödinger dalga denkleminde yerine yazılarak ve $\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$ biçiminde değişkenlerine ayrılmış dalga fonksiyonu kullanılarak çözüme gidilmiştir. Bu çözüm sonucunda elektronun radyal hareketini anlatan radyal dalga fonksiyonu

$$R_{n\ell} = - \left\{ \left(\frac{2}{na_0} \right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3} \right\}^{1/2} \rho^\ell e^{-\rho/2} L_{qj}(\rho) \quad (1.1)$$

biçiminde elde edilmiştir. Burada a_0 Bohr yarıçapı olmak üzere $\rho = \frac{2r}{na_0}$ biçiminde

tanımlanmış olup $L_{qj}(\rho)$ ler ilgili Laguerre polinomlarıdır ($q = n + \ell$, $j = 2\ell + 1$).

Dalga fonksiyonunun açısıl kısımları ise

$$\Theta_{\ell m_\ell}(\theta) = (-1)^{\frac{(m_\ell + |m_\ell|)}{2}} \left[\frac{(2\ell + 1) (|\ell - m_\ell|)!}{2 (|\ell + m_\ell|)!} \right]^{1/2} P_{\ell m_\ell}(\cos \theta) \quad (1.2)$$

ve

$$\Phi_{m_\ell}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i m_\ell \phi} \quad (1.3)$$

biçiminde elde edilmiştir. (1.2) deki $P_{\ell m_\ell}$ ler ilgili Legendre fonksiyonlarıdır. Bu açısıl kısım çözümleri Slater-tipi atom orbitallerinin açısıl kısmı ile aynı olduğundan Kesim (1.2) de ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

Yukarıdaki çözüm hidrojen atomu için yapıldığından elektronun potansiyel enerjisi $-\frac{ke^2}{r}$ olarak alınmıştır. Ancak daha büyük atomlarda potansiyel enerji bu

şekilde basit bir küresel simetrik fonksiyon şeklinde değildir. Örneğin hidrojenden sonraki en küçük atom olan helyum için ($Z = 2$) potansiyel enerji fonksiyonu atomik

birimlerde $-\frac{Z}{|\vec{R} - \vec{r}_1|} - \frac{Z}{|\vec{R} - \vec{r}_2|} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$ biçiminde bir fonksiyondur. Ayrıca

Scrödinger denkleminde kinetik enerji terimi olarak atomik birimlerde

$-\frac{\nabla^2}{2M} - \frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2}$ terimi göz önüne alınmalıdır. Bununla birlikte potansiyel enerji

teriminde ince yapıyı oluşturan spin-yörünge etkileşim potansiyel enerjisi ve aşırı ince yapıya neden olan spin-spin etkileşim potansiyel enerjileri yazılmamıştır. Bunlar da yazıldığında çok basit bir atom olan helyum için bile Schrödinger dalga denklemi

artık çözülemeyecek derecede zorlaşır. Bu zorluk moleküller için de geçerlidir. Sonuç olarak atomik ve moleküler yapı hesaplamalarında Schrödinger dalga denkleminin doğrudan kullanılması mümkün değildir. Bu durumun sonucu olarak atomik ve moleküler yapı hesaplamalarında bazı ihmaller ve yaklaşımlar yapılarak çözüm aranmaktadır. Örneğin “Varyasyon Yöntemi” (Karaoğlu 1993) olarak bilinen yaklaşık yöntemde atomik ya da moleküler sistemin bütün özelliklerinin kuantum mekaniksel olarak hesaplanabilmesini sağlayan dalga fonksiyonunun bulunmasından vazgeçilip, tek bir özelliği çoğunlukla da enerjiyi en iyi verecek dalga fonksiyonu aranır. Bu yöntemde seçilen bir dalga fonksiyonuna ait çeşitli parametreler değiştirilerek en iyi enerji değerini veren dalga fonksiyonu elde edilir.

Başka bir yaklaşım yöntemi ise “Pertürbasyon Yöntemi”dir. Bu yöntemde öncelikle tam çözümü yapılabilen ve gerçek sisteme benzeyen bir sistem modeli göz önüne alınır ve gerçek sistemin, bu model sistemin küçük değişimler içeren bir hali olduğu varsayılır (Karaoğlu 1993). Pertürbasyon denilen bu küçük değişimlerden gelen düzeltme ve ek etkiler, pertürbe olmamış model sisteme ait dalga fonksiyonları kullanılarak elde edilir. Yani pertürbe edilmiş sisteme (gerçek sistem) ait özdeğer, pertürbe edilmemiş sistemin (model sistem) özdeğerine ek etkiler katılarak bulunmaktadır.

Atomik ve moleküler sistemlerin elektronik yapı hesaplamalarında kullanılan temel yaklaşımlardan biri de “Özuyumlu Alan (Self Consistent Field, SCF) Yöntemi”dir. Bu yaklaşımda sistemin her bir elektronunun diğer tüm elektronların oluşturduğu ortalama bir potansiyel alanında hareket ettiği varsayılır. Yani elektronun artık etkin yükü Z_{eff} olan bir çekirdek etrafında dolandığı varsayılır ve böylece atom ya da molekülün her bir elektronu için enerji düzeyleri ve dalga fonksiyonları hesaplanır. Ancak bir elektron için örneğin iki atomlu bir molekülde iki merkez gibi çok merkezli durumda tam çözümün yapılamaması nedeniyle SCF yaklaşımı içinde yeni bir yaklaşımdan yararlanılması gereği ortaya çıkmıştır. Bu yaklaşımlardan en çok kabul göreni ise Hartree - Fock yaklaşımıdır (Hartree 1928, Fock 1930). Daha sonra bu yaklaşım Rotthaa'nın (1951) da katkılarıyla Hartree - Fock - Roothaan yaklaşımı (HFR) olarak adlandırılmıştır. HFR yaklaşımında her bir elektronun hareketi atomlar için bir atomik orbital, moleküller için ise bir moleküler

orbitalle betimlenir. Sistemin dalga fonksiyonu ise bu bir elektronlu atomik ya da moleküler spin orbitallerinden oluşturulan ve “Slater determinanı” adı verilen bir determinant dalga fonksiyonudur. Bu determinant dalga fonksiyonu;

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_{n_1}(1) & u_{n_1}(2) & \cdots & u_{n_1}(N) \\ u_{n_2}(1) & u_{n_2}(2) & \cdots & u_{n_2}(N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ u_{n_N}(1) & u_{n_N}(2) & \cdots & u_{n_N}(N) \end{vmatrix} \quad (1.4)$$

biçiminde tanımlanır. Burada N sistemin elektron sayısını, n_i ($i=1,2,3,\dots,N$) elektronun durumunu betimleyen kuantum sayıları çokluğunu, $u_{n_i} = u_i u_{m_s}$ ise moleküler spin orbitalini göstermektedir. u_i bu moleküler spin orbitalinin uzaysal kısmıdır ve u_{m_s} elektronun spin fonksiyonudur. Açık kabuklu sistemler için ise ψ dalga fonksiyonu determinant dalga fonksiyonlarının lineer toplamı biçiminde alınır (Roothaan 1960). i . Moleküler orbitalin lineer toplam katsayıları c_{ij} olmak üzere bu moleküler orbital

$$u_i = \sum_j c_{ij} \chi_j \quad (1.5)$$

biçiminde yazılır. Burada χ ler slater-tipi atom orbitalleridir ve Kesim 1.2 de ayrıntılı olarak ele alınacaktır. Moleküler orbitallerin bu şekilde lineer toplam olarak yazılması “Molecular Orbitals Linear Combination of Atomic Orbitals” (MO LCAO) yönteminin temelini oluşturur (Roothaan 1951). Bu yöntemde molekülün dalga fonksiyonu (1.4) eşitliği ile verilen Slater determinanı olarak alınır ve “Varyasyon Yöntemi” kullanılarak kapalı kabuklu sistemler için

$$\sum_j (F_{pj} - \varepsilon_i S_{pj}) c_{ij} = 0 \quad (1.6)$$

denklemleri elde edilir (Roothaan 1951) ve bu denklemlere HFR denklemleri adı verilir. Burada ε_i , i . moleküler orbitaldeki elektronun toplam enerjisidir. Buradaki

$$F_{pj},$$

$$F_{pj} = H_{pj} + G_{pj} \quad (1.7)$$

biçiminde olup

$$H_{pj} = \int_{\tau} \chi_p \left(-\frac{\nabla^2}{2} - \sum_a \frac{Z_a}{r_a} \right) \chi_j d\tau \quad (1.8)$$

ve

$$G_{pj} = \sum_i \sum_{rs} c_{ir} c_{is} (2J_{pjrs} - J_{psjr}) \quad (1.9)$$

biçiminde tanımlıdır. Bu eşitliklerde Z_a , a çekirdeğinin yükü, r_a elektronun bu çekirdeğe olan uzaklığıdır. (1.9) eşitliğindeki J ler ise p, j, r, s kodlu Slater atom orbitalleri üzerinden Coulomb integralleridir (Özmen 2002).

(1.6) denklemindeki S ler bu tez çalışmasında incelenecek olan overlap integralleridir. χ_p ve χ_j Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden overlap integrali

$$S_{pj} = \int_{\tau} \chi_p^* \chi_j d\tau \quad (1.10)$$

biçiminde tanımlanır (Guseinov 1970). Buradan görüldüğü gibi HFR yöntemi kullanılarak molekülün (1.4) ile verilen dalga fonksiyonunun elde edilmesi için (1.6) ile verilen HFR denklemlerinin dolayısıyla da bu denklemlerde gerekli olan overlap integrallerinin duyarlı bir şekilde hesaplanması gerekir.

Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden overlap integrallerinin doğru olarak hesaplanmasının en önemli olduğu yer HFR denklemlerinin çözümü olmakla birlikte; bu integraller molekülün herhangi bir fiziksel özelliği hesaplanırken de gerekli olabilir. Örneğin HFR dalga fonksiyonları kullanılarak molekülün F ile verilen fiziksel özelliği hesaplanmak istenirken, Kuantum Mekaniğinin beklenen değer postülasına göre

$$\langle F \rangle = \int_{\tau} \psi^* \hat{F} \psi d\tau \quad (1.11)$$

integralinin çözülmesi gerekir. Burada ψ (1.4) ile verilen Slater determinantıdır. (1.11) integrali hesaplanırken ise

$$\langle F \rangle_{ab} = \int_{\tau} \chi_a^* \hat{F} \chi_b d\tau \quad (1.12)$$

şeklinde integrallerle karşılaşılır. Burada \hat{F} , molekülün a çekirdeğinde merkezlenmiş bir operatör olmak üzere χ_a ve χ_b sırasıyla molekülün a ve b çekirdeklerinde merkezlenmiş Slater-tipi atom orbitalleridir. Buna göre (1.12) integrali iki-merkezli bir integraldır. Guseinov böyle çok merkezli integralleri hesaplamak için b çekirdeğinde merkezlenmiş Slater-tipi atom orbitallerini a çekirdeğinde merkezlenmiş Slater-tipi atom orbitallerinin lineer toplamı biçiminde ifade etmiştir (Guseinov 1978, 1980, 1984, 1995). Bu ifade ;

$$\chi_{n_b \ell_b m_b}(\zeta_b, \vec{r}_b) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=0}^{\mu-1} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} V_{\mu\nu\sigma, n_b \ell_b m_b}^N(\zeta_a, \zeta_b; \vec{R}_{ab}) \chi_{\mu\nu\sigma}(\zeta_a, \vec{r}_a) \quad (1.13)$$

biçimindedir. Buradaki V ler taşıma katsayıları olarak adlandırılır ve açık ifadesi

$$V_{n_a \ell_a m_a, n_b \ell_b m_b}^N(\zeta_a, \zeta_b; \vec{R}_{ab}) = \sum_{n'=\ell_b+1}^N \Omega_{n_a n'}^{\nu}(N) S_{n' \ell_a m_a, n_b \ell_b m_b}(\zeta_a, \zeta_b; \vec{R}_{ab}) \quad (1.14)$$

biçimindedir.

$$\omega_{n'n}^{\ell} = (-1)^{n+\ell+1} [F_{n+\ell+1}(n'+\ell+1) F_{n-\ell-1}(n'-\ell-1) F_{n-\ell-1}(2n)]^{1/2} \quad (1.15)$$

olmak üzere

$$\Omega_{nk}^{\ell}(N) = \sum_{n'=\max(n,k)}^N \omega_{n'n}^{\ell} \omega_{n'k}^{\ell} \quad (1.16)$$

biçiminde tanımlıdır. (1.14) ifadesindeki S ler yine (1.10) da tanımlanan overlap integralleridir. Buna göre molekülün herhangi bir fiziksel özelliğini hesaplamak için Guseinov'un seri açılım yöntemi kullanıldığında da overlap integrallerinin duyarlı bir şekilde hesaplanması büyük önem taşımaktadır. İlerideki kesimlerde göreceğimiz

gibi Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden overlap integrallerini hesaplamak için literatürde birçok yöntem bulunmaktadır. Bu çalışmada ise Guseinov ve arkadaşlarının (1995) doğrudan hesaplama yöntemi ile Guseinov ve Mamedov'un (1999) tekrarlama bağıntısı ile hesaplama yöntemi karşılaştırılacaktır.

1.2. Slater Tipi Atom Orbitalleri

Hartree – Fock'un özuyumlu alan (SCF) yönteminden (Hartree 1928, Fock 1930) yararlanılarak elde edilen bir elektronlu atomik dalga fonksiyonları yalnızca sayısal tablolar şeklinde verilebilmekteydi. İncelenecek sistem bir molekül olduğunda moleküler orbitaller (1.5) ifadesinde verildiği gibi atomik orbitallerin lineer toplamı şeklinde yazılamaz. Bu nedenle atomların bir elektronlu dalga fonksiyonlarının analitik olarak yazılabilmesi için Guillemin ve Zener (1930) ve Zener (1930) bazı çalışmalar yapmışlardır. Guillemin ve Zener bu çalışmalarda atomik orbitalleri elde etmek için Schrödinger dalga denkleminin çözümüne "Varyasyon Yöntemi" ile belirledikleri ek parametreler katmışlardır. Ancak büyük atomlarda "Varyasyon Yöntemi" iyi sonuçlar vermemiştir. Bunun nedeni, bu atomlar çok fazla elektrona sahip olduklarından, çok fazla ortogonalite ve çok sayıda varyasyon parametresiyle karşılaşılmasıdır.

