

154856

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SLATER TİPİ ORBİTALLER VE FOURIER DÖNÜŞÜM METODU
KULLANILARAK
COULOMB İNTEGRALLERİNİN HESAPLANMASI

SERPİL DÖNDÜR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. METİN YAVUZ

SAMSUN-2004

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 23/01/2004 tarihinde yapılan sınav ile Fizik Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Metin YAVUZ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Emin ÖZTEKİN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Cenap DUYAR

ONAY :

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

..../..../2004

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. A. Nur ONAR

**SLATER TİPİ ORBİTALLER VE FOURIER DÖNÜŞÜM METODU
KULLANILARAK
COULOMB İNTEGRALLERİNİN HESAPLANMASI**

ÖZET

Moleküler yapının incelenmesi için moleküler orbital teoride kullanılan yaklaşık yöntemlerden biri Hartree-Fock-Roothaan (HFR) yöntemidir. Bu yöntemin kullanımı sırasında atomik orbitaller bazında çok sayıda moleküler integral ortaya çıkmaktadır. Son zamanlarda moleküler *ab initio* hesaplamalarında baz fonksiyonları olarak Slater Tip Orbitaller (STO) ve diğer Üstel Tip Orbitallerin (ETO) kullanılması büyük bir ilgi görmektedir.

Bu çalışmada, ilk olarak moleküler integrallerin hesaplanması için gerekli tanımlar ve temel formüller verilmiştir. Daha sonra farklı ve aynı perdeleme sabitli Coulomb integralleri için STO bazında Fourier dönüşüm metodu kullanılarak çok sayıda analitik ifade türetilmiştir. İfadeler türetilirken Gegenbauer polinomlarının çarpımlarından ve birtakım seri açılımlardan faydalanılarak elde edilen Coulomb integrallerinin analitik çözümleri üzerine çalışmalar yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Coulomb İntegralleri, Fourier Dönüşümü, Gegenbauer Polinomları, Slater Tipi Orbitaller.

**THE CALCULATION OF COULOMB INTEGRALS
BY USING FOURIER TRANSFORM METHOD
OVER SLATER TYPE ORBITALS**

ABSTRACT

Hartree-Fock-Roothan (HFR) is about one of the methods which are used in molecular orbital theory to search the molecular structures. While using this method, many molecular integral come out in atomic orbitals basis . Nowadays in calculations of molecular *ab initio* as basis functions by using Slater Type Orbitals (STOs) and other Exponential Type Orbitals (ETOs) is found interesting.

In this study, first required definitions and their basic properties are given to calculate molecular integrals. And then using Fourier transform method in STO basis for different and same scaling parameters Coulomb integrals, a great many of analytical relations are obtained. Studies based on analytical solutions of Coulomb integrals obtained by benefitting from a number of series expansion and multiplying of Gegenbauer polynomials have been done while the terms are obtained.

Key Words: Coulomb Integrals, Fourier Transform, Gegenbauer Polynomials, Slater Type Orbitals.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen danışmanım sayın Doç. Dr. Metin YAVUZ'a, yapmış olduğu teorik çalışmaları ile tez konumun oluşmasını sağlayan, büyük bir sabırla bilgi ve deneyimlerinden her an faydalandığım, manevi desteğini her zaman yanımda hissettiğim sayın Yrd. Doç. Dr. Emin ÖZTEKİN'e, mezunu olmaktan büyük onur duyduğum Fizik Ana Bilim Dalı'nda görev alan, üzerimde emeği bulunan tüm hocalarıma, bu çalışmamı hazırlama aşamasında bana zaman ve sağlıklı çalışma imkanı yaratan Amasya Meslek Yüksekokulu'ndaki yönetici ve çalışma arkadaşlarıma, birlikte emek ve çaba sarfettiğimiz, bilgilerimizi paylaştığımız sevgili arkadaşlarım Hilal Yılmaz ve Niyazi Yükçü'ye, ayrıca her zaman benim yanımda olan sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

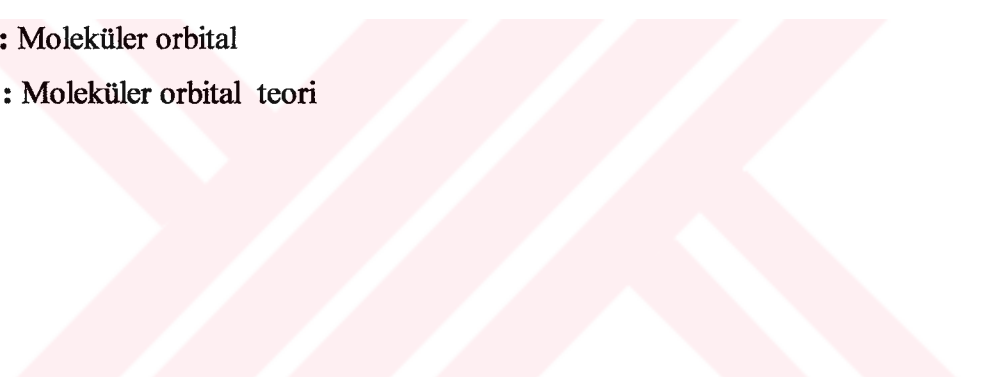
Sayfa

1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	
2. 1. Moleküler Orbital Teori Ve Hartree-Fock-Roothaan Metodu.....	3
2. 1. a. Hartree – Fock Metodu.....	4
2. 1. b. Hartree – Fock – Roothaan Metodu.....	7
2. 2. Çok Merkezli İntegrallerin Sınıflandırılması.....	9
2. 3. Moleküler Orbital Teoride Baz Fonksiyonları.....	10
3. MATERYAL VE METOT	
3. 1. Binom Katsayısı.....	13
3. 2. Küresel Harmonikler.....	14
3. 3. Clebsch-Gordan Katsayıları.....	19
3. 4. Gaunt Katsayıları.....	21
3. 5. Fourier Dönüşümü.....	22
3. 6. Gegenbauer Polinomları.....	24
3. 7. Hipergeometrik Fonksiyonlar.....	25
4. COULOMB İNTEGRALLERİ	
4. 1. Slater Tipi Orbitalerin Fourier Dönüşümü.....	28
4. 2. Coulomb İntegralleri.....	30
4. 3. Gegenbauer Polinomlarının Çarpımı.....	31
4. 3. 1. Farklı Argümanlı İki Gegenbauer Polinomunun Çarpımı.....	31
4. 3. 2. Aynı Argümanlı İki Gegenbauer Polinomunun Çarpımı.....	35
4. 4. İntegrallerin Analitik Çözümlemesi.....	36
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	47

6. KAYNAKLAR.....	52
7. EK.....	55
8. ÖZGEÇMİŞ.....	61



KISALTMALAR LİSTESİ

- HF** : Hartree-Fock
HFR : Hartree-Fock-Roothaan
STO : Slater tip orbital
GTO : Gaussian tip orbital
BTO : Bessel tip orbital
PTO : Polinom tip orbital
ETO : Üstel tip orbital
a.b. : Atomik birim
AO : Atomik orbital
MO : Moleküler orbital
MOT : Moleküler orbital teori
- 

1.GİRİŞ

Maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, öncelikle bu maddeleri oluşturan moleküllerin yapısının bilinmesine bağlıdır. Bir molekülün yapı ve özelliklerinin belirlenmiş olması, onun kimyasal reaksiyon yeteneği ve oluşturduğu maddenin özellikleri hakkında fikir sahibi olmamıza yardımcı olur. İstenen özellikte madde yapmak için, bu maddeyi oluşturacak moleküllerin yapısının bilinmesi oldukça önemlidir.

Moleküller, kuantum mekaniksel sistemler olduklarından, yapılarını inceleyebilmek için öncelikle sisteme ait tam Hamiltonian işlemcisi yazılarak, Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir. Moleküller ve çok elektronlu atomlar için Schrödinger denklemi, yapısındaki bazı matematiksel zorluklar nedeniyle tam olarak çözülememektedir. Bu matematiksel zorlukları ortadan kaldırmak için bazı yaklaşık yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden en kullanışlı olanı Hartree–Fock–Roothaan (HFR) yöntemidir. Bu yöntem, varyasyon ilkesine dayanmaktadır ve sistemin enerjisinin kararlı değerlerinin bulunmasını amaçlamaktadır [1].

HFR yönteminde sistemin dalga fonksiyonu, bir-elektronlu moleküler dalga fonksiyonlarından oluşan Slater determinantı ile verilir. Moleküler dalga fonksiyonları, atomik orbitallerin lineer kombinasyonu şeklinde ifade edilirler. Lineer kombinasyon katsayıları ise HFR denklemlerinin çözümünden elde edilir. Sonuç olarak HFR yönteminde, enerjinin tahmini ve moleküler sistemlerin diğer özelliklerini belirlemek için atomik orbitaller bazında çok sayıdaki bir- veya çok-elektronlu moleküler integralin hesaplanması gerekir [2].

HFR yönteminde ortaya çıkan moleküler integrallerin hesaplanmasında kullanılacak atomik baz fonksiyonları büyük önem taşımaktadır. Son zamanlarda Gaussian tipi orbitallerin (GTO) yetersizliklerini ortadan kaldıran Slater tip orbitallere (STO) artan bir ilgi vardır. STO'lar bazında moleküler integrallerin hesaplanması, kuantum kimyasının önemli problemlerinden biridir.

Bu alanda yapılan çalışmaların temel amacı; molekülü oluşturan çekirdeklerin ve elektronların hareketlerini, etkileşmelerini belirleyen temel fizik yasalarına bağlı olarak moleküllerin kimyasal ve elektronik yapılarını açıklamak ve yeni yorumlar getirmektir.

Bu çalışmada da Fourier dönüşüm metodu ve atomik orbital (AO) (veya moleküler orbital (MO)) bazında STO'lar kullanılarak iki merkezli Coulomb integralleri incelenmiştir.

Moleküler integrallerin hesaplanmasında STO kullanıldığı zaman elde edilen analitik ifadelerin çözümü oldukça güçtür. Bu çalışmada, aynı ve farklı perdeleme sabitli Coulomb integrallerini STO bazında hesaplamak için Fourier dönüşümünün uygulanması ile büyük matematiksel kolaylıklar sağlanmış ve sonuçta elde edilen Coulomb integral ifadeleri STO'ların sonlu ve sonsuz seri şeklinde lineer kombinasyonları olarak elde edilmiştir. İntegrallerin hesaplanması için Gegenbauer polinomları; perdeleme sabitlerine ve atomlar arası uzaklığa bağlı olarak seri şeklinde yazılmıştır. Böylece elde edilen integraller indirgenmiş Bessel fonksiyonlarının integrali şekline dönüşmüştür. Bu şekilde elde edilen tüm integraller kolaylıkla integral tablosunda bulunmaktadır. Bu da uyguladığımız yöntemin oldukça etkili olduğunu göstermektedir.

Çalışmanın ikinci bölümünde, moleküler orbital teori, HFR yöntemi, MOT'da baz fonksiyonları ve çok merkezli integrallerin sınıflandırılması hakkında bazı genel bilgiler ifade edildi. Üçüncü bölümde ise ilk olarak Binom katsayısı, Küresel harmonikler, Clebsch-Gordon katsayısı, Gaunt katsayısı, Fourier dönüşümü, Gegenbauer polinomları ve Hipergeometrik fonksiyonlar hakkında tanımlar ve temel özellikler verildi. Daha sonra Fourier dönüşüm metodu kullanılarak STO bazında Coulomb integralleri için Gegenbauer polinomlarının çarpımları türetildi. Son olarak ise elde edilen analitik ifadelerden yararlanılarak Coulomb integralleri için sonlu ve sonsuz seri şeklinde ifadeler elde edildi.