Slater (1930) deneysel sonuçlardan da yararlanarak Guillemin ve Zener'in sonuçlarını büyük atomlar için genelleştirmiş ve keyfi bir atom veya iyon için atom orbitallerini analitik olarak yazmayı sağlayan bir yaklaşım yöntemi önermiştir. Bu yaklaşım yönteminde; atomun herhangi bir elektronunun, yükü $Z - \gamma$ olan bir çekirdeğin oluşturduğu merkezci alanda hareket ettiği varsayılır. Burada Z çekirdeğin yükü, γ ise çekirdeğin yükünün diğer elektronlar tarafından perdelenmesini gösteren bir sabittir.

Slater, atom orbitallerini analitik olarak yazabilmek için bazı kurallar önermiştir. Bu kurallar aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

1. Belli bir elektronun gördüğü etkin çekirdek yükü $Z_{n\ell} = Z - \gamma_{n\ell}$ bağıntısından bulunur. Burada Z çekirdeğin gerçek yükü $\gamma_{n\ell}$ ise $n\ell$ orbitalindeki elektronun perdeleme sabitidir.
2. Perdeleme sabitlerini bulmak için elektronlar çekirdeğe uzaklığına göre içten dışa doğru $(1s)$, $(2s, 2p)$, $(3d)$, $(4s, 4p)$, ... gibi gruplara ayrılırlar.
3. Her grubun perdeleme sabitine katkısı aşağıdaki gibi bulunur ;
 - a. Merkezden dışa doğru düşünülerek, incelenen elektronun bulunduğu grubun dışındaki gruplarda bulunan elektronların katkısı sıfırdır.
 - b. Aynı gruptaki diğer her bir elektron için katkı 0.35 tir. Eğer incelenen elektron $(1s)$ grubunda ise bu grubun ikinci elektronunun katkısı ise 0.30 dur.
 - c. İncelenen elektron (s,p) gruplarından birinde ise, bir iç gruptaki her elektron için katkı 0.85 , daha iç gruplardaki her elektron için ise 1.0 dır.
 - d. İncelenen elektron d ve f grubunda ise içteki bütün elektronlar için tam perdeleme olduğu varsayılır ve perdeleme sabitine içteki her elektronun katkısı 1.0 alınır.
4. K, L ve M kabukları için etkin kuantum sayısı $n^* = n$ alınır. N, O ve P kabukları için ise sırasıyla 3.7, 4.0 ve 4.2 alınır.

Perdeleme sabitinin sayısal değerleri ayrıca “Özuyumlu alan yöntemi”nden (SCF) de belirlenebilir. Bu yöntemde perdeleme sabiti ζ varyasyon parametresi olarak göz önüne alınır. Bu şekilde elde edilen bir elektronlu dalga fonksiyonları en iyi atom orbitalleri olarak adlandırılır (Roothaan 1960).

ζ perdeleme sabiti Slater kurallarından bulunan atom orbitallerine Slater atom orbitalleri, başka yöntemlerden bulunan atom orbitallerine ise Slater-tipi atom orbitali (STO) adı verilir.

Clementi ve arkadaşlarının (1963, 1967) yaptığı çalışmalarda küçük atomlar için hem Slater kurallarından hem de SCF yönteminden elde edilen ζ lar ile yapılan enerji hesaplamaları iyi sonuç verirken, büyük atomlar için Slater kuralları ile yapılan hesaplamaların iyi sonuç vermediği görülmüştür.

Hidrojene benzer atomların (yani bir çekirdek ve bir elektronu olan atomlar) dalga fonksiyonlarının radyal kısmı r ye göre $(n-\ell)$ tane terim içeren bir polinomdur. Bu polinomun en yüksek mertebeli terimi ℓ ye bağlı değildir ve r^{n-1} şeklindedir. Burada n baş kuantum sayısı, ℓ yörünge açıl momentum kuantum sayısıdır. Slater, atomların fiziksel özelliklerini hidrojen benzeri atomların dalga fonksiyonları ile hesaplarken en önemli terimin r^{n-1} li terim olduğunu önermiştir. Bu nedenle Slater-tipi atom orbitallerinin radyal kısmı

$$R_n(\zeta, r) = A_{n^*}(\zeta) r^{n^*-1} e^{-\zeta r} \quad (1.17)$$

biçimindedir. Burada $\zeta = \frac{Z-\gamma}{n^*}$, $A_{n^*}(\zeta)$ normalizasyon katsayısı, n^* ise etkin baş kuantum sayısıdır. n^* tam değerler aldığı anda normalizasyon katsayısı

$$A_n(\zeta) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}}$$

olur ve bu durumda bir elektronlu Slater-tipi atom orbitalinin

radyal kısmı

$$R_n(\zeta, r) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (1.18)$$

biçimindedir (Slater 1930).

Hidrojen benzeri atom orbitallerinin yalnızca bir terimini (en büyük r li terim) alması nedeniyle atomun bazı fiziksel özellikleri, Slater-tipi atom orbitalleri kullanılarak hesaplandığında bazı hassas değerler hesaplanamamaktadır. Örneğin Slater-tipi atom orbitalleri ile yapılan hesaplamada ns ve np orbitallerinin enerjileri aynı bulunmaktadır.

Slater-tipi atom orbitallerinin (STO) açıl kısmı ise Schrödinger denkleminin hidrojen atomu için çözümünden gelir. Bu çözümde hidrojenin elektronu zamandan bağımsız küresel bir potansiyelin altında olduğundan Schrödinger denklemi değişkenlerine ayrılır. Schrödinger denklemini değişkenlerine ayırarak çözmek için dalga fonksiyonu

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (1.19)$$

biçiminde değişkenlerine ayrılır. Bu durumda küresel koordinatlarda Schrödinger denklemi sol tarafı r ve θ nın sağ tarafı ise ϕ nin fonksiyonu olan bir denklem olur. Böyle bir denklik ancak sol ve sağ tarafın bir sabite eşit olması durumunda mümkündür. Bu sabit $-m_\ell^2$ şeklinde bir kuantum sayısıdır. Böylece denklemin sağ tarafı $-m_\ell^2$ ye eşitlenirse

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m_\ell^2\Phi = 0 \quad (1.20)$$

Bu diferansiyel denklemin çözümü ise normalize edilmiş şekliyle;

$$\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im_\ell\phi} \quad (1.21)$$

biçimindedir. Schrödinger denkleminin sol tarafının $-m_\ell^2$ ye eşitlenmesi durumunda düzenleme yapılırsa bu kez de sol tarafı yalnızca r ye sağ tarafı yalnızca Θ ya bağlı bir denklem elde edilir. Yine böyle bir denklemin mümkün olabilmesi için bu denklemlerin her birinin bir sabite eşit olması gerekir. Bu sabit de yine bir kuantum sayısı olan ℓ cinsinden $\ell(\ell+1)$ dir. Bu durumda Θ ya bağlı denklemin çözümü $\zeta = \cos\theta$ olmak üzere

$$\Theta(\theta) = N_{\ell, m_\ell} P_{\ell, m_\ell}(\zeta) \quad (1.22)$$

biçimindedir. Burada N_{ℓ, m_ℓ} normalizasyon sabiti olarak adlandırılır ve

$$N_{\ell, m_\ell} = (-1)^{\frac{m_\ell + |m_\ell|}{2}} \left[\frac{(2\ell + 1) (\ell - |m_\ell|)!}{2 (\ell + |m_\ell|)!} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.23)$$

ile verilir. (1.22) deki $P_{\ell, m_\ell}(\zeta)$ ise ilgili Legendre polinomu ve

$$P_{\ell, m_\ell}(\zeta) = (1 - \zeta)^{\frac{m_\ell}{2}} \frac{d^{m_\ell} P_\ell(\zeta)}{d\zeta^{m_\ell}} \quad (1.24)$$

şeklinde tanımlanır. Burada $P_\ell(\zeta)$ ise normal Legendre polinomu olarak adlandırılır ve

$$P_\ell(\zeta) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{d\zeta^\ell} (\zeta^2 - 1)^\ell \quad (1.25)$$

Rodrigues formülünden türetilir. İlgili Legendre polinomlarının daha kullanışlı olan birçok analitik ifadesi bulunmaktadır. Bu analitik ifadelerden ikisi aşağıda verilmiştir (Guseinov 1998).

$$P_{\ell\lambda}(\zeta) = \sum_{k=0}^{\ell-\lambda} a_{\ell\lambda}^k \left(\cos \frac{\theta}{2} \right)^{\lambda+2k} \left(\sin \frac{\theta}{2} \right)^{\lambda+2k} \quad (1.26)$$

Burada $\zeta = \cos \theta$ ve $F_m(n) = \frac{n!}{m!(n-m)!}$ binom katsayıları olmak üzere

$$a_{\ell\lambda}^k = \left[\frac{(2\ell + 1)}{2} \frac{F_\ell(2\ell)}{F_{\ell+\lambda}(2\ell)} \right]^{\frac{1}{2}} (-1)^{\ell-k} F_k(\ell) F_{\lambda+k}(\ell) \quad (1.27)$$

dır.

$$P_{\ell\lambda}(\cos \theta) = (1 - \cos^2 \theta)^{\frac{\lambda}{2}} \sum_k b_{\ell\lambda}^k (\cos \theta)^{\ell-\lambda-2k} \quad (1.28)$$

Burada $0 \leq k \leq \frac{1}{2} \left\{ \ell - \lambda - \frac{1}{2} [1 - (-1)^{\ell-\lambda}] \right\}$ ve

$$b_{\ell\lambda}^k = \frac{1}{2^\ell} \left[\frac{2\ell+1}{2F_\lambda(\ell)F_\lambda(\ell+1)} \right]^{\frac{1}{2}} (-1)^k F_k(\lambda+k) F_{\ell-k}(2\ell-2k) \times F_{\ell-\lambda-2k}(\ell-k) \quad (1.29)$$

dır.

Yukarıda anlatıldığı şekilde Schrödinger denkleminin hidrojen atomu için yapılan çözümünden elde edilen $\Theta(\theta)$ ve $\Phi(\phi)$ açısız fonksiyonlarının çarpımı küresel harmonikler olarak adlandırılır ve $Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi)$ ile gösterilirler. Buna göre küresel harmonikler

$$Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} N_{\ell m} P_{\ell m}(\cos\theta) e^{\pm im\phi} \quad (1.30)$$

ile verilir.

Bazı küresel harmonikler Çizelge 1.1 de verilmiştir.

Çizelge 1.1: Bazı Küresel Harmonikler

| ℓ | m_ℓ | Küresel Harmonik |
|--------|----------|--|
| 0 | 0 | $Y_{00} = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}}$ |
| 1 | -1 | $Y_{1-1} = -\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{-i\phi}$ |
| | 0 | $Y_{10} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$ |
| | 1 | $Y_{11} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{i\phi}$ |
| 2 | -2 | $Y_{2-2} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{-2i\phi}$ |
| | -1 | $Y_{2-1} = -\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi}$ |
| | 0 | $Y_{20} = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2 \theta - 1)$ |
| | 1 | $Y_{21} = \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$ |
| | 2 | $Y_{22} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{2i\phi}$ |

Böylece (1.18) ile verilen radyal kısım ve (1.30) ile verilen açısız kısım kullanılarak Slater-tipi atom orbitalleri

$$\chi_{n\ell m}(\zeta, \vec{r}) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (1.31)$$

biçiminde tanımlanır. Slater-tipi atom orbitallerinin açısız kısmı yani küresel harmonikler

$$\int_{\Omega} Y_{\ell m}^*(\theta, \phi) Y_{\ell' m'}(\theta, \phi) d\Omega = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \quad (1.32)$$

ortonormallik şartını sağlarken, radyal kısım normalizasyon şartını sağlarlar ancak ortogonalite şartını sağlamazlar. Yani

$$\int_r R_n(\zeta, \vec{r}) R_{n'}(\zeta', \vec{r}) r^2 dr = \frac{(n+n')!}{\sqrt{(2n)!(2n')!}} (1+t)^{n+\frac{1}{2}} (1-t)^{n'+\frac{1}{2}} \quad (1.33)$$

dır. Burada $t = (\zeta - \zeta')/(\zeta + \zeta')$ biçiminde tanımlanmıştır. Böylece Slater-tipi atom orbitalleri için ortonormallik bağıntısı

$$\int_{\tau} \chi_{n\ell m}^*(\zeta, \vec{r}) \chi_{n'\ell' m'}(\zeta', \vec{r}) d\tau = \frac{(n+n')!}{\sqrt{(2n)!(2n')!}} (1+t)^{n+\frac{1}{2}} (1-t)^{n'+\frac{1}{2}} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \quad (1.34)$$

biçiminde yazılabilir.

1.3. Slater-tipi Atom Orbitalleri Üzerinden Overlap (Örtüşüm) İntegrallerini Hesaplama Yöntemleri

STO'lar üzerinden overlap integrallerinin hesaplanmasında bazı önemli çalışmalar Sharma (1976), Jones (1981, 1987), Bhattacharya ve Dhabal (1986), Tai (1992) ve Talman'ın (1993) yaptığı çalışmalardır. Sharma'nın çalışmasında, b merkezinde merkezlenen atom orbitali α ile gösterilen radyal fonksiyonlar kullanılıp a çekirdeğinde merkezlenmiş fonksiyonlarla ifade edilerek, iki merkezli overlap

integralleri tek merkezli integraller haline getirilerek hesaplamalar yapılmıştır. Jones'un 1981 yılındaki çalışmasında overlap integrallerinin çözümü A, B ve C katsayılarından oluşan bir toplam şeklinde verilmiş ve A, B, C katsayıları tablolar halinde sunulmuştur. Jones'un 1987 yılındaki çalışmasında ise küçük kuantum sayılı overlap integrallerini hesaplamak için Löwdin'in α fonksiyonları (Löwdin 1948) kullanılarak b çekirdeğinde merkezlenmiş bir Slater-tipi atom orbitali a çekirdeğinde merkezlenmiş fonksiyonlar cinsinden ifade edilip, integral tek merkezli integrale indirgenerek çözüm yapılmıştır. Bu çalışmada ayrıca büyük kuantum sayılı overlap integralleri için Taylor Seri açılımı şeklinde bir analitik çözüm verilmiştir. Bhattacharya ve Dhabal, Fourier konvülyasyon teoremini (Silverstone 1966) kullanarak her iki Slater atom orbitalinin Fourier dönüşümü ile iki merkezli integrali yine tek merkezli integrale indirgeyerek çözüme ulaşmışlardır. Tai, overlap integrallerini çözmek için reel küresel harmonikleri kullanmıştır. Bu şekilde s orbitalleri üzerinden overlap integralleri için modifiye küresel Bessel fonksiyonları üzerinden tek merkezli bir integral elde etmiş ve bu integral ifadesinde kısmi türevler olarak $\langle nS_a | n'S_b \rangle$ biçimindeki overlap integrallerinin çözümü için bir analitik ifade elde etmiştir. Talman'ın overlap integrallerinin çözümünde ise STO'lar $r^\ell Y_{\ell m}$ biçiminde tanımlanan katı küresel harmonikler cinsinden yazılarak bu katı küresel harmoniklerin yeni bir merkeze taşınmasından yararlanılmıştır.