2. GENEL BİLGİLER

2. 1. Moleküler Orbital Teori ve Hartree-Fock-Roothaan Metodu

Genellikle moleküler kuantum mekaniğinde iki temel yaklaşık yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan biri valans bağ teorisi, diğeri ise moleküler orbital teoridir (MOT). London ve Heitler tarafından ileri sürölen, Slater ve Pauling tarafından geliştirilen valans bağ teorisi, moleküldeki bağları iki-merkezli bağlar olarak ele alır ve elektron çiftleri ile ilgilenir. MOT ise molekülü sürekli bir yük dağılımı olarak görür. Bu teori, karmaşık moleküllere daha kolay uygulandığından moleküllerin yapısının teorik olarak incelenmesinde daha çok kullanılmaktadır [3].

MOT'da sistemin yapısını inceleyebilmek ve gerek duyulan fiziksel ve kimyasal nicelikler hakkında bilgi edinebilmek için sistemin moleküler orbitallerinin (MO) bilinmesi gerekmektedir. Moleküler orbitaller, bu hesaplamalar için yeterlidir. Bu nedenle, uzun yıllardan beri MOT'un geliştirilmesi yönünde çalışmalar devam etmektedir.

MOT'un matematiksel problemi, sistemin etkileşme matrisinin köşegenleştirilmesi ve hesaplanmasıdır. Bu hesaplamalarda birçok sadeleştirme yapılarak çeşitli yaklaşım yöntemleri geliştirilmiştir. MOT'da iki tür yaklaşım yöntemi kullanılmaktadır.

İlk yaklaşım, moleküllere ait deneysel verilerin fiziksel niceliklerini hesaplamak için parametre olarak kullanıldığı ve ortaya çıkan etkileşme enerjisine göre matris elemanları için uygun değerlerin seçildiği yarı-deneysel yöntemlerdir. Bu yaklaşıma, Hückel ve geliştirilmiş Hückel yöntemleri örnek olarak verilebilirler.

İkinci bir yaklaşım ise tam olarak matematiksel formüllere dayanmakta olup matris elemanlarında ortaya çıkan atomik ve moleküler integrallerin hesaplandığı yöntemlerdir. Bu yaklaşımda en çok kullanılan yöntemlerden biri Hartree-Fock - Roothaan (HFR) yöntemidir [4-6].

2. 1. a. Hartree - Fock Metodu

Hartree-Fock (HF) metodu, varyasyon yöntemi üzerine kurulu olup sistemin enerjisinin kararlı değerlerinin bulunmasını amaçlamaktadır [4].

Varyasyon yöntemine göre bir sistemin enerjisini hesaplamak için *ab initio* hesaplamaları olarak adlandırılan aşağıdaki işlemler yapılmalıdır:

- 1- Sistem için \hat{H} Hamiltonian operatörü yazılır.
- 2- ψ deneme dalga fonksiyonu olarak bazı matematiksel fonksiyonlar seçilir. Bu fonksiyon çeşitli parametrelere sahip olmalıdır.
- 3- Sistemin enerjisini hesaplamak için;

$$E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi dv}{\int \Psi^* \Psi dv} \quad (2.1)$$

eşitliği kullanılır. Burada \hat{H} sistemin Hamiltonian işlemcisi, Ψ ise keyfi olarak seçilen deneme dalga fonksiyonudur. Varyasyon yöntemi ile elde edilen bu enerji değeri, hiçbir zaman sistemin taban durumuna karşılık gelen enerji değerinden (E_0) küçük olamaz. Yani;

$$E \geq E_0 \quad (2.2)$$

dır. Bu nedenle, taban durumuna en yakın enerjiyi elde etmek için (2.1) eşitliği ile verilen ifadenin minimumu oluşturulmalıdır. Bunun için ise:

$$\delta \int \Psi^* (\hat{H} - E) \Psi dv = 0 \quad (2.3)$$

varyasyon denklemini çözmek gerekir.

HF metodunda sistemin dalga fonksiyonu Slater determinantı ile verilir. Kapalı kabuklu ve N-elektronlu bir moleküler sistemin dalga fonksiyonu:

$$\Psi(1,2,3,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} U_{n_1}(1) & U_{n_1}(2) & \dots & U_{n_1}(N) \\ U_{n_2}(1) & U_{n_2}(2) & \dots & U_{n_2}(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ U_{n_\mu}(1) & U_{n_\mu}(2) & \dots & U_{n_\mu}(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ U_{n_N}(1) & U_{n_N}(2) & \dots & U_{n_N}(N) \end{vmatrix} \quad (2.4)$$

şeklinde tek bir Slater determinanı ile ifade edilir. Determinant dalga fonksiyonunun elemanları, bir-elektronlu moleküler spin orbitalleridir. Moleküler spin orbitalleri ise U_i moleküler orbitali ile U_{m_i} elektron spin fonksiyonunun çarpımı şeklinde ifade edilebilir. Burada n_{μ} , elektronun elektronik durumunu belirleyen tüm kuantum sayılarını içerir ($nlm_l m_s$). Açık kabuklu sistemlerin dalga fonksiyonu ise (2.4) tipindeki determinantların lineer toplamı şeklinde yazılır.

Yapılan yaklaşımlar sonucunda, gerek atomlar gerekse moleküller için Hamiltonian işlemcisi bir- ve iki- elektronlu terimler cinsinden:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} \right) + \sum_{j=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \\ &= \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{j=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (2.5)$$

şeklinde yazılabilir. Burada K çekirdek sayısını, Z_e ise çekirdek yükünü gösterir. (2.5) denklemindeki ilk iki terim, sırasıyla, elektronun kinetik ve çekirdekle etkileşim enerji işlemcilerinin toplamını, son terim ise elektronların karşılıklı etkileşim enerji işlemcisini temsil eder.