Magnasco ve arkadaşlarının (1999) çalışmalarında, overlap integrallerinin çözümü için yeni bir taşıma yöntemi önerilmiştir. Bu taşımada öncelikle b çekirdeğinde merkezlenmiş Slater-tipi orbitali katı küresel harmonikler cinsinden yazılarak bu kısım a da merkezlenmiş katı küresel harmonikler cinsinden sınırlı sayıda terim içeren bir toplam şeklinde yazılmış ve Slater-tipi atom orbitallerinin geri kalan kısmı r nin kuvvetleri cinsinden sonsuz sayıda terim içeren bir toplam biçiminde ifade edilmiştir.

Öztekin ve arkadaşlarının 2001 yılında yaptıkları bir çalışmada (Öztekin ve ark. 2001) perdeleme sabiti aynı olan iki Slater-tipi atom orbitali üzerinden overlap integralinin radyal kısmının sayısal çözümleri üç farklı yöntem kullanılarak karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmada öncelikle overlap integralleri, $A_{n\ell\lambda, n'\ell'\lambda'}^\zeta$ ile

gösterilen katsayıların $p = \zeta R$ nin kuvvetleri ile çarpımlarının toplamı biçiminde ifade edilmiş ve bu A katsayıları üç farklı yöntemle hesaplanarak sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Özdoğan ve Orbay çalışmalarında (2001) farklı çekirdeklerde merkezlenmiş iki ilgili normalize Legendre polinomunun çarpımı için eliptik koordinatlarda bir formül türetmişler ve eliptik koordinatlardan yararlanarak tamsayı ve kesirli kuantum sayıları cinsinden iki merkezli overlap integralleri ve çekirdek etkileşim integralleri için sayısal sonuçlar vermişlerdir. Bu yöntem Guseinov'un 1970'de verdiği ve daha sonra Guseinov ve arkadaşlarının (1998) kullandığı formülle hemen hemen aynıdır.

Guseinov ve Mamedov'un çalışmaları ise (2002), Guseinov ve arkadaşlarının (1998) çalışmalarının kesirli kuantum sayılarına bir genelleştirilmesi şeklinde değerlendirilebilir.

Guseinov ve arkadaşlarının 2003 yılında yaptıkları bir çalışmada ise overlap integrallerinin hesaplanması için, b çekirdeğinde merkezlenmiş bir Slater-tipi atom orbitali a çekirdeğinde merkezlenmiş ψ^α ile verilen üstel tip orbitaller (Exponential Type Orbitals, ETO) cinsinden seriye açılmıştır. Bu durumda ortaya çıkan integral artık çözümü basit olan tek merkezli bir integraldir. Ancak bu yöntemde bir overlap integralini hesaplayabilmek için çok sayıda eşit perdeleme sabitli overlap integrale gereksinim duyulduğu için elverişli bir yöntem değildir.

Öztekin'in başka bir çalışmasında (Öztekin 2004), Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden overlap integrallerinin hesaplanması için Fourier dönüşüm yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde bir düzlem dalganın, küresel Bessel fonksiyonları ile küresel harmonikler cinsinden seri açılımından yararlanılarak aynı ve farklı perdeleme sabitlerine sahip overlap integralleri için analitik ifadeler elde edilmiştir.

Özdoğan'ın çalışmasında (Özdoğan 2004) ise yine eliptik koordinatlardan yararlanılarak Gaunt katsayıları ve $S_{nn'}^\ell(p, t)$ yardımcı fonksiyonlarını içeren bir analitik ifade elde edilmiştir. Bu çalışmada çok büyük kuantum sayılı overlap integralleri için de hesaplamalar yapılmıştır.

Guseinov ile Mamedov'un başka bir çalışmalarında ise (Guseinov ve Mamedov 2007) kesirli kuantum sayılarına sahip overlap integrallerini hesaplamak için ψ^α - ETO'larından yararlanılmıştır. Bu çalışmada kesirli kuantum sayılı STO'lar, ψ^α - ETO'ları kullanılarak b çekirdeğinden a çekirdeğine taşınmıştır. Bu şekilde, kesirli kuantum sayılı overlap integralleri, tam sayılı kuantum sayılarına sahip overlap integralleri cinsinden ifade edilerek hesaplamalar yapılmıştır. Bu yöntemde sonsuz sınırlı toplamlar söz konusu olduğundan elverişli bir yöntem değildir.

Buraya kadar bahsedilen STO'lar üzerinden iki merkezli overlap integralleri üzerine yapılan çalışmalardan da görüldüğü gibi I.I. Guseinov overlap integrallerinin hesaplanmasında önemli bir yere sahiptir. Öztekin ve arkadaşları ile Özdoğan ve arkadaşlarının çalışmaları da Guseinov ve arkadaşlarının çalışmalarını temel alan çalışmalardır. Bu nedenle bu tez çalışmasında Guseinov'un farklı gruplarla yaptığı iki çalışma (Guseinov ve ark. 1998, Guseinov ve Mamedov 1999) ayrıntılı olarak incelenecektir. Bu çalışmaların özelliği birinin doğrudan hesaplama tekniğini diğerinin ise tekrarlama bağıntıları ile hesaplama tekniğini kullanmasıdır.

2. OVERLAP (ÖRTÜŞÜM) İNTEGRALLERİNİN DOĞRUDAN HESAPLAMA BAĞINTISI VE TEKRARLAMALI HESAPLAMA BAĞINTISI

Önceki bölümde (1.10) eşitliğinde kapalı bir formda yazılan overlap integralleri, Guseinov ve arkadaşlarının kullandığı notasyon (Guseinov ve ark. 1998) kullanılarak en genel şekilde ;

$$S_{n_a \ell_a m_a, n_b \ell_b m_b}(\zeta_a, \zeta_b; \vec{R}_{ab}) = \int_{\tau} \chi_{n_a \ell_a m_a}^*(\zeta_a, \vec{r}_a) \chi_{n_b \ell_b m_b}(\zeta_b, \vec{r}_b) d\tau \quad (2.1)$$

biçiminde ifade edilir. Burada $\chi_{n_a \ell_a m_a}$ a çekirdeğinde, $\chi_{n_b \ell_b m_b}$ ise b çekirdeğinde merkezlenmiş Slater-tipi atom orbitalleridir ve açık ifadeleri denklem (1.31) de verilmiştir. a ve b çekirdeğini birleştiren çizgi ortak koordinat sisteminin z doğrultusu boyunca seçilirse sistem lined-up, diğer durumlarda ise nonlined-up sistem olarak adlandırılır. (2.1) de verilen overlap integrali nonlined-up sistem için yazılmıştır. Lined-up sistemde ise overlap integrali

$$S_{n_a \ell_a \lambda, n_b \ell_b \lambda}(p, t) = \int_{\tau} \chi_{n_a \ell_a \lambda}^*(\zeta_a, \vec{r}_a) \chi_{n_b \ell_b \lambda}(\zeta_b, \vec{r}_b) d\tau \quad (2.2)$$

biçimindedir. Burada; R_{ab} , a ile b çekirdekleri arasındaki uzaklık olmak üzere, $p = \frac{R_{ab}}{2}(\zeta_a + \zeta_b)$ ve $t = (\zeta_a - \zeta_b)/(\zeta_a + \zeta_b)$ biçiminde tanımlanmıştır. Nonlined-up sistemdeki overlap integralleri ise lined-up sistemdeki overlap integralleri cinsinden

$$S_{n \ell m, n' \ell' m'}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) = \sum_{\lambda=0}^{\min(\ell, \ell')} T_{\ell m, \ell' m'}^{* \lambda}(\theta, \phi) S_{n \ell \lambda, n' \ell' \lambda}(p, t) \quad (2.3)$$

biçiminde ifade edilir (Guseinov ve Mamedov 1999). Buradaki T katsayılarına dönme katsayıları adı verilir ve

$$T_{\ell m, \ell' m'}^{\lambda}(\theta, \phi) = \frac{2}{1 + \delta_{\lambda 0}} \sum_{L=|\ell-\ell'|}^{\ell+\ell'} {}^{(2)} C_{m, -m', m-m'}^{\ell \ell' L} C_{\lambda, -\lambda, 0}^{\ell \ell' L} \left(\frac{4\pi}{2L+1} \right)^{1/2} Y_{L, m-m'}(\theta, \phi) \quad (2.4)$$

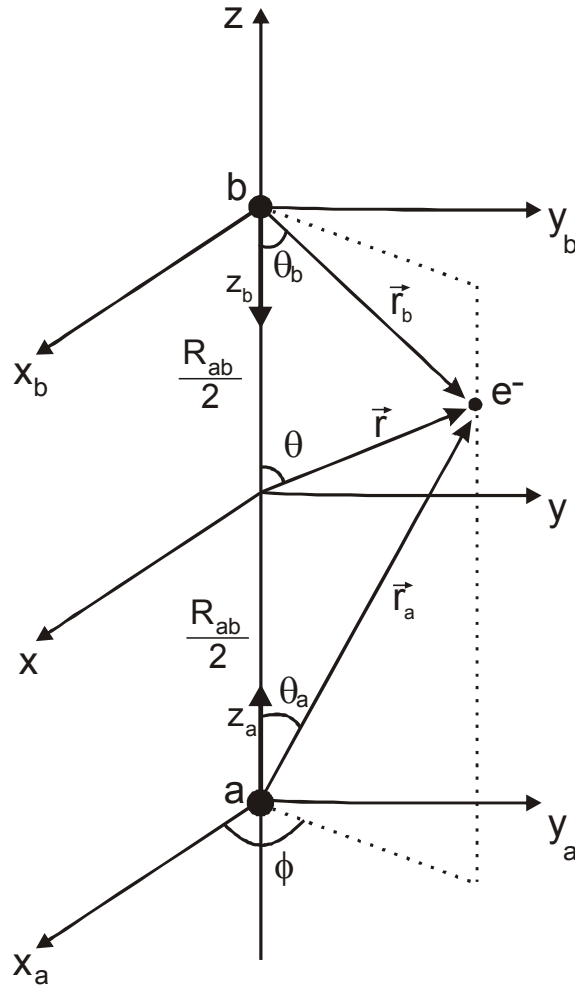
biçiminde tanımlanır. Burada C ler Clebsch-Gordon katsayılarıdır (Guseinov ve ark. 1995), θ ve ϕ ise a çekirdeğinden b çekirdeğine yönelmiş çekirdekler arası uzaklık vektörü \vec{R}_{ab} nin küresel koordinatlardaki açılarıdır. (2.3) eşitliğinden görüldüğü gibi lined-up sistemdeki overlap integrallerinin hesaplanması durumunda, nonlined-up sistemdeki overlap integralleri, dönme katsayıları kullanılarak basit bir toplama hesaplanabildiği için literatürdeki çalışmalar lined-up sistemdeki Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden iki-merkezli overlap integrallerinin hesaplanmasına odaklanmıştır. Bu nedenle bu tez çalışmasında da, yalnızca lined-up sistemdeki Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden iki merkezli overlap integralleri göz önüne alınacaktır.

2.1 A_n ve B_n Yardımcı Fonksiyonlarını Kullanan Doğrudan Hesaplama Yöntemi

Bu tez çalışmasında ilk analitik ifadesi Guseinov tarafından verilen (Guseinov 1970) ancak bilgisayar hesaplamaları Guseinov ve arkadaşları tarafından yapılan eliptik koordinatlardaki hesaplama tekniği (Guseinov ve ark. 1998) kullanılacaktır. Bu amaçla öncelikle a ve b çekirdeklerinin Şekil 2.1 de görüldüğü gibi yerleşmiş olduğunu düşünelim. Burada elektronun a çekirdeğine göre küresel koordinatları (r_a, θ_a, ϕ_a) , b çekirdeğine göre küresel koordinatları (r_b, θ_b, ϕ_b) ve ortak koordinat sistemine göre koordinatları (r, θ, ϕ) dir. a çekirdeğini orijin alan koordinat sisteminin sağ el, b çekirdeğini orijin alan koordinat sisteminin ise sol el koordinat sistemi olduğuna dikkat edilmelidir. Bu koordinat sistemi kullanılarak (2.2) ile verilen overlap integralinde, Slater-tipi atom orbitallerinin (1.31) ile verilen açık ifadeleri yerine yazılırsa

$$S_{n_a \ell_a \lambda, n_b \ell_b \lambda}(\zeta_a, \zeta_b; \vec{R}_{ab}) = \frac{(2\zeta_a)^{n_a + \frac{1}{2}} (2\zeta_b)^{n_b + \frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n_a)! (2n_b)!}} \times \int_{\tau} r_a^{n_a - 1} e^{-\zeta_a r_a} r_b^{n_b - 1} e^{-\zeta_b r_b} Y_{\ell_a \lambda}^*(\theta_a, \phi_a) Y_{\ell_b \lambda}(\theta_b, \phi_b) d\tau \quad (2.5)$$

elde edilir.



Şekil 2.1 : Moleküldeki herhangi bir elektronun, a, b çekirdeklerinde ve iki çekirdeği birleştiren çizginin orta noktasında merkezlenmiş ortak koordinat sistemine göre küresel koordinatları.