Eşitlik (2.1) ile verilen varyasyon yöntemine göre, kapalı kabuklu bir sistemin enerjisi:

$$E = 2 \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{j=1}^n \sum_{i>j}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $n = N/2$ olup moleküler orbital sayısını gösterir. Bu ifade üç tür integral içermektedir. Atomik birimler (a.b) cinsinden bu integrallerden birincisi,

$$h_i = \int U_i^*(1) \hat{h} U_i(1) dv_1 \quad (2.7)$$

bir-elektronlu integral olup $U_i(1)$ dalga fonksiyonu ile temsil edilen elektronun kinetik ve çekirdekle etkileşim enerjisinin ortalama değerini verir.

$$J_{ij} = \iint U_i^*(1) U_j^*(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) U_i(1) U_j(2) dv_1 dv_2 \quad (2.8)$$

şeklinde tanımlanan integral, Coulomb integrali olarak adlandırılır. Bu integral iki elektronun yük dağılımlarının karşılıklı etkileşmesini ifade eder ve elektronların spin durumundan bağımsızdır.

$$K_{ij} = \iint U_i^*(1) U_j^*(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) U_j(1) U_i(2) dv_1 dv_2 \quad (2.9)$$

integrali ise değiş-tokuş integrali olarak adlandırılır. Bu integral, elektronların özdeşliği ve antisimetrik dalga fonksiyonları ile ifade edilmeleri sonucu ortaya çıkmıştır. Değiş-tokuş integralinin varlığı elektronların spin durumlarının aynı olmasına bağlıdır.

HF metodunda değişkenler MO'lardır. Buna göre (2.3) şeklinde ifade edilen varyasyon denklemi çözüldüğünde, HF denklemi:

$$\hat{F}U_i(1) = \varepsilon_i U_i(1) \quad (2.10)$$

olarak elde edilir. Burada ε_i , i . MO'daki elektronların enerjisi; \hat{F} ise Fock işlemcisidir ve

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \quad (2.11)$$

olarak tanımlanmaktadır. Bu ifadede bulunan \hat{J}_j ve \hat{K}_j işlemcileri sırasıyla Coulomb ve değiş-tokuş işlemcileri olarak adlandırılırlar. Bu işlemciler, Coulomb ve değiş-tokuş integrallerinin tek elektronlu değişkenler cinsinden ifade edilmelerini sağlarlar ve aşağıdaki şekilde tanımlanırlar:

$$\hat{J}_j(1)U_i(1) = \left(\int U_j^*(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) U_j(2) dv_2 \right) U_i(1) \quad (2.12)$$

$$\hat{K}_j(1)U_i(1) = \left(\int U_j^*(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) U_i(2) dv_2 \right) U_j(1) \quad (2.13)$$

HFR denklemi görüldüğü gibi, hem diferansiyel ve hem de integralli ifadeler içermektedir. Bu nedenle denklemlerin çözümü kolay değildir. HFR denkleminin çözümü öz uyumlu alan yöntemi ile yapılır.

Öz uyumlu alan yönteminde önce deneme fonksiyonu tahmin edilir ve bu deneme fonksiyonu kuantum sayıları ve perdeleme sabitleri kullanılarak örtme, kinetik enerji, çekirdek etkileşmesi integralleri gibi moleküler integraller hesaplanır. Daha sonra lineer toplam katsayılarının başlangıç değerleri girilir ve Fock matrisi seküler determinant hesaplanarak, HFR denkleminde elde edilen yeni lineer toplam katsayılarına göre uyum olup olmadığına bakılır. Eğer uyum var ise orbital enerjileri ve lineer toplam katsayıları hesaplanır. Uyumun olmadığı durumda ise Fock matrisinin hesap edildiği adımdan itibaren yapılan işlemler tekrar edilir. Bu işleme uyum oluncaya kadar devam edilir.

2. 1. b. Hartree - Fock - Roothaan Metodu

HF metodu kullanılarak bazı atomların yapılarını incelemek mümkün olmuştur. Fakat problem çözümü sırasında çok sayıda diferansiyel denklem ile karşılaşıldığından,

bu metot pratik işler için kullanılamaz. Bu nedenle, HF denkleminin Roothaan tarafından geliştirilen formundan yararlanır.

Roothaan, HF metodunun tek elektronlu MO'larının atomik orbitallerin lineer toplamı şeklinde yazılabileceği fikrini önermiştir [1]:

$$U_i = \sum_{p=1}^M C_{pi} \chi_p, \quad (M \geq n) \quad (2.14)$$

Burada C_{pi} lineer toplam katsayısı, χ_p bir elektronlu atomik baz fonksiyonu, M atomik baz fonksiyonlarının sayısı ve n moleküler orbital sayısıdır. HFR metodunda değişkenler, lineer toplam katsayılarıdır. Eğer moleküler dalga fonksiyonu, (2.14) denklemindeki atomik orbitallerden oluşan bir determinant şeklinde yazılır ve lineer toplam katsayılarına göre varyasyon denklemi çözülürse, kapalı kabuklu sistemler için HFR denklemi:

$$\sum_q (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0 \quad (2.15)$$

şeklinde elde edilir [4]. Burada S_{pq} ; χ_p ve χ_q atomik baz fonksiyonları arasındaki örtme integrali olup;

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(1) \chi_q(1) dv_1 \quad (2.16)$$

olarak ifade edilir ve atomik orbitallerin üstüste gelen kısmının değerini verir. F_{pq} , Fock işlemcisidir ve iki kısımdan oluşur:

$$F_{pq} = H_{pq} + G_{pq} \quad (2.17)$$

(2.17) ifadesini oluşturan terimler atomik birimler cinsinden

$$H_{pq} = \int \chi_p^*(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{1}{r_{\alpha 1}} \right] \chi_q(1) dv_1 \quad (2.18)$$

$$G_{pq} = \sum_j \sum_{r,s} C_{rj}^* C_{sj} (2I_{pqrs} - I_{psrq}) \quad (2.19)$$

$$I_{pqrs} = \iint \chi_p^*(1) \chi_r^*(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_q(1) \chi_s(2) dv_1 dv_2 \quad (2.20)$$

şeklinde tanımlanırlar. Burada j , kapalı MO sayısına; p, r, q ve s ise atomun numaralandırılmış baz fonksiyonlarının sayısına kadar değişir.