Şekil 2.1 de görülen a ve b çekirdeklerine göre küresel koordinatlardan eliptik koordinatlara geçiş bağıntıları;

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R_{ab}}, \quad \nu = \frac{r_a - r_b}{R_{ab}}, \quad \phi_a = \phi_b = \phi \quad (2.6)$$

ile verilir. Bu bağıntılardan μ ile ν toplanırsa;

$$r_a = \frac{R_{ab}}{2}(\mu + \nu) \quad (2.7)$$

ve μ den ν çıkartılırsa;

$$r_b = \frac{R_{ab}}{2}(\mu - \nu) \quad (2.8)$$

elde edilir. Şekil 2.1 den kosinüs teoremine göre

$$r_b^2 = r_a^2 + R_{ab}^2 - 2r_a R_{ab} \cos \theta_a \quad (2.9)$$

yazılarak (2.7) ve (2.8) dönüşümleri burada yerine yazılıp düzenleme yapılırsa

$$\cos \theta_a = \frac{1 + \mu\nu}{\mu + \nu} \quad (2.10)$$

elde edilir. Yine Şekil 2.1 den kosinüs teoremine göre

$$r_a^2 = r_b^2 + R_{ab}^2 - 2r_b R_{ab} \cos \theta_b \quad (2.11)$$

yazılarak (2.7) ve (2.8) dönüşümleri burada yerine yazılıp düzenleme yapılırsa;

$$\cos \theta_b = \frac{1 - \mu\nu}{\mu - \nu} \quad (2.12)$$

elde edilir. Ayrıca $\sin^2 \theta + \cos^2 \theta = 1$ trigonometrik bağıntısından

$$\sin \theta_a = \frac{[(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^{1/2}}{\mu + \nu} \quad (2.13)$$

ve

$$\sin \theta_b = \frac{[(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^{1/2}}{\mu - \nu} \quad (2.14)$$

elde edilir. Eliptik koordinatlarda hacim elemanı ise;

$$r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = |\text{jacobien}| d\mu dv d\phi \quad (2.15)$$

bağıntısından

$$r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = \left(\frac{R_{ab}}{2} \right) (\mu^2 - \nu^2) d\mu dv d\phi \quad (2.16)$$

elde edilir.

(2.5) ifadesi ile verilen overlap integralinde küresel harmonikler yerine bunların (1.30) ile verilen açık ifadeleri yerlerine yazılır ve yukarıdaki dönüşüm bağıntıları kullanılarak eliptik koordinatlara geçilirse ve ϕ üzerinden integral alınır

$$S_{n_a \ell_a \lambda, n_b \ell_b \lambda}(p, t) = \frac{[p(1+t)]^{n_a + \frac{1}{2}} [p(1-t)]^{n_b + \frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n_a)!(2n_b)!}} \quad (2.17)$$

$$\times \int_{\mu=1}^{\infty} \int_{\nu=-1}^1 (\mu + \nu)^{n_a} (\mu - \nu)^{n_b} e^{-p\mu} e^{-p\nu} \mathcal{P}_{\ell_a \lambda} \left(\frac{1 + \mu\nu}{\mu + \nu} \right) \mathcal{P}_{\ell_b \lambda} \left(\frac{1 - \mu\nu}{\mu + \nu} \right) d\mu dv$$

bulunur. Burada $p = \frac{R_{ab}}{2} (\zeta_a + \zeta_b)$ ve $t = \frac{(\zeta_a - \zeta_b)}{(\zeta_a + \zeta_b)}$ dir. Buradaki \mathcal{P} ler, (1.24)

ifadesi ile tanımlanan ilgili Legendre polinomunun normalize edilmiş halidir. (2.17) bağıntısında integral içerisindeki Legendre polinomları farklı çekirdeklere merkezlenmiş Legendre polinomlarıdır ve farklı çekirdeklere merkezlenmiş Legendre polinomlarının eliptik koordinatlarda açılımı için literatürde iki bağıntı bulunmaktadır. Guseinov bu açılımı $g_{\alpha\beta}^q$ katsayılarını kullanarak

$$\mathcal{P}_{\ell_a \lambda} \left(\frac{1 + \mu\nu}{\mu + \nu} \right) \mathcal{P}_{\ell_b \lambda} \left(\frac{1 - \mu\nu}{\mu + \nu} \right) = \sum_{\alpha=-|\lambda|}^{\ell_a} {}^{(2)} \sum_{\beta=|\lambda|}^{\ell_b} {}^{(2)} \sum_{q=0}^{\alpha+\beta} g_{\alpha\beta}^q (\ell_a | \lambda |, \ell_b | \lambda |) \frac{(\mu\nu)^q}{(\mu + \nu)^\alpha (\mu - \nu)^\beta} \quad (2.18)$$

biçiminde vermiştir. Burada

$$g_{\alpha\beta}^q (\ell_a | \lambda |, \ell_b | \lambda |) = F_q (\alpha + |\lambda|, \beta - |\lambda|) \sum_{k=0}^{|\lambda|} (-1)^k F_k (|\lambda|) D_{\alpha+2|\lambda|-2k}^{\ell_a |\lambda|} D_{\beta}^{\ell_b |\lambda|} \quad (2.19)$$

biçiminde tanımlanmıştır. Denklem (2.19) daki $F_q(n, n')$ ler genelleştirilmiş binom

katsayılarıdır ve $F_q(n, n') = \sum_{m=0}^{\min(q, n', n+n'-q)} (-1)^m F_{q-m}(n) F_m(n')$ biçiminde tanımlıdır. D

yardımcı fonksiyonları ise;

$$D_{\beta}^{\ell\lambda} = \frac{1}{2^{\ell}} (-1)^{\frac{(\ell-\beta)}{2}} \left[\frac{2\ell+1}{2} \frac{F_{\ell}(\ell+\lambda)}{F_{\lambda}(\ell)} \right]^{\frac{1}{2}} F_{\frac{\lambda-\beta}{2}}(\ell) F_{\beta-\lambda}(\ell+\beta) \quad (2.20)$$

ile verilir (Guseinov 1970). Farklı çekirdeklere merkezlenmiş iki ilgili normalize

Legendre polinomunun çarpımını Özdoğan ve Orbay (2001) $\alpha_{us}^{kk'}$ katsayılarını kullanarak

$$\mathcal{P}_{\ell_a\lambda} \left(\frac{1+\mu\nu}{\mu+\nu} \right) \mathcal{P}_{\ell_b\lambda} \left(\frac{1-\mu\nu}{\mu-\nu} \right) = \sum_{k,k'} \sum_{u,s} \alpha_{us}^{kk'}(\ell_a\lambda, \ell_b\lambda) \frac{(\mu\nu)^s}{(\mu+\nu)^{\ell_a 2(k+k'+\lambda)+2u} (\mu-\nu)^{\ell_b}} \quad (2.21)$$

biçiminde verilmiştir. Burada aşağıdaki tanımlar kullanılmıştır:

$$\alpha_{us}^{kk'}(\ell\lambda, \ell'\lambda) = C_{\ell\lambda}^k C_{\ell'\lambda}^{k'} (-1)^u F_u(k+k'+\lambda) F_s(\ell-2k-\lambda+2u, \ell'-2k'-\lambda) \quad (2.22)$$

$$0 \leq k \leq E\left(\frac{\ell_a - \lambda}{2}\right), \quad 0 \leq k' \leq E\left(\frac{\ell_b - \lambda}{2}\right), \quad 0 \leq s \leq \ell + \ell' - 2(k+k'+\lambda) + 2u,$$

$$0 \leq u \leq (k+k'+\lambda), \quad E\left(\frac{n}{2}\right) = \frac{n}{2} - \frac{1}{4}(1-(-1)^n) \text{ ve}$$

$$C_{\ell m}^k = \frac{(-1)^k}{2^{2k+m}} \left[\frac{2\ell+1}{2} F_{\ell-k}(\ell+m) F_{k+m}(\ell-k) F_{2k}(\ell-m) F_k(2k) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.23)$$

Bu tez çalışmasında Guseinov'un doğrudan hesaplama yöntemi kullanılacağı için (2.17) ile verilen overlap integralinde Guseinov'un (2.18) seri açılımı ile verdiği çarpım yerine yazılırsa;

$$\begin{aligned} S_{n_a\ell_a\lambda, n_b\ell_b\lambda}(p, t) &= \frac{[p(1+t)]^{n_a+\frac{1}{2}} [p(1-t)]^{n_b+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n_a)! (2n_b)!}} \\ &\times \sum_{\alpha=-|\lambda|}^{\ell_a} \binom{\ell_a}{\alpha} \sum_{\beta=|\lambda|}^{\ell_b} \binom{\ell_b}{\beta} \sum_{q=0}^{\ell_a+\ell_b} g_{\alpha\beta}^q(\ell_a|\lambda|, \ell_b|\lambda|) \\ &\times \int_{\mu=1}^{\infty} \int_{\nu=-1}^1 (\mu\nu)^q (\mu+\nu)^{n_a-\alpha} (\mu-\nu)^{n_b-\beta} e^{-p\mu} e^{-p\nu} d\mu d\nu \end{aligned} \quad (2.24)$$

bulunur. Bu son ifadede

$$(x+y)^n(x-y)^{n'} = \sum_{m=0}^{n+n'} F_m(n, n') x^{n+n'-m} y^m \quad (2.25)$$

açılımından yararlanılarak düzenleme yapılırsa;

$$\begin{aligned} S_{n_a \ell_a \lambda, n_b \ell_b \lambda}(p, t) &= \frac{[p(1+t)]^{n_a + \frac{1}{2}} [p(1-t)]^{n_b + \frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n_a)! (2n_b)!}} \\ &\times \sum_{\alpha=-|\lambda|}^{\ell_a} {}^{(2)} \sum_{\beta=|\lambda|}^{\ell_b} {}^{(2)} \sum_{q=0}^{\alpha+\beta} g_{\alpha\beta}^q(\ell_a|\lambda|, \ell_b|\lambda|) \\ &\times \sum_{m=0}^{n_a+n_b-\alpha-\beta} F_m(n_a-\alpha, n_b-\beta) \int_{\mu=1}^{\infty} \mu^{n_a+n_b+q-\alpha-\beta-m} e^{-p\mu} d\mu \\ &\times \int_{\nu=-1}^1 \nu^{q+m} e^{-p\nu} d\nu \end{aligned} \quad (2.26)$$

bulunur. Buradaki integraller $A_n(p)$ ve $B_n(pt)$ ile

$$A_n(p) = \int_{\mu=1}^{\infty} \mu^n e^{-p\mu} d\mu \quad (2.27)$$

ve

$$B_n(pt) = \int_{\nu=-1}^1 \nu^n e^{-p\nu} d\nu \quad (2.28)$$

biçiminde gösterilirse Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden iki merkezli overlap integrallerinin analitik ifadesi

$$\begin{aligned} S_{n_a \ell_a \lambda, n_b \ell_b \lambda}(p, t) &= \frac{[p(1+t)]^{n_a + \frac{1}{2}} [p(1-t)]^{n_b + \frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n_a)! (2n_b)!}} \\ &\times \sum_{\alpha=-|\lambda|}^{\ell_a} {}^{(2)} \sum_{\beta=|\lambda|}^{\ell_b} {}^{(2)} \sum_{q=0}^{\alpha+\beta} g_{\alpha\beta}^q(\ell_a|\lambda|, \ell_b|\lambda|) \\ &\times \sum_{m=0}^{n_a+n_b-\alpha-\beta} F_m(n_a-\alpha, n_b-\beta) A_{n_a+n_b+q-\alpha-\beta-m}(p) B_{q+m}(pt) \end{aligned} \quad (2.29)$$

olarak elde edilir. (2.29) eşitliğindeki $A_n(p)$ ve $B_n(pt)$ ler yardımcı fonksiyon olarak adlandırılırlar. (2.27) ve (2.28) integrallerine kısmi integrasyon yöntemi uygulanarak $A_n(p)$ ve $B_n(pt)$ yardımcı fonksiyonlarının analitik ifadeleri

$$A_n(p) = \frac{n}{p} A_{n-1}(p) + \frac{e^{-p}}{p} \quad (2.30)$$

ve

$$B_n(pt) = \frac{n}{pt} B_{n-1}(pt) + \frac{1}{pt} ((-1)^n e^{pt} - e^{-pt}) \quad (2.31)$$

biçiminde elde edilir.

Guseinov ve arkadaşları (1998) bu yardımcı fonksiyonlardan $A_n(p)$ nin (2.30) ifadesinden hesaplanması durumunda çok kararlı sonuçlar verdiğini belirtmişlerdir.

$B_n(pt)$ nin (2.31) ifadesinden hesaplanması durumunda ise $\frac{n}{pt} \leq 1$ e kadarki n değerleri için bu ifadenin kararlı sonuçlar verdiği $\frac{n}{pt} > 1$ olan n değerleri için ise sonuçların kararsız olduğu ve n büyüdükçe $B_n(pt)$ değerlerinin hızla bozulduğunu belirtmişlerdir. Bu kararsızlığı ortadan kaldırmak için Guseinov ve arkadaşları $n \leq pt$ oluncaya kadar (2.31) deki aşağıdan yukarıya tekrarlar bağıntısını kullanmışlardır. $n > pt$ için ise aşağıdaki, yukarıdan aşağı tekrarlar bağıntısını kullanmışlardır:

$$B_n(pt) = \frac{pt}{n+1} [B_{n+1}(pt) + \frac{1}{pt} (e^{-pt} + (-1)^n e^{pt})] \quad (2.32)$$

burada tekrarlamamanın başlangıç adımı

$$n_{son} = \frac{d}{\log\left(\frac{n_{max}}{pt}\right) + n_{max}} \quad (2.33)$$

olup, burada d kullanılacak digit sayısı n_{max} hesaplanmak istenen en büyük kuantum sayılı $B_n(pt)$ integralinin kuantum sayısıdır. Yukarıdan aşağıya tekrarlamannın ilk değerinin sıfır alınması ise uygun bir seçimdir.

p ve t nin (2.17) deki tanımlarından görüldüğü gibi p hiçbir zaman sıfır olamaz. Ancak eşit perdeleme sabiti durumunda ($\zeta_a = \zeta_b$); $t = 0$ olduğundan pt çarpımı da sıfırdır. Bu durumda $B_n(pt)$ integralinin çözümü artık (2.31) den bulunamaz. Ancak bu durumda çözüm oldukça basittir ve

$$B_n(0) = \begin{cases} \frac{2}{n+1} & n \text{ çift sayıise} \\ 0 & n \text{ tek sayıise} \end{cases} \quad (2.34)$$

biçimindedir.