Eşitlik (2.16), (2.18) ve (2.20) ile verilen integraller, HFR denkleminde ortaya çıkan çok merkezli moleküler integraller olarak adlandırılırlar.

2.2. Çok Merkezli İntegrallerin Sınıflandırılması

HFR denkleminin yapısında bulunan çok merkezli integrallerin sınıflandırılması için atomik orbitallerin ($\chi(\vec{r})$) incelenmesi gerekmektedir. $\chi(\vec{r}_a)$, bize atomik orbitalin a numaralı çekirdekte merkezleştiğini gösterir. Buna göre, p ve q kuantum sayılarını göstermek üzere, bir elektronlu integrallerden (2.16) şeklinde ifade edilen örtme integrali incelenirse:

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(\vec{r}_a) \chi_q(\vec{r}_a) dv \quad (2.21)$$

integrali elektronun iki atomik orbitalinin de aynı çekirdekte merkezleştiğini gösterir ve bir-merkezli örtme integrali olarak adlandırılır.

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(\vec{r}_a) \chi_q(\vec{r}_b) dv \quad (2.22)$$

integrali ise elektronun iki atomik orbitalinin farklı iki çekirdekte merkezleştiğini gösterir ve iki-merkezli örtme integrali olarak adlandırılır.

HFR denkleminde bulunan, elektronun kinetik enerji matris elemanı genel olarak aşağıdaki şekilde verilir:

$$T_{pq} = -\frac{1}{2} \int \chi_p^*(\vec{r}) \nabla^2 \chi_q(\vec{r}) dv \quad (2.23)$$

Bu eşitlikte bulunan kinetik enerji işlemcisi hiçbir merkeze bağlı olarak ifade edilmediğinden, (2.23) integrali ya bir- ya da iki- merkezli olur.

Elektronun çekirdekle etkileşim enerjisi matris elemanı ise

$$U_{pq} = Z_a \int \chi_p^*(\vec{r}) \frac{1}{r_a} \chi_q(\vec{r}) dv \quad (2.24)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikte bulunan $1/r$ işlemcisi belirli bir çekirdeğe göre ifade edildiğinden, (2.24) ile tanımlanan nükleer-çekim integrali bir-, iki- ve üç-merkezli olabilir.

Eşitlik (2.20) ile verilen ve HFR denkleminde bulunan Coulomb ve değiş-tokuş integrallerinin yapısını oluşturan iki-elektronlu integraller, dört atomik orbitalden oluşur. Bu atomik orbitaller en fazla dört farklı çekirdekte merkezleşebilirler. Buna göre Coulomb ve değiş-tokuş integralleri bir-, iki-, üç- ve dört-merkezli olabilirler [6].

2. 3. Moleküler Orbital Teoride Baz Fonksiyonları

Atomik orbitallerin lineer toplamı şeklinde ifade edilen moleküler orbitallerin kullanıldığı teorik çalışmalarda, atomik orbital olarak seçilen baz fonksiyonları kullanılır. Dolayısıyla, yapılan çalışmaların doğruluğu ve güvenilirliği büyük ölçüde seçilen baz fonksiyonlarına bağlıdır.

Kullanılan baz fonksiyonlarına; Gaussian tip orbital, Slater tip orbital, Bessel tip orbital (BTO) ve Polinom tip orbitalleri (PTO) örnek vermek mümkündür. Bu baz

fonksiyonlarının açılara bağlı kısımları küresel harmonikler olup, radyal kısımları sırasıyla aşağıdaki ifadeler ile verilir:

$$R_n(r) = r^{2n} e^{-\alpha r^2} \quad (\text{GTO})$$

$$R_n(r) = r^{n-1} e^{-\alpha r} \quad (\text{STO})$$

$$R_n(r) = \sqrt{2/\pi} K_{n-1/2}(\alpha r) \quad (\text{BTO})$$

$$R_n(r) = Q(\lambda - r)r^n \quad (\text{PTO})$$

(2.25)

Üstel fonksiyonlar arasında en yaygın olarak kullanılan baz fonksiyonları ise GTO ve STO'lardır. GTO'ları kullanmanın büyük avantajı, GTO'ların yapısından dolayı çok merkezli moleküler integrallerin matematiksel açıdan kolay ve hızlı bir şekilde hesaplanabilmesidir. Fakat bu hesaplamalar, çekirdeğe yakın ve çekirdekten uzak mesafelerde, deneysel sonuçlarla uyum sağlamamaktadır. Halen, moleküler *ab initio* hesaplamalarının çoğunda baz fonksiyonu olarak GTO'lar kullanılmaktadır.

Hidrojen ve hidrojene benzer atomlar için Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilen dalga fonksiyonlarından ve deneysel sonuçlardan yola çıkarak STO'lar ileri sürülmüşlerdir [3]. Atomik ve moleküler Hamiltonian işlemcisinin öz durumları, büyük mesafelerde üstel olarak azalır ve sınır durumunu sağlar. Bu nedenle üstel olarak azalan fonksiyonlar özellikle STO'lar atomik hesaplamalarda temel fonksiyonlar olarak kullanılır. Fakat STO'lar kullanılarak yapılan çalışmalarda, matematiksel olarak çözümü zor integraller ile karşılaşmaktadır. Bu nedenle, STO'ların pratik MO hesaplamalarında kullanımı sınırlıdır. Fakat son zamanlarda, karşılaşılan bu zorluklar büyük ölçüde ortadan kaldırıldığı için, yapılan çalışmalarda STO'lara artan bir ilgi vardır [7-11].

STO'lar tüm üstel olarak azalan fonksiyonlar arasında en basit yapıya sahip olanıdır. STO'ların dışındaki üstel olarak azalan diğer fonksiyonlar STO'ların lineer kombinasyonu olarak yazılır. Bu da şunu göstermektedir ki; üstel olarak azalan

fonksiyonlar kullanılarak hesaplanan çok merkezli moleküler integraller, STO kullanılarak bulunan temel çok merkezli integraller cinsinden ifade edilebilirler. Bu nedenle de literatürde STO kullanılarak çok sayıda hesaplanmış moleküler integral çalışmaları bulunmaktadır.

Son zamanlarda, çok merkezli moleküler integrallerin hesaplanması için yaygın bir şekilde Fourier dönüşüm metodu kullanılmaktadır. Bu metot ile çok merkezli integraller ters Fourier integralleri kullanılarak dönüştürülmektedir. Bu teknik ile elde edilen temel fonksiyonların Fourier dönüşümü analitik olarak basit bir yapıya sahiptir.

Fourier dönüşüm metodunun diğer bir avantajı da, verilen çok merkezli bir integralin bulunup bulunamayacağını belirlemektir. Bu integrallerin Fourier dönüşümü anlaşılır olduğunda, çok merkezli integral bulunabilir. Bu ifade sadece tamamen sürekli olan Fourier integrallerini değil aynı zamanda klasik analize göre sürekli olmayan, düzenli üç boyutlu delta fonksiyonunun türevini temsil eden integralleri de içine aldığından dolayı çok genel ve esnek bir belirlemedir [8,10-13].

3. MATERYAL VE METOT

Bu bölümde; iki merkezli Coulomb integralini Fourier dönüşüm metodunu ve STO'ları kullanarak hesapladığımızda karşılaşılan ve moleküler hesaplamalarda bilinmesi gereken, Binom katsayısı, Clebsch-Gordan katsayısı, Küresel Harmonikler v.b. gibi, tanımlar ve temel özellikler verilecektir.

3. 1. Binom Katsayısı

Atom ve moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kuantum mekaniksel olarak hesaplanması başta olmak üzere, fiziğin birçok alanında Gaunt katsayısı ve örtme integrali ifadeleri ile karşılaşılır. Bu ifadelerin mevcut formülleri ile küçük kuantum sayılarında yapılan hesaplamalarda, önemli bir problem ile karşılaşılmazken, büyük kuantum sayılarında yapılarındaki faktöryel ifadelerden dolayı sayısal hesaplamalar çok zorlaşmakta veya yapılamamaktadır. Bu nedenle, bu ifadeler binom katsayıları cinsinden ifade edilerek, büyük kuantum sayılarında çalışabilen yeni analitik ifadeler türetilmiştir . Binom katsayıları genel olarak:

$$F_n(m) = \frac{m!}{n!(m-n)!} \quad (3.1)$$

şeklinde tanımlanır ve hesaplamalarda kullanılan tekrarlama bağıntıları da,

$$F_n(m) = F_n(m-1) + F_{n-1}(m-1)$$

$$F_n(m) = \frac{m}{n} F_{n-1}(m-1) \quad n \neq 0 \quad (3.2)$$

$$F_n(m) = \frac{m}{m-n} F_n(m-1) \quad (m-n \neq 0)$$

şeklinde verilirler [14].

Ek I'de PASCAL programlama dilinde yazılmış Gegenbauer katsayılarını hesaplayan bilgisayar programı ve farklı kuantum sayıları için bu programın ürettiği sonuçlar verilmiştir. Bu katsayılar hesaplanırken Binom katsayıları faktöryel kullanmadan bulunmaktadır.

Binom katsayıları için çağırma formülü $\left(\frac{m(m+1)}{2} - n + 1\right)$ şeklindedir.

3.2. Küresel Harmonikler

Bilindiği gibi reel veya küresel harmonikler [15];

$$Y_l^m(\theta, \phi) = P_l^{|m|}(\cos \theta) \Phi_m(\phi) \quad (3.3)$$

ifadesi ile verilir. Reel küresel harmonikler için,

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi(1 + \delta_{m,0})}} \begin{cases} \cos(|m|\phi), & m \geq 0 \\ \sin(|m|\phi), & m < 0 \end{cases}$$

ve kompleks küresel harmonikler için ise,

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

ifadeleri kullanılır. (3.3) Küresel harmonikler ifadesindeki $P_l^{|m|}$, normalize bağlı Legendre fonksiyonlarıdır. Normalize bağlı Legendre fonksiyonu olan $P_m^l(\cos \theta)$ ifadesi binom katsayıları cinsinden:

$$P_l^\lambda(x) = \frac{(1-x^2)^{\lambda/2}}{2^l} \left[\frac{2l+1}{2F_\lambda(l)F_\lambda(l+\lambda)} \right]^{1/2}$$

$$\sum_k (-1)^k F_k(\lambda+k) F_{l-k}(2l-2k) F_{l-\lambda-2k}(l-k) x^{l-\lambda-2k} \quad (3.4)$$

şeklinde verilir [16].

Burada $x = \cos\theta$, $\lambda = |m|$ ve integralin sınırları

$$0 \leq k \leq \frac{1}{2} \left\{ l - \lambda - \frac{1}{2} (1 - (-1)^{l-\lambda}) \right\}$$

şeklinde değişmektedir. .

Normalize edilmiş bağlı Legendre fonksiyonlarının binom katsayıları cinsinden diğer bir tanımı da;

$$P_l^\lambda(\cos\theta) = \left[\frac{(2l+1) F_l(2l)}{2 F_{l+\lambda}(2l)} \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

$$\sum_{k=0}^{l-\lambda} (-1)^{l-k} F_k(l) F_{\lambda+k}(l) \left(\cos \frac{\theta}{2} \right)^{\lambda+2k} \left(\sin \frac{\theta}{2} \right)^{2l-\lambda-2k}$$

ile verilir.