Denklem (2.29) da verilen STO lar üzerinden iki merkezli overlap integrallerinin analitik ifadesinde görülen katsayı ve yardımcı fonksiyonların keyfi parametreler için değerleri Çizelge (2.1), Çizelge (2.2), Çizelge (2.3) ve Çizelge (2.4) de verilmiştir.

Çizelge 2.3 : $A_n(1.5)$ yardımcı fonksiyonunun değerleri ($p = 1.5$)

| n | $A_n(1.5)$ |
|-----|-------------------------------------|
| 0 | 0.148753440098953219288853647176008 |
| 1 | 0.247922400164922032148089411960014 |
| 2 | 0.479316640318849262152972863122694 |
| 3 | 1.10738672073665174359479937342140 |
| 4 | 3.10178469539669120220831864296640 |
| 5 | 10.4880357580879238933165824570640 |
| 6 | 42.1008964724506487925551834754320 |
| 7 | 196.619603644868647584546376532525 |
| 8 | 1048.78663954606507367020286182064 |
| 9 | 6292.86859071648939524050602457104 |
| 10 | 41952.6060248833615881559956841208 |
| 11 | 307652.592935918083933029923870533 |
| 12 | 2461220.89224078477041745867981791 |
| 13 | 21330581.2148402414425711945139422 |
| 14 | 199085424.820595693562951034752314 |
| 15 | 1990854248.35471037572846356681200 |
| 16 | 21235778649.2656641145358979319502 |
| 17 | 240672158025.159613404839129781391 |
| 18 | 2888065896302.06411429816851059598 |
| 19 | 36582168019826.2942012169000874350 |
| 20 | 487762240264350.738102998766785686 |
| 21 | 6828671363700910.48219542283395282 |
| 22 | 100153846667613353.887619641663595 |
| 23 | 1535692315570071426.42558794560740 |
| 24 | 24571077049121142822.9581605698174 |
| 25 | 409517950818685713716.118096270389 |
| 26 | 7098311147523885704412.86242212684 |
| 27 | 127769600655429942679431.672351723 |
| 28 | 2385032545568025596682724.69931894 |
| 29 | 46110629214315161535866011.0022530 |
| 30 | 922212584286303230717320220.193813 |

Çizelge 2.4 : $B_n(0.75)$ yardımcı fonksiyonunun değerleri ($p = 1.5$, $t = 0.5$)

| n | $B_n(0.75)$ |
|-----|--------------------------------------|
| 0 | 2.19284461849554661520976435852510 |
| 1 | -0.528695934477523680631536016340346 |
| 2 | 0.782988793222150133525668314950846 |
| 3 | -0.320533586249651966808548567903767 |
| 4 | 0.483332158497402792230838663038346 |
| 5 | -0.230274369155567219372297407451511 |
| 6 | 0.350649665251008860231385098913012 |
| 7 | -0.179758550128836472084960904519036 |
| 8 | 0.275420083787957579636848043655383 |
| 9 | -0.147447753682761545269045303842550 |
| 10 | 0.226874569392059344955826973957766 |
| 11 | -0.124995074721382108225759542993256 |
| 12 | 0.192923422953432883597611670633005 |
| 13 | -0.108482761278749185219286203401738 |
| 14 | 0.167833074625561824449755228359323 |
| 15 | -0.095827266627016011916117260520694 |
| 16 | 0.148529597119205027665929467416946 |
| 17 | -0.085817891102938540483487232923037 |
| 18 | 0.133215232025021643606070768372193 |
| 19 | -0.077702881171037529557429028944925 |
| 20 | 0.120767787267879160344990253327101 |
| 21 | -0.070990715637636011251494734548322 |
| 22 | 0.110450293124890285165918811774303 |
| 23 | -0.065346436641617089156378266628510 |
| 24 | 0.101758645963799762205659826412763 |
| 25 | -0.060533893678260427389227613948385 |
| 26 | 0.094336304315851799049873741647750 |
| 27 | -0.056381803767587735115767128388128 |
| 28 | 0.087923944505604504221124898701637 |
| 29 | -0.052762904921545004361059077910486 |
| 30 | 0.082328421633746440767401242105639 |

2.2 Temel Overlap (Örtüşüm) İntegrallerini Kullanan Tekrarlama Bağlıları ile Hesaplama Yöntemi

Guseinov ve Mamedov “Slater-tipi Atom Orbitaleri Üzerinden Moleküler İntegrallerin Hesaplanması” başlıklı seri şeklindeki çalışmalarının birincisi olan “Overlap İntegrallerinin Tekrarlama Bağlıları Kullanılarak Hesaplanması” adlı çalışmalarında overlap integrallerinin hesaplanması için tekrarlama tekniğini kullanan bir yöntem önermişlerdir (Guseinov ve Mamedov 1999). Bu çalışmada lined-up koordinat sistemini kullanan Slater-tipi atom orbitaleri üzerinden overlap integralleri için aşağıdaki bağıntıyı önermişlerdir:

$$S_{n\ell\lambda, n'\ell'\lambda}(p, t) = \sum_{\ell''=\lambda}^{\ell} \frac{[2p(1+t)]^{\ell}}{[2p(1-t)]^{\ell''}} \times \left[\frac{(2\ell+1)(2\ell'')! F_{2n'}(2n'+2\ell'') F_{\ell'+\lambda}(\ell+\lambda) F_{\ell''-\lambda}(\ell-\lambda)}{(2\ell''+1)(2\ell)! F_{2n-2\ell}(2n)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.35)$$

$$\times \sum_L^{(2)} (2L+1) C^L(\ell'\lambda, \ell''\lambda) S_{n-\ell 00, n'+\ell'' L 0}(p, t)$$

burada C^L ler Gaunt katsayılarıdır ve Guseinov ve arkadaşlarının önerdiği doğrudan hesaplama yöntemiyle kolaylıkla hesaplanabilir (Guseinov ve ark. 1995). (2.35) ifadesindeki ikinci toplamın sınırları ise $k = \max(|\ell' - \ell''|, \lambda)$ olmak üzere $\ell' + \ell''$ çift ise $k \leq L \leq \ell' + \ell''$ ve $\ell' + \ell''$ tek ise $k+1 \leq L \leq \ell' + \ell''$ biçimindedir. Bu ikinci toplamda görülen S ler temel overlap integrali olarak adlandırılır ve $S_{n, n'\ell'}(p, t)$ biçiminde gösterilir. Yani;

$$S_{n, n'\ell'}(p, t) \equiv S_{n00, n'\ell'0}(p, t) = \int_{\tau} \chi_{n00}^*(\zeta, \vec{r}_a) \chi_{n'\ell'0}(\zeta', \vec{r}_b) d\tau \quad (2.36)$$

dur. Guseinov ve Mamedov bu temel overlap integrallerini denklem (2.37) ile verilen tekrarlama bağıntısından hesaplamışlardır.

$$\begin{aligned}
S_{n,n'}(p,t) = & -A_{\ell-1} \left\{ \frac{p(1-t)}{[(2n'-1)2n']^{1/2}} S_{n,n'-1}^{\ell-1}(p,t) \right. \\
& + \frac{[(2n'+1)(2n'+2)]^{1/2}}{4p(1-t)} S_{n,n'+1}^{\ell-1}(p,t) \\
& - \frac{(1-t)}{4p[(1+t)^2]} \left[\frac{(2n+1)(2n+2)(2n+3)(n+2)}{(2n'-1)n'} \right]^{1/2} \\
& \left. \times S_{n+2,n'-1}^{\ell-1}(p,t) \right\} - B_{\ell-1} S_{n,n'}^{\ell-2}(p,t)
\end{aligned} \tag{2.37}$$

buradaki A ve B katsayılarını Guseinov ve Mamedov

$$A_{\ell\lambda} = \left[\frac{(\ell-\lambda+1)(\ell+\lambda+1)}{(2\ell+1)(2\ell+3)} \right]^{1/2} \quad \text{ve} \quad B_{\ell\lambda} = \left[\frac{(\ell-\lambda)(\ell+\lambda)}{(2\ell-1)(2\ell+1)} \right]^{1/2}$$

biçiminde vermişlerdir. Ancak ilgili yazarların başka bir çalışmasından bu katsayıların yanlış verildiği ve doğrularının

$$A_{\ell\lambda} = \left[\frac{(2\ell+1)(2\ell+3)}{(\ell-\lambda+1)(\ell+\lambda+1)} \right]^{1/2} \tag{2.38}$$

ve

$$B_{\ell\lambda} = \left[\frac{(2\ell+3)(\ell-\lambda)(\ell+\lambda)}{(2\ell-1)(\ell-\lambda+1)(\ell+\lambda+1)} \right]^{1/2} \tag{2.39}$$

olduğu görülmüştür. Denklem (2.37) deki A ve B ler (2.38) ve (2.39) daki tanımlara göre $A_\ell \equiv A_{\ell 0}$ ve $B_\ell \equiv B_{\ell 0}$ biçimindedir.

Denklem (2.37) den görüldüğü gibi $S_{n,21}$ temel overlap integralinin hesaplanması için $S_{n,10}$ ve $S_{n,20}$ temel overlap integrallerinin bilinmesi gerekir. Bu temel overlap integralleri de $S_{n,n'}$ ile gösterilirse (yani $S_{n,n'}(p,t) \equiv S_{n,n'0}(p,t)$); bu integrallerin tekrarlama bağıntıları $t = 0$ ve $t \neq 0$ durumları için ayrı ayrı verilmiştir.

i) t = 0 durumu

$$\begin{aligned}
S_{n,n'}(p,t) = & \left[\frac{n(2n'+1)}{(2n-1)(n'+1)} \right]^{\frac{1}{2}} S_{n-1,n'+1}(p,0) \\
& - \left[\frac{n(n-1)(2n'+1)}{2(2n-1)(2n-3)(n'+1)} \right]^{\frac{1}{2}} S_{n-2,n'+1}(p,0) \\
& + \left[\frac{n'}{2(2n'-1)} \right]^{\frac{1}{2}} S_{n,n'-1}(p,0)
\end{aligned} \tag{2.40}$$

Bu tekrarlamaya bağıntısından görüldüğü gibi $S_{0,n'}(p,t)$ ve $S_{n,0}(p,t)$ lerin bilinmesi gerekir ($S_{n,0} \equiv S_{0,n'}$). Bu overlap integralleri için ise tekrarlamaya bağıntıları

$$S_{n,0}(p,0) = \left[\frac{n}{2(2n-1)} \right]^{\frac{1}{2}} S_{n-1,0}(p,0) + \left[\frac{2(2n+1)}{n+1} \right]^{\frac{1}{2}} \eta_{n+1,0}(p) e^{-p} \tag{2.41}$$

ve ya

$$S_{0,n'}(p,0) = \left[\frac{n'}{2(2n'-1)} \right]^{\frac{1}{2}} S_{0,n'-1}(p,0) + \left[\frac{2(2n'+1)}{n'+1} \right]^{\frac{1}{2}} \eta_{0,n'+1}(p) e^{-p} \tag{2.42}$$

biçimindedir. Burada $n \geq 0$ ve $n' \geq 0$ dır ve

$$\eta_{nn'}(p,t) = \frac{[2p(1+t)]^{n+\frac{1}{2}} [2p(1-t)]^{n'+\frac{1}{2}}}{(2p)^2 [(2n)!(2n')!]^{\frac{1}{2}}} \tag{2.43}$$

olup, tekrarlamamanın başlangıç değeri;

$$S_{00}(p,0) = e^{-p} \tag{2.44}$$

dir.

ii) $t \neq 0$ durumu

Bu durumda $S_{n,n'}(p,t)$ için tekrarlama bağıntısı

$$\begin{aligned}
S_{n,n'}(p,t) = \frac{1}{t} & \left\{ \sqrt{\frac{n}{2(2n-1)}} (1+t)^2 \left[S_{n-1,n'}(p,t) - \sqrt{\frac{n-1}{2(2n-3)}} S_{n-2,n'}(p,t) \right] \right. \\
& - \sqrt{\frac{n'}{2(2n'-1)}} (1-t)^2 \left[S_{n,n'-1}(p,t) - \sqrt{\frac{n'-1}{2(2n'-3)}} S_{n,n'-2}(p,t) \right] \\
& \left. + \eta_{nn'}(p,t) [\delta_{n0} e^{-p(1-t)} - \delta_{n'0} e^{-p(1+t)}] \right\} \quad (2.45)
\end{aligned}$$

biçimindedir ve $n \geq 0$, $n' \geq 0$ olmak üzere $S_{n,n'}(p,t)$ nin başlangıç değeri

$$S_{00}(p,t) = \frac{1}{t} \eta_{00}(p,t) \{ e^{-p(1-t)} - e^{-p(1+t)} \} \quad (2.46)$$

dir.

Tüm bu söylediklerimize göre öncelikle $t=0$ durumu için (2.41) bağıntısından $S_{n,0}(p,0)$ veya $S_{0,n'}(p,0)$ lar hesaplandıktan sonra bunlar (2.40) bağıntısında kullanılarak $S_{n,n'}(p,0)$ lar hesaplanır. Bunlar ise (2.37) bağıntısında kullanılarak (2.35) bağıntısında gerekli temel overlap integralleri hesaplanır. Böylece (2.35) bağıntısı ile istenilen overlap integralleri hesaplanır. $t \neq 0$ durumunda ise öncelikle (2.45) bağıntısından $S_{n,n'}(p,t)$ ler hesaplanarak, hesaplanan bu değerler (2.37) de kullanılarak yine (2.35) bağıntısından gerekli $S_{n,n'}(p,t)$ temel overlap integralleri hesaplanır. Bu integraller (2.35) bağıntısında kullanılarak istenilen overlap integralleri hesaplanır.