$x = 0$ ve $x = \pm 1$ özel değerleri (küresel durumlar) için normalize edilmiş bağlı Legendre fonksiyonlarının değerleri, (3.4) eşitliği kullanılarak, sırasıyla;

$$P_l^\lambda(0) = \begin{cases} 0, & l - \lambda \text{ tek ise} \\ (-1)^{(l-\lambda)/2} \frac{1}{2^l} \left[\frac{2l+1}{2} F_{\frac{l-\lambda}{2}}(l-\lambda) F_{\frac{l+\lambda}{2}}(l+\lambda) \right]^{1/2}, & l - \lambda \text{ çift ise} \end{cases} \quad (3.6)$$

$$P_l^\lambda(\pm 1) = (\pm 1)^l \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \delta_{\lambda 0} \quad (3.7)$$

elde edilir.

Normalize edilmiş bağlı Legendre fonksiyonları aşağıdaki simetri ve normalizasyon şartlarına sahiptir:

$$P_l^\lambda(x) = (-1)^{l-\lambda} P_l^\lambda(-x) \quad (3.8)$$

$$\frac{2}{2l+1} \sum_{\lambda=0}^l \frac{2}{1+\delta_{\lambda,0}} P_{l\lambda}^2(x) = 1 \quad (3.9)$$

Düzenli ve düzensiz katı harmonikler; sırasıyla,

$$S_l^m(r) = r^l Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3.10)$$

$$L_l^m(r) = r^{-l-1} Y_l^m(\theta, \phi)$$

şekindedir.

Küresel harmoniklerin diklik bağıntısı ise aşağıdaki şekilde;

$$\int [Y_k^r(\theta, \phi)]^* Y_l^m(\theta, \phi) d\Omega = \delta_{k,l} \delta_{m,r} \quad (3.11)$$

tanımlanır.

İki küresel harmoniğin ürettiği lineerize Gaunt katsayıları aşağıdaki formda tanımlanır;

$$[Y_{l_1}^{m_1}(\Omega)]^* Y_{l_2}^{m_2}(\Omega) = \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} \binom{2}{l} \langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_2 - m_1 \rangle Y_l^{m_2 - m_1}(\Omega) \quad (3.12)$$

Burada $\sum^{(2)}$ sembolü toplamın ikiye ikiye arttığını gösterir. (3.12) eşitliğindeki toplamın limitleri Gaunt katsayıları ile uyumlu seçim kuralları tarafından belirlenir [17].

Bu seçim kuralları;

$$l_{\max} = l_1 + l_2, \quad (3.13)$$

$$l_{\min} = \begin{cases} l_{\max} + \max(|l_1 - l_2|, |m_2 - m_1|) & \text{çift ise } \max(|l_1 - l_2|, |m_2 - m_1|) \\ l_{\max} + \max(|l_1 - l_2|, |m_2 - m_1|) + 1 & \text{tek ise } \max(|l_1 - l_2|, |m_2 - m_1|) + 1 \end{cases}$$

ile verilir.

Düzenli iki katı harmoniğin çarpımı, küresel harmoniklerin çarpımından yararlanılarak;

$$(S_{l_1}^{m_1}(-i\vec{p}))^* S_{l_2}^{m_2}(-i\vec{p}) = i^{l_1 - l_2} p^{l_1 + l_2 - l} \sum_{l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} \langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_2 - m_1 \rangle S_l^{m_2 - m_1}(\vec{p}) \quad (3.14)$$

şeklinde yazılır.

Üç Küresel Harmoniğin Çarpımı

$Y_{l_1}^{M_1}$ son durumun, $Y_{l_3}^{M_3}$ ilk durumun dalga fonksiyonu ve $Y_{l_2}^{M_2}$ de matris elemanlarının oluşturulması için gerekli olan herhangi bir operatörü temsil etmek üzere

$$\langle Y_{l_1}^{M_1} | Y_{l_2}^{M_2} | Y_{l_3}^{M_3} \rangle = \int Y_{l_1}^{M_1*} Y_{l_2}^{M_2} Y_{l_3}^{M_3} d\Omega$$

veya

$$\int Y_{l_1}^{M_1*} P_{l_2} Y_{l_3}^{M_3} d\Omega$$

integral ifadesi sıkça karşımıza çıkmaktadır. Burada integral tüm katı açığı üzerinden alınmaktadır ve bu integral özel olarak üç küresel harmoniğin çarpımı olarak adlandırılmaktadır [15].

Açısal momentumun kuantum teorisi olarak bilinen grup teorisi metodunda, Clebsch-Gordan katsayıları için vektörel toplam analizi kullanılarak bu integrallerin değerleri tablo olarak verilmektedir [18]. Bu integralin değeri aşağıdaki;

1. Açısal momentum vektör işlemcisi \vec{L} nin vektörel toplamının sıfırdan farklı olması,
2. $M_2 + M_3 = M_1$ olması,
3. $Y_{L_1}^{M_1} Y_{L_2}^{M_2} Y_{L_3}^{M_3}$ çarpımı çift olmadıkça, yani $M_1 + M_2 + M_3 + L_1 + L_2 + L_3$ ifadesinin çift olmaması,

durumlarında sıfırdır.

Birinci koşul $|L_1 - L_3| \leq L_2 \leq L_1 + L_2$ şeklindeki seçim kuralını verir. Üçüncü koşul ise paritenin korunumu kanunudur.

Wigner-Eckart teoremi matris elemanına uygulanırsa,

$$\langle Y_{L_1}^{M_1} | Y_{L_2}^{M_2} | Y_{L_3}^{M_3} \rangle = (-1)^{L_2 - L_3 + L_1} C(L_2 L_3 L_1 | M_2 M_3 M_1) \frac{\langle Y_{L_1} | Y_{L_2} | Y_{L_3} \rangle}{\sqrt{(2L_1 + 1)}} \quad (3.15)$$

elde edilir.