Çizelge 3.2 : $S_{310,410}(3,0.5)$ overlap integralinin doğrudan hesaplanmasında gerekli $F_m(2,3)$ genelleştirilmiş binom katsayıları

| m | $F_m(2,3)$ |
|-----|-------------------------------------|
| 0 | 1.00000000000000000000000000000000 |
| 1 | -1.00000000000000000000000000000000 |
| 2 | -2.00000000000000000000000000000000 |
| 3 | 2.00000000000000000000000000000000 |
| 4 | 1.00000000000000000000000000000000 |
| 5 | -1.00000000000000000000000000000000 |

Çizelge 3.3 : $S_{310,410}(3,0.5)$ overlap integralinin doğrudan hesaplanmasında gerekli $A_n(3)$ ve $B_n(1.5)$ yardımcı fonksiyonları

| n | $A_n(3)$ | $B_n(1.5)$ |
|-----|--|---------------------------------------|
| 0 | 1.659568945595464765978080521668726 E-0002 | 2.83903927345975666244584999290351 |
| 1 | 2.212758594127286354637440695558301 E-0002 | - 1.24385330468449199272632395865319 |
| 2 | 3.134741341680322335736374318707593 E-0002 | 1.18056820054710067214408471469926 |
| 3 | 4.794310287275787101714454840376319 E-0002 | - 0.775409752563461756735387857857005 |
| 4 | 8.051982661963180901597353642170484 E-0002 | 0.771279933290525311151482371951496 |
| 5 | 0.150795400488674329353070032586195 | - 0.565613042689245397185282714083871 |
| 6 | 0.318186490433303306365920870389078 | 0.576587102702775073704719136568025 |
| 7 | 0.759030833800329029180262836124536 | - 0.445806341044712757068201316604741 |

Yukarıdaki kuantum sayılarına sahip overlap integralini tekrarlama yöntemini kullanarak hesaplamak için (2.35) bağıntısında bu değerleri yerine yazarsak;

$$S_{310,410}(3,0.5) = 9 \left[\frac{3}{2-15} \right]^{\frac{1}{2}} C^0(10,00) S_{200,400}(3,0.5) + \frac{9\sqrt{3}}{3} \times [C^1(10,10) S_{200,500}(3,0.5) + C^2(10,10) S_{200,520}(3,0.5)] \quad (3.2)$$

elde edilir. Buradaki Gaunt katsayıları ($C^L(\ell\lambda, \ell'\lambda)$) Çizelge (3.4) te verilmiştir.

Çizelge 3.4 : $S_{310,410}(3,0.5)$ overlap integralini (2.35) bağıntısından hesaplamak için gerekli Gaunt katsayıları

| ℓ' | L | $C^L(10, \ell'0)$ |
|---------|-----|-------------------------------------|
| 0 | 1 | 0.577350269189625764509148780501957 |
| 1 | 0 | 1.00000000000000000000000000000000 |
| 1 | 2 | 0.40000000000000000000000000000000 |

(3.2) bağıntısında karşılaşılan overlap integralleri denklem (2.37) ile verilen tekrarlama bağıntısından elde edilir. Buradaki en büyük kuantum sayılarına sahip temel overlap integrali $S_{2,52}(3,0.5)$ dir. Bu değerler denklem (2.37) de kullanılırsa eşitliğin sağ tarafında $S_{2,41}(3,0.5)$, $S_{2,60}(3,0.5)$, $S_{4,41}(3,0.5)$ ve $S_{2,50}(3,0.5)$ temel overlap integralleriyle karşılaşılır. Bunlardan $S_{2,6}$ ve $S_{2,5}$ i hesaplamak için denklem (2.46) ile verilen başlangıç değeri hesaplanmalıdır. Yani denklem (2.46) ilgili değerler için yazılırsa;

$$\begin{aligned} S_{00}(3,0.5) &= \frac{1}{0.5} \frac{3\sqrt{3}}{36} \{e^{-1.5} - e^{-4.5}\} \\ &= 0.061205237942119726230612950411564 \end{aligned} \quad (3.3)$$

bulunur. Bu başlangıç değerinden yararlanılarak denklem (2.45) den $S_{2,6}$ ya kadar tüm temel overlap integralleri hesaplanabilir.

$S_{2,5}$ ve $S_{2,6}$ bu şekilde hesaplandıktan sonra $S_{4,41}$ ve $S_{2,41}$ in hesaplanması için yine denklem (2.37) den yararlanılması gerekir. $S_{4,41}$ için denklem (2.37) yazılırsa eşitliğin sağ tarafında $S_{4,3}$, $S_{4,5}$ ve $S_{8,3}$ temel overlap integralleri ortaya çıkar. Bu integraller de yine denklem (2.45) den hesaplanır. $S_{2,41}(3,0.5)$ için denklem (2.37) yazıldığında eşitliğin sağ tarafında bu kez $S_{2,3}(3,0.5)$, $S_{2,5}(3,0.5)$ ve $S_{4,3}(3,0.5)$ temel overlap integralleri ile karşılaşılır. Bunlar ise daha önceden hesaplanmıştır. Buna göre $S_{310,410}(3,0.5)$ overlap integralinin hesaplanabilmesi için öncelikle $S_{mn}(p,t)$ ler $n=0$ dan $n=8$ e kadar ve $n'=0$ dan $n'=5$ e kadar ki

mümkün tüm nn' değerlerine sahip temel overlap integralleri denklem (2.45) den yararlanılarak hesaplanmalıdır. Daha sonra denklem (2.37) de bu değerler kullanılarak $S_{2,52}(3,0.5)$ için gerekli tüm temel overlap integralleri hesaplandıktan sonra bunlar denklem (2.35) de yerine yazılarak istenilen overlap integrali hesaplanmış olur. Bu işlemler yapıldığında tekrarlamalı hesaplama yöntemi ile $S_{310,410}(3,0.5) = 0.156100215597711210726884446230050$ bulunur.

$S_{310,410}(3,0.5)$ overlap integrallerinin tekrarlamalı hesaplama yönteminde gerekli olan temel overlap integralleri Çizelge 3.5 de verilmiştir. Çizelge 3.5 deki $S_{n,n'}$ ler için gerekli olan $S_{n,n'}$ temel integralleri ise Çizelge 3.6 da verilmiştir.

Çizelge 3.5 : $S_{310,410}(3,0.5)$ overlap integralinin tekrarlama yöntemiyle hesaplanmasında gerekli $S_{n,n'\ell}$ temel overlap integralleri

| n | n' | ℓ | $S_{n,n'\ell}$ |
|-----|------|--------|---|
| 2 | 2 | 1 | -0.513348384635678995262281921074339 |
| 3 | 2 | 1 | -0.576013271984924208249712518561526 |
| 4 | 2 | 1 | -0.565037829326468892629074620071437 |
| 5 | 2 | 1 | -0.501532180534368748388293999321321 |
| 2 | 3 | 1 | -0.342884526464069136031145926937798 |
| 3 | 3 | 1 | -0.425627083547457714167735043121871 |
| 4 | 3 | 1 | -0.469941210719001462336262320716076 |
| 5 | 3 | 1 | -0.477193511772390356257396385205985 |
| 2 | 4 | 1 | -0.187202550407970923743464740524070 |
| 3 | 4 | 1 | -0.259292195210958401264137477766644 |
| 4 | 4 | 1 | -0.320386446238182879405197349969233 |
| 5 | 4 | 1 | -0.364795654026500305657276325304364 |
| 2 | 5 | 1 | -8.876032572336440795093037402331393 E-0002 |
| 3 | 5 | 1 | -0.137494737690219498391447601629724 |
| 4 | 5 | 1 | -0.188931178153374388542131684388203 |
| 5 | 5 | 1 | -0.238146462561224290818391365940693 |
| 2 | 6 | 1 | -3.790243425043877807329457352494740 E-0002 |
| 3 | 6 | 1 | -6.557311645155868986698153930882826 E-0002 |
| 4 | 6 | 1 | -9.961047824998217474912620015649289 E-0002 |
| 5 | 6 | 1 | -0.137790387675845314730047837162845 |
| 2 | 7 | 1 | -1.493613760305952654454752410051573 E-0002 |
| 3 | 7 | 1 | -2.876087051401429933209135126595622 E-0002 |
| 4 | 7 | 1 | -4.803820802588648417939049483899610 E-0002 |
| 5 | 7 | 1 | -7.245281052846807460283114257362226 E-0002 |
| 2 | 3 | 2 | 0.276064048251283398258219446062078 |
| 3 | 3 | 2 | 0.276051830802342437972908996208454 |
| 2 | 4 | 2 | 0.154372704819691826840261806073543 |
| 3 | 4 | 2 | 0.178475875215191064857452411401846 |
| 2 | 5 | 2 | 7.435764989056790583583250768440250 E-0002 |
| 3 | 5 | 2 | 9.880338542896776439115235496807428 E-0002 |
| 2 | 6 | 2 | 3.207515154599958108899369133352523 E-0002 |
| 3 | 6 | 2 | 4.861780645428183916944675205754645 E-0002 |

Çizelge 3.6 : $S_{310,410}(3,0.5)$ overlap integralininin tekrarlama yöntemiyle hesaplanmasında karşılaşılan $S_{n,n'}$ temel overlap integrallerinin hesaplanmasında gerekli $S_{n,n'}$ temel overlap integralleri

| n | n' | $S_{n,n'}(3,0.5)$ |
|-----|------|--|
| 1 | 0 | 0.174345344763761860534169189226658 |
| 2 | 0 | 0.287498375088561686707597889015673 |
| 3 | 0 | 0.373388737628011431143721146397056 |
| 4 | 0 | 0.414578203093761327803742607267333 |
| 5 | 0 | 0.410495317704126199422438849421199 |
| 6 | 0 | 0.373323710354698474391626763192121 |
| 7 | 0 | 0.319187809447150125108886890167903 |
| 8 | 0 | 0.261408681731421257367534387614365 |
| 9 | 0 | 0.208079553499227343470932781830920 |
| 10 | 0 | 0.162700648689491598479226779337340 |
| 11 | 0 | 0.125866886459780229064065816402950 |
| 12 | 0 | 9.676667418964509970102231961054397 E-0002 |
| 13 | 0 | 7.412060135825662293755777748258964 E-0002 |
| 0 | 1 | 0.114999440250782164688598477548569 |
| 1 | 1 | 0.304285590377552441856758944865071 |
| 2 | 1 | 0.477643666524827282806439089182177 |
| 3 | 1 | 0.612254107382391993671566614058555 |
| 4 | 1 | 0.696831748418414000287603339202481 |
| 5 | 1 | 0.731375846048902308712434344613209 |
| 6 | 1 | 0.723693922030034187163321056607793 |
| 7 | 1 | 0.685103349693078036052580213591126 |
| 8 | 1 | 0.627016517311763675287920549380397 |
| 9 | 1 | 0.559024855437429308409724813941116 |
| 10 | 1 | 0.488258045051178991070297168866858 |
| 11 | 1 | 0.419507389817688305494662905019184 |
| 12 | 1 | 0.355671899830361030678414359374248 |
| 13 | 1 | 0.298260754736395741968855114225896 |
| 0 | 2 | 9.762862498207579639174261167140375 E-0002 |
| 1 | 2 | 0.258400793149916042970261128831444 |
| 2 | 2 | 0.412791227404018047759835720262842 |
| 3 | 2 | 0.549192145608626494711473907659236 |
| 4 | 2 | 0.660629361465145111094819171244838 |
| 5 | 2 | 0.743253970822979564963313995664744 |
| 6 | 2 | 0.795729601906337425725515265336898 |
| 7 | 2 | 0.819049623913939281448962625226343 |
| 8 | 2 | 0.816199790790124189764023840506807 |

Çizelge 3.6'nın devamı

| | | |
|----|---|--|
| 9 | 2 | 0.791549033792447280909321564394137 |
| 10 | 2 | 0.750124547241198371537874707939984 |
| 11 | 2 | 0.69696303635341395069653966655383 |
| 12 | 2 | 0.636647044505893156922480522881651 |
| 13 | 2 | 0.573044169706639596745107621173639 |
| 0 | 3 | 5.625976253325787796030567646405416 E-0002 |
| 1 | 3 | 0.156363272773838074231095081133458 |
| 2 | 3 | 0.265362477294490065834260388867540 |
| 3 | 3 | 0.377947139348646069199786059082162 |
| 4 | 3 | 0.488747766107919436522496010804813 |
| 5 | 3 | 0.592123849410579037754254559728473 |
| 6 | 3 | 0.682670929936311222490004187094094 |
| 7 | 3 | 0.755986750955331522814465103038847 |
| 8 | 3 | 0.809234775893013785182615204815845 |
| 9 | 3 | 0.841337606149384942022849579585559 |
| 10 | 3 | 0.852838442486167390706811180369587 |
| 11 | 3 | 0.845555872136205957642952204611346 |
| 12 | 3 | 0.822160448987003468689806974132146 |
| 13 | 3 | 0.785766696774205864892202091716566 |
| 0 | 4 | 2.523849987420891292406454119547184 E-0002 |
| 1 | 4 | 7.634457529784741639709954591801117 E-0002 |
| 2 | 4 | 0.141488283125108851942385873227934 |
| 3 | 4 | 0.219476100488372688996797343416674 |
| 4 | 4 | 0.307594123173246664486910407626003 |
| 5 | 4 | 0.401836263166299792691286770555576 |
| 6 | 4 | 0.497384823347679308827533260933714 |
| 7 | 4 | 0.589220846070755931167313389618019 |
| 8 | 4 | 0.672703387638355701731584715270200 |
| 9 | 4 | 0.744016934289814480139801137576721 |
| 10 | 4 | 0.800441177757246978894589901933887 |
| 11 | 4 | 0.840442985517976340082974865820008 |
| 12 | 4 | 0.863621053533394616628473900019851 |
| 13 | 4 | 0.870548100310330720608356681947373 |
| 0 | 5 | 9.490372619394468873464425157540686 E-0003 |
| 1 | 5 | 3.210479955795302872401857827743225 E-0002 |
| 2 | 5 | 6.606905625860015335414489804294632 E-0002 |
| 3 | 5 | 0.112558116759000652194204027422636 |
| 4 | 5 | 0.171484496600797093594320321957306 |
| 5 | 5 | 0.241530582846028368242702752627667 |
| 6 | 5 | 0.320298518715956922900571674291478 |
| 7 | 5 | 0.404572962055657321536141121644054 |
| 8 | 5 | 0.490656056639217863997728490752383 |
| 9 | 5 | 0.574727014793547825513581490171325 |

Çizelge 3.6'nın devamı

| | | |
|----|---|--|
| 10 | 5 | 0.653178052447764285076538347877775 |
| 11 | 5 | 0.722888005658230629580778355753307 |
| 12 | 5 | 0.781410963324861722495357779508921 |
| 13 | 5 | 0.827074032454359454242477508020071 |
| 0 | 6 | 3.140732517777204852064483476800678 E-0003 |
| 1 | 6 | 1.211723368085752041411618186568249 E-0002 |
| 2 | 6 | 2.793156695508664537345608675073692 E-0002 |
| 3 | 6 | 5.241487053486818251814428871096065 E-0002 |
| 4 | 6 | 8.683112513118234149087683453108647 E-0002 |
| 5 | 6 | 0.131723398244144402107267098351630 |
| 6 | 6 | 0.186823803112658424371550252385658 |
| 7 | 6 | 0.251048776598056243556030704694778 |
| 8 | 6 | 0.322580196174145126916610766644661 |
| 9 | 6 | 0.399019980766742759452238996035222 |
| 10 | 6 | 0.477594971071071352718909096604815 |
| 11 | 6 | 0.555383506731897404068240181230312 |
| 12 | 6 | 0.629535737692255613206521592034921 |
| 13 | 6 | 0.697464915169650873945447971479806 |
| 0 | 7 | 9.480992632350300174875992077315811 E-0004 |
| 1 | 7 | 4.222944514876966628054304720892591 E-0003 |
| 2 | 7 | 1.093475068918735587915305814848522 E-0002 |
| 3 | 7 | 2.259384417706981493150500156818652 E-0002 |
| 4 | 7 | 4.064661498719847764756653658072667 E-0002 |
| 5 | 7 | 6.630920834084173222413876319296829 E-0002 |
| 6 | 7 | 0.100412720048014815974103771187968 |
| 7 | 7 | 0.143283917407719215452499141706154 |
| 8 | 7 | 0.194676596122706677812408124223829 |
| 9 | 7 | 0.253761081545747212647093826428058 |
| 10 | 7 | 0.319170964983519460624813009872793 |
| 11 | 7 | 0.389098599334570420265771020335652 |
| 12 | 7 | 0.461425478879224887660152864051076 |
| 13 | 7 | 0.533871015265993290019922127767036 |
| 0 | 8 | 2.683652549977769221067705941696206 E-0004 |
| 1 | 8 | 1.386953459586799215739343247794849 E-0003 |
| 2 | 8 | 4.029122790560250501234537116238346 E-0003 |
| 3 | 8 | 9.145579921131111319465119895506590 E-0003 |
| 4 | 8 | 1.782820308132373527193473340710976 E-0002 |
| 5 | 8 | 3.121554943224860333949653990708089 E-0002 |
| 6 | 8 | 5.037917924185933232603884261272865 E-0002 |
| 7 | 8 | 7.620646849417911722185783987019533 E-0002 |
| 8 | 8 | 0.109294560470860691967321473642447 |
| 9 | 8 | 0.149868211365468336566209579664047 |
| 10 | 8 | 0.197730744344269354551534839464379 |

Çizelge 3.6'nın devamı

| | | |
|----|----|--|
| 11 | 8 | 0.252252728189085432180278852188949 |
| 12 | 8 | 0.312398150399766415166824775042662 |
| 13 | 8 | 0.376783543145995162879943383725830 |
| 0 | 9 | 7.275609187542215988360776530342369 E-0005 |
| 1 | 9 | 4.357030112311160747731436379220023 E-0004 |
| 2 | 9 | 1.414441563196532343489848882662402 E-0003 |
| 3 | 9 | 3.514966406007711089457612196168160 E-0003 |
| 4 | 9 | 7.404570875000495884686146118838161 E-0003 |
| 5 | 9 | 1.388397802610210539535094126355958 E-0002 |
| 6 | 9 | 2.383594796316568229939437284505751 E-0002 |
| 7 | 9 | 3.815575254049269979851155590896305 E-0002 |
| 8 | 9 | 5.767111281803490691305821964598796 E-0002 |
| 9 | 9 | 8.306059350265986072057258616903181 E-0002 |
| 10 | 9 | 0.114779592487706519292229958310170 |
| 11 | 9 | 0.153001972727497688522153393616977 |
| 12 | 9 | 0.197583296845480457201249472596399 |
| 13 | 9 | 0.248048929758140013650011960754573 |
| 0 | 10 | 1.919185086384053565817248839865383 E-0005 |
| 1 | 10 | 1.323424670726826872802155830111283 E-0004 |
| 2 | 10 | 4.774862353829429596969138503360943 E-0004 |
| 3 | 10 | 1.293888327253258135865476711894704 E-0003 |
| 4 | 10 | 2.936657542736375902322490971357653 E-0003 |
| 5 | 10 | 5.882798589627180390166740586710246 E-0003 |
| 6 | 10 | 1.072207913241628086200706946306856 E-0002 |
| 7 | 10 | 1.813186465113175862225583644230094 E-0002 |
| 8 | 10 | 2.883721031151739287391313014046268 E-0002 |
| 9 | 10 | 4.355952617157174787447225868287373 E-0002 |
| 10 | 10 | 6.295869244871267413581763145953986 E-0002 |
| 11 | 10 | 8.757438507683723702606101481716999 E-0002 |
| 12 | 10 | 0.117772486825761060704553152093662 |
| 13 | 10 | 0.153701839320777942387618580630369 |
| 0 | 11 | 4.979822165769318092360840952826726 E-0006 |
| 1 | 11 | 3.917417096759210320184274476969850 E-0005 |
| 2 | 11 | 1.561153608837227547709788022266659 E-0004 |
| 3 | 11 | 4.593486033447350664248273840239311 E-0004 |
| 4 | 11 | 1.119740104471589948375788037839911 E-0003 |
| 5 | 11 | 2.390541524530904623890417161420987 E-0003 |
| 6 | 11 | 4.616228898749908614031404262306814 E-0003 |
| 7 | 11 | 8.232504136066006569976726175006036 E-0003 |
| 8 | 11 | 1.375582672353160089185422352822954 E-0002 |
| 9 | 11 | 2.176212080450517565469147480450274 E-0002 |
| 10 | 11 | 3.285566766922325332991109722663535 E-0002 |
| 11 | 11 | 4.763044619144289941473089561331238 E-0002 |

Çizelge 3.6'nın devamı

| | | |
|----|----|--|
| 12 | 11 | 6.662715138303097775121879352139768 E-0002 |
| 13 | 11 | 9.028968376980309183743433465946994 E-0002 |
| 0 | 12 | 1.279972984559750528665495759190968 E-0006 |
| 1 | 12 | 1.136494556742110263317832209623259 E-0005 |
| 2 | 12 | 4.971153205172996988277652645632158 E-0005 |
| 3 | 12 | 1.581494913863210971624140809408109 E-0004 |
| 4 | 12 | 4.127575740487816250385959525050750 E-0004 |
| 5 | 12 | 9.368027540561852881468307784729132 E-0004 |
| 6 | 12 | 1.912722426389845341750047530325419 E-0003 |
| 7 | 12 | 3.591086274898018040750310255235446 E-0003 |
| 8 | 12 | 6.294564667954817054318797940070574 E-0003 |
| 9 | 12 | 1.041533444331672834100410922969887 E-0002 |
| 10 | 12 | 1.640501125419217100572677584543409 E-0002 |
| 11 | 12 | 2.475701676836051000035569291948126 E-0002 |
| 12 | 12 | 3.598215430775089322061236344989840 E-0002 |
| 13 | 12 | 5.057896093420542063812132354722300 E-0002 |

Doğrudan hesaplama yöntemi ve tekrarlama bağıntıları ile hesaplama yöntemi kullanılarak hesaplanan bazı keyfi kuantum sayılı ve perdeleme sabitli Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden overlap integrali değerleri Çizelge 3.7 de literatürdeki değerlerle karşılaştırılmıştır. Çizelge 3.8 de ise keyfi kuantum sayıları ve p, t değerlerine sahip overlap integrallerinin hesaplama sonuçları verilmiştir.

Çizelge 3.7 : Overlap integrallerinin doğrudan ve tekrarlıma bağıntısı kullanılarak elde edilen sonuçlarının literatür karşılaştırmaları

| n | ℓ | n' | ℓ' | λ | P | t | Denk (2.29) | Denk (2.35) | Literatür |
|-----|--------|------|---------|-----------|-------|----------|---|---|---|
| 1 | 0 | 3 | 2 | 0 | 0.64 | -0.59375 | 1.727374237116872226586412063521432E-02 | 1.727374237116872226586412063522832E-02 | 1.72737423712 E-02 ^a |
| 2 | 1 | 2 | 1 | 0 | 10 | 0.8 | - 1.589726261357005971876934031710124E-02 | - 1.589726261357005971876934031710123E-02 | - 1.58972626135700596 E-02 ^b |
| 4 | 3 | 6 | 5 | 0 | 100 | 0.9 | - 5.344135580599426866965738037163590E-06 | - 5.344135580599426866965738281795817E-06 | 5.344135580599426866 E-06 ^c |
| 5 | 0 | 5 | 0 | 0 | 0.14 | 0 | 0.999637189410385856139275611982925 | 0.999637189410385856139275611982924 | 0.9996371894103862 ^d |
| 5 | 4 | 6 | 3 | 2 | 6 | 0.4 | 2.76907022569662558247456677795724E-02 | 2.769070225696625582474566777894132E-02 | 2.76907022569662673 E-02 ^b |
| 7 | 4 | 5 | 4 | 4 | 10 | 0.005 | 5.955341255620635766341131266790003E-02 | 5.955341524876140284369220358521761E-02 | 5.95534125562063576 E-02 ^c |
| 7 | 4 | 7 | 4 | 4 | 2 | 0.5 | 0.110110477764970217433589056930105 | 0.110110477764970217433589056904266 | 0.1101104777649702 ^d |
| 8 | 7 | 8 | 7 | 7 | 0.025 | 0.2 | 0.706802076636519382183614846300657 | 0.706802076636519382538649877318567 | 0.706802076636519367 ^b |
| 10 | 9 | 10 | 9 | 9 | 17.5 | 0.1 | 2.937333195929986844184059181773724E-03 | 2.937333195929986551173475580635953E-03 | 2.93733319593004828 E-03 ^b |
| 11 | 8 | 9 | 5 | 5 | 1 | 0 | 2.455933643894804431894894907790419E-03 | 2.455933643894804431894894907790416E-03 | 0.245593364389476 E-02 ^e |
| 12 | 7 | 12 | 7 | 3 | 15 | 0.3 | 2.293541781006255246138155713216588E-02 | 2.293541781006255246137951711502999E-02 | 2.293541781006255 E-02 ^c |
| 14 | 13 | 14 | 13 | 13 | 15 | 0.4 | 4.535512851067909115523060722478481E-03 | 4.535512851067909115522703478673184E-03 | 4.53551312156525 E-03 ^f |
| 15 | 14 | 15 | 14 | 14 | 15 | 0 | 3.747224970381891954306083234725687E-02 | 3.747224970381891954306083234725685E-02 | 3.74722497038009 E-02 ^f |
| 15 | 14 | 16 | 13 | 12 | 40 | 0.6 | - 9.853192861163402312274113968111523E-07 | - 9.853192861170417064773734578489331E-07 | - 1.31185751405383146 E-06 ^b |
| 16 | 15 | 16 | 15 | 15 | 35 | 0 | 1.216865218590198187321240595411696E-06 | 1.216865218590198187321240595411693E-06 | 1.2168652253236 E-06 ^f |
| 17 | 8 | 8 | 7 | 4 | 50 | 0.1 | - 1.006400641171881723467392501377331E-06 | - 1.006400641171881723529687199245514E-06 | - 1.00640061354258 E-06 ^f |
| 17 | 8 | 14 | 6 | 4 | 30 | 0.8 | 9.139058488086661996727145369754029E-07 | 9.139058488086662015804458960923275E-07 | 9.13905848808666205 E-07 ^c |
| 19 | 8 | 18 | 7 | 7 | 4.8 | -0.625 | 5.387407840915109777458000783058095E-05 | 5.387407840915109777458530471100838E-05 | 0.538740784091514 E-04 ^e |

^a (Magnasco 1999)^b (Özdoğan 2004)^c (Guseinov 1998)^d (Jones 1997)^e (Özdoğan, Orbay 2001)^f (Guseinov, Mamedov 1999)

Çizelge 3.8 : Keyfi parametreler için, overlap integrallerinin doğrudan ve tekrarlamalı hesaplama tekniklerinden elde edilen sonuçları

| n | ℓ | n' | ℓ' | λ | P | t | Denk (2.29) | Denk (2.35) |
|-----|--------|------|---------|-----------|-----|------|---|---|
| 4 | 3 | 4 | 3 | 2 | 12 | 0.60 | -2.194895679477732896450142561235346 | -2.194895679477732896450142561237913 |
| 5 | 4 | 5 | 4 | 2 | 12 | 0.60 | 1.391429765850513169290707090192245 | 1.391429765850513169290707090223425 |
| 6 | 4 | 6 | 4 | 2 | 10 | 0.85 | 3.053651393764251134288270766229374 | 3.053651393764251134288270766473052 |
| 8 | 5 | 6 | 4 | 2 | 20 | 0.75 | 3.768272279520149186849333365702123 | 3.768272279520149186849332600051420 |
| 8 | 7 | 7 | 5 | 3 | 20 | 0.80 | 7.186600180952289602155821190888217 | 7.186600180952289602148128972664834 |
| 9 | 7 | 9 | 7 | 4 | 20 | 0.85 | -5.722418722572934847552040507908319 | -5.722418722572934847550987155182118 |
| 10 | 8 | 8 | 5 | 3 | 14 | 0.50 | -6.556300014759101700086082807990562 | -6.556300014759101700086082876280112 |
| 10 | 8 | 10 | 8 | 8 | 15 | 0.3 | 9.965295335698739864954452412434783E-0003 | 9.965295335698739864954454070125660E-0003 |
| 10 | 8 | 10 | 8 | 8 | 50 | 0 | 7.836852491606921987962549623818770E-0013 | 7.836852491606921987962549623818771E-0013 |
| 11 | 10 | 10 | 9 | 5 | 8 | 0.55 | -2.719019918826349284839016196685427 | -2.719019918826349284840693729922992 |
| 12 | 8 | 12 | 8 | 8 | 5 | 0.1 | 0.614241767007555019964956781722590 | 0.614242143447124083712797478493116 |
| 12 | 10 | 10 | 8 | 6 | 16 | 0.72 | -9.002147430431273015445430641025841 | -9.002147430431273015451039019384204 |
| 13 | 10 | 11 | 9 | 3 | 18 | 0.80 | -1.652346714367389962690371178506203 | -1.652346714367389962613010505797604 |
| 14 | 11 | 13 | 11 | 4 | 13 | 0.68 | 2.797047053082643763870202622524216 | 2.797047053082643763861321182705156 |
| 15 | 12 | 13 | 11 | 3 | 14 | 0.85 | -2.324428283094032814208365105892344 | -2.324428283094032815642383145216361 |
| 15 | 10 | 15 | 10 | 10 | 25 | 0 | 1.504816414623273185252293402448787E-0003 | 1.504816414623273185252293402448785E-0003 |
| 16 | 10 | 16 | 10 | 10 | 10 | 0.2 | 0.200377827855786804399601176377395 | 0.200377827855291798293449312494270 |
| 16 | 11 | 13 | 12 | 4 | 15 | 0.50 | -1.731363230834133311590079954886923 | -1.731363230834133311534521462600868 |
| 17 | 8 | 15 | 6 | 1 | 9 | 0.47 | 2.534322235238523855606264567885850 | 2.534322235238523855779555917318682 |
| 18 | 5 | 18 | 5 | 5 | 20 | 0.1 | 0.135665199840107350905784431010754 | 0.135681504327870397184083167898224 |
| 18 | 6 | 8 | 2 | 2 | 8 | 0.50 | -1.545905117433182422784428216094447 | -1.545905117433182422784429005323196 |
| 20 | 2 | 14 | 2 | 0 | 10 | 0.70 | 7.980946177354196480007812398229668 | 7.980946177354196480007812398193160 |

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada birinci bölümde de ayrıntılı olarak anlatıldığı gibi atomik ve moleküler yapı hesaplamalarında büyük öneme sahip olan overlap integrallerinin iki farklı yöntemle hesaplanması incelenmiştir. Bu yöntemlerin en büyük farklılığı birinin doğrudan hesaplama tekniğini, diğersinin ise tekrarlamalı hesaplama tekniğini kullanmasıdır.

Doğrudan hesaplama yönteminde; kuantum sayıları ile perdeleme sabitleri ve atomlar arası uzaklık kullanılarak istenilen overlap integrali hesaplanabilirken, tekrarlamalı hesaplama yönteminde istenilen overlap integralinin hesaplanabilmesi için temel overlap integralleri adı verilen $S_{00}(p, t)$ başlangıç değerinden başlayarak söz konusu overlap integralinin kuantum sayılarının büyüklüğüne bağlı olarak, belki de yüzlerce binlerce overlap integralinin hesaplanması gerekir.

Literatürde overlap integrallerinin hesaplanması konusunda çok sayıda yöntem bulunmaktadır. Ancak bizim burada incelediğimiz iki yöntemin ortak özelliği, bu yöntemlerin atom ve moleküllerin fiziksel özelliklerinin teorik olarak incelenmesinde önemli bir yeri olan I.I Guseinov öncülüğünde ortaya çıkan yöntemler olmasıdır. Her iki yöntemde de Guseinov'un katkısı olmasına karşın, Guseinov'un moleküllerin fiziksel özelliklerinin incelemek için Slater-tipi atom orbitallerinin bir çekirdekte başka bir çekirdeğe taşıma yöntemini kullanırken gerekli olan overlap integrallerini sürekli olarak tekrarlamalı hesaplama tekniği ile hesaplaması bizim bu çalışmamız için ayrı bir merak konusu olmuştur. Bizim çalışmamızda her iki yöntemde de hiçbir değişiklik yapılmaksızın elde edilen analitik overlap integrallerinin bilgisayar programları, SUN X2200 SERVER da çalıştırılarak hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplamalarda real*16 duyarlıklı Intel Fortran Compiler kullanılmıştır.

Hesaplama sonuçları Çizelge 3.7 ve Çizelge 3.8 de verilmiştir. Çizelge 3.7 de ilk yedi sütunda overlap integralinin kuantum sayıları 8. sütunda doğrudan hesaplama tekniğini kullanan Denk (2.29) den elde edilen sonuçlar, 9. sütunda tekrarlamalı hesaplama tekniğini kullanan Denklem (2.35) den elde edilen sonuçlar

ve son sütunda literatüre ait sonuçlar verilmiştir. Bu sonuçlardan görüldüğü gibi $t = 0$ durumunda 8, 9 ve 10. sütundaki sonuçlar tam olarak uyuşmaktadır. Buna göre $t = 0$ durumunda doğrudan veya tekrarlamalı hesaplama tekniğinin kullanılması duyarlılık bakımından herhangi bir üstünlük göstermemektedir. Yine Çizelge 3.7 den görüldüğü gibi küçük kuantum sayılarında ($n \leq 10$, $n' \leq 10$), $t \neq 0$ literatürle oldukça iyi bir uyum görülmektedir. Ancak $p \cong 50$ ve t nin sıfıra yakın değerlerinde doğrudan hesaplama tekniği ile elde edilen değerler literatürle iyi bir uyum gösterirken, tekrarlamalı hesaplama tekniğinden elde edilen sonuçlardaki uyum kötüleşmektedir. Yani t değeri sıfıra yaklaştıkça ve kuantum sayıları büyüdükçe tekrarlamalı hesaplama tekniğinden elde edilen sonuçlardaki hassasiyet giderek azalmaktadır. Deneyimlerimize göre B integrallerinin hesaplanmasında $\frac{n}{pt}$ nin 1 den küçük olduğu durumlardaki hassasiyet bozulmasına benzer şekilde $S_{n,n'}(p, t)$ integrallerinin hesaplandığı Denk (2.45) deki $\frac{1}{t}$ terimi her adımda hassasiyetin düşmesine neden olmaktadır. Bu bozulma ise B integrallerinin hesaplanmasındaki yukarıdan aşağıya tekrarlama yönteminin kullanılması tekniği kullanılarak kolaylıkla çözülemez. Çünkü $S_{n,n'}(p, t)$ integrallerinin tekrarlaması her üç kuantum sayısının bir biri içinde tekrarlamalarını kullanmaktadır.

Çizelge 3.8 de ilk kez bu çalışmada hesaplanan keyfi parametreler için overlap integrallerinin doğrudan ve tekrarlamalı hesaplama tekniklerinden elde edilen sonuçlar verilmiştir. Yukarıda bahsettiğimiz sorun nedeniyle bu çizelgede t nin sıfıra yaklaştığı overlap integralleri için iki değer arasında uyumsuzluk söz konusu olduğunda 8. sütundaki doğrudan hesaplama tekniğinden elde edilen değerlerin güvenilir olduğuna dikkat edilmelidir.

Bazı durumlardaki hassasiyet bozulmalarının yanı sıra tekrarlamalı hesaplama tekniğinde belli tek bir overlap integralini hesaplamak için çok sayıda overlap integralinin ayrıca çok sayıda da Gaunt katsayısının hesaplanması gerekir. Bu bakımdan da doğrudan hesaplama yöntemi, tekrarlamalı hesaplama yönteminden çok daha kullanışlıdır.

Tüm bu söylediklerimize göre bu çalışmada, Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden overlap integrallerinin hesaplanmasında, doğrudan hesaplama yönteminin tekrarlamalı hesaplama yönteminden çok daha kullanışlı olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Bhattacharya, A. K., Dhabal, S. C., 1986, "Molecular overlap integrals with exponential-type orbitals", J. Chem. Phys. 84, 1598-1605
- Clementi, E., Raimondi, D.L., 1963, "Atomic screening constants from SCF functions", J. Chem. Phys., 38: 2686-2689.
- Clementi, E., Raimondi, D.L., 1967, "Atomic screening constants from SCF functions. II. Atoms with 37 to 86 elements", J. Chem. Phys., 47: 1300-1307.
- Eisberg, R., Resnick, R., 1985, "Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles", John Wiley & Sons, Inc, New York.
- Fock, V.A., 1930, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems", Z. Physik, 61:126:148.
- Guillemin, J.V., Zener, C. 1930, "Über eine einfache Eigenfunktion für den Grundzustand des Li-Atoms und der Ionen mit drei Elektronen", Z. Physik, 61:199-205.
- Guseinov, I.I., 1970, "Analytical evaluation of two-center Coulomb, hybrid and one electron integrals for Slater-type orbitals", J. Phys. B: Atom Molec. Phys., 3: 1399-1411-1412.
- Guseinov, I.I., 1978, "Analytical evaluation of three and four-center electron repulsion integrals for Slater-type orbitals", J. Chem. Phys., 69: 4990-4991.
- Guseinov, I.I., 1980, "Expansion of Slater-type orbitals about a new origin and analytical evaluation of multicenter electron-repulsion integrals", Phys.Rev. A, 22: 369-371.
- Guseinov, I.I., 1984, "Expansion of Slater-type orbitals about a displaced center and evaluation of multicenter electron-repulsion integrals", Phys.Rev. A, 31: 2851-2852.
- Guseinov, I.I., 1995, "On the evaluation of multicenter molecular integrals over Slater-type orbitals using binomial coefficients", J. Mol. Struct. (Theocem) 335: 17-20.
- Guseinov, I.I., Özmen, A., Atav, Ü., Yüksel, H., 1995, "Computation of Clebsch-Gordan and Gaunt coefficients using binomial coefficients", Journal of Computational Physics, 122 : 343 - 347.
- Guseinov, I.I., Özmen, A., Atav, Ü., Yüksel, H., 1998, "Computation of overlap integrals over Slater-type orbitals using auxiliary functions", Int. J. Quant. Chem. 67: 199-204.

- Guseinov, I.I., Mamedov, B.A., 1999, "Computation of molecular integrals over Slater-type orbitals I. Calculations of overlap integrals using recurrence relations", *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 465: 1-6.
- Guseinov, I.I., Mamedov, B.A., 2002, "Evaluation of overlap integrals with integer and noninteger n Slater-type orbitals using auxiliary functions", *J. Mol. Model*, 8: 272-278.
- Guseinov, I.I., Aydın, R., Mamedov, B.A., 2003, "Computation of multicenter overlap integrals with Slater-type orbitals using ψ^α -ETOs", *J. Mol. Model*, 9: 325-328.
- Guseinov, I.I., Mamedov, B.A., 2007, "Accurate evaluation of overlap integrals of Slater-type orbitals with noninteger principal quantum numbers using complete orthonormal sets of ψ^α -exponential type orbitals", *J. Math. Chem.*, 43: 1527-1532.
- Hartree, D.R., 1928, "The wave mechanics of an atom with a noncoulomb central field. Part I. Theory and Method. Part II. Some Results and Discussions", *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24: 89-111.
- Jones, HW, 1981, "Exact formulas for overlap integrals of Slater-type orbitals with equal screening constants", *Int. J. Quant. Chem.*, 61: 881-889.
- Jones, HW, 1987, "Exact formulas and their evaluation for Slater-type-orbital overlap integrals with large quantum numbers", *Phys. Rev. A.*, 35: 1923-1926.
- Jones, HW, 1997, "Comprehensive strategy for the calculation of overlap integrals with Slater-type orbitals", *Int. J. Quant. Chem.*, 61: 881-889.
- Karaoğlu, B., 1993, "Kuantum Mekanikine Giriş", Bilgi Tek yayıncılık, İstanbul.
- Löwdin, P.O., 1948, *Ark. Mat. Astron. Fys.*, 35 A, No : 30.
- Magnasco, V; Rapallo, A; Casanova, M, 1999, "New translation method for STOs and its application to calculation of overlap integrals", *Int. J. Quant. Chem.* 73: 333-340.
- Mekelleche, SM; BabaAhmed, A, 1997, "Calculation of the one-electron two-center integrals over Slater-type orbitals by means of the ellipsoidal coordinates method", *Int. J. Quant. Chem.* 63: 843-852.
- Özdoğan, T.; Orbay, M., 2001, "Evaluation of Two-Center Overlap and Nuclear Attraction Integrals over Slater-type Orbitals with Integer and Noninteger Principal Quantum Numbers", *Int. J. Quant. Chem.*, 87: 15-22.
- Özdoğan, T., 2004, "Fast and stable algorithm for analytical evaluation of two-center overlap integrals over Slater-type orbitals with integer and noninteger principal quantum numbers", *Int. J. Quant. Chem.*, 100: 69-79.

- Özmen, A., Karakaş, A., Atav, Ü., Yakar, Y., 2002, "Computation of two-center Coulomb Integrals over Slater-type orbitals using elliptical coordinates", *Int. J. Quant. Chem.*, 91 : 13-19.
- Öztekin, E., Yavuz, M., Atalay, S., 2001, "Formulas and numerical table for the radial part of overlap integrals with the same screening parameters of Slater-type orbitals", *Theor. Chem. Acc.*, 106: 264-270.
- Öztekin, E., 2004, "Overlap integrals with respect to quantum numbers over Slater-type orbitals via the Fourier-Transform Method", *Int. J. Quant. Chem.*, 100: 236-243.
- Roothan, C.C.J., 1951, "New Developments in molecular orbital theory", *Rev. Mod. Phys.*, 23 : 69-89.
- Roothan, C.C.J., 1960, "Self-Consistent field theory for open shells of electronic systems", *Rev. Mod. Phys.*, 32 : 179-185.
- Sharma, R.R., 1976, "Expansion of a function about a displaced center for multicenter integrals: A general and closed expression for the coefficients in the expansion of a Slater orbital and for overlap integrals", *Phys. Rev. A.*, 13: 517-527.
- Silverstone, H.J., 1966, "On the evaluation of two-center overlap and Coulomb Integrals with noninteger - n Slater-type orbitals", *J. Chem. Phys.*, 45:4337.
- Slater, J.C., 1930. "Atomic Shielding Constants", *Phys. Rev.*, 36: 57-64.
- Tai, H., 1992, "Generation of a two-center overlap integral over Slater orbitals of higher principal quantum numbers", *Phys. Rev. A.*, 45: 1454-1464.
- Talman, J.D., 1993, "Expression for overlap integrals for Slater Orbitals", *Phys. Rev. A.*, 48(1): 243-249.
- Zener, C., 1930, "Analytic atomic wave functions", *Phys. Rev.*, 36:51-56.