Yukarıda verilen (1) ve (2) Nolu seçim kuralları (3.15) denklemindeki Clebsch-Gordan katsayıları ile ilgilidir. (3.15) denkleminde $M_1 = M_2 = M_3 = 0$ alınır ve $m = 0$ için küresel harmoniklerin açık ifadesi yazılırsa

$$\begin{aligned} \langle Y_{L_1}^0 | Y_{L_2}^0 | Y_{L_3}^0 \rangle &= (-1)^{L_2 - L_3 + L_1} C(L_2 L_3 L_1 | 000) \langle Y_{L_1} | Y_{L_2} | Y_{L_3} \rangle / \sqrt{(2L_1 + 1)} \\ &= \frac{\sqrt{(2L_1 + 1)(2L_2 + 1)(2L_3 + 1)}}{(4\pi)^{3/2}} \int_{-1}^1 P_{L_1}(x) P_{L_2}(x) P_{L_3}(x) dx \end{aligned} \quad (3.16)$$

elde edilir.

$$\int_{-1}^1 P_{L_1}(x)P_{L_2}(x)P_{L_3}(x)dx \sim C(L_2L_3L_1|000)^2 \quad (3.17)$$

(3.17) denklemini (3.16) denkleminde yerine yazılırsa

$$\langle Y_{L_1}|Y_{L_2}|Y_{L_3} \rangle \sim C(L_2L_3L_1|000) \quad (3.18)$$

elde edilir. Paritenin korunumundan bulunan (3) nolu seçim kuralı ve (3.18) yaklaşıklığı kullanılırsa;

$$C(L_2L_3L_1|-M_2,-M_3,-M_1) = (-1)^{L_2+L_3-L_1} C(L_2L_3L_1|M_2M_3M_1) \quad (3.19)$$

ifadesi oluşturulur. Azimut açısı üzerinden integrasyon,

$$\int_0^{2\pi} e^{-iM_1\varphi} e^{iM_2\varphi} e^{iM_3\varphi} d\varphi = 2\pi\delta_{M_2+M_3-M_1,0}$$

şeklindedir.

3.3. Clebsch-Gordan Katsayıları

Clebsch-Gordan katsayıları aşağıdaki formda verilir.

$$C_{m_1m_2M}^{l_1l_2L} = (-1)^{\frac{1}{2}(m_1+|m_1+m_2+m_2+|M+|M|)} (l_1l_2m_1m_2|l_1l_2LM) \quad (3.20)$$

Burada $(l_1l_2m_1m_2|l_1l_2LM)$ niceliği küresel harmonikler $(Y_{lm}^* = (-1)^m Y_{l-m})$ için kullanılan Condon-Shortley evresinde kullanılan Clebsch-Gordan katsayılarıdır [19].

Condon-Shortley evresindeki $(l_1 l_2 m_1 m_2 | l_1 l_2 LM)$ katsayılarını binom katsayıları cinsinden

$$(l_1 l_2 m_1 m_2 | l_1 l_2 LM) = \delta_{M, m_1 + m_2} \left[\frac{(2L+1)^2 F_{l_1+l_2-L} (l_1+l_2+L+1) F_{L+M} (2L)}{(2l_1+1)(2l_2+1) F_{l_1-l_2+L} (l_1+l_2+L+1) F_{l_2-l_1+L} (l_1+l_2+L+1) F_{l_1+m_1} (2l_1) F_{l_2+m_2} (2l_2)} \right]^{1/2} \sum_t (-1)^t F_t (l_1+l_2-L) F_{l_1-m_1-t} (L-M) F_{l_2+m_2-t} (L+M) \quad (3.21)$$

ile verebiliriz. Burada t 'nin değişim aralığı;

$$\max[0, l_1 - m_1 - (L - M), l_2 + m_2 - (L + M)] \leq t \leq \min(l_1 - m_1, l_2 + m_2, l_1 + l_2 - L)$$

şeklindedir.

$C_{m_1 m_2 M}^{l_1 l_2 L}$ katsayılarının diklik ve simetrik özellikleri aşağıdaki gibidir:

$$\sum_{m_1, m_2} (-1)^{m_1 + m_1 + m_2 + |m_2| + M + |m_1|} C_{m_1 m_2 M}^{l_1 l_2 L} C_{m_1 m_2 M_1}^{l_1 l_2 L_1} = \delta_{LL_1} \delta_{MM_1} \quad (3.22)$$

$$\sum_{L, M} (-1)^{\frac{1}{2}(m_1 + m_1 + m_2 + |m_2| + m_1' + |m_1'| + m_2' + |m_2'|) + M} C_{m_1 m_2 M}^{l_1 l_2 L} C_{m_1 m_2 M_1}^{l_1 l_2 L_1} = \delta_{m_1 m_1'} \delta_{m_2 m_2'} \quad (3.23)$$

$$C_{m_1 m_2 M}^{l_1 l_2 L} = (-1)^{l_1 + l_2 - L} C_{-m_1 -m_2 -M}^{l_1 l_2 L}$$

$$= (-1)^{l_1 + l_2 - L} C_{m_2 m_1 M}^{l_1 l_2 L}$$

(3.24)

$$= (-1)^i \sqrt{\frac{2L+1}{2l_2+1}} C_{m_1-M-m_2}^{l_1 l_2 L}$$

olarak verilir.

3.4. Gaunt Katsayıları

Clebsch-Gordan katsayıları için kullanacağımız Gaunt katsayılarını binom katsayıları cinsinden aşağıdaki gibi verebiliriz [19].

$$C^L(l_1 m_1, l_2 m_2) = (-1)^{g-(l_2-m_2)+\frac{1}{2}(|m_1|+|m_2|+|M|)} \frac{F_{g-l_1}(2g-l_1-l_2)F_L(g)}{(2g+1)F_{2L}(2g)}$$

$$\left[\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)F_{l_1+m_1}(l_1+l_2+M)F_{l_1+l_2+M}(2L+l_1+l_2+M)}{F_{l_1-m_1}(l_1+l_2-M)F_{l_1+l_2-M}(l_1+l_2+2L+M)F_{L-M}(2L)F_{L+M}(2L+M)} \right]^{1/2} \quad (3.25)$$

$$\sum_t (-1)^t \frac{F_t(l_1+m_1+t)F_{l_1-m_1-t}(l_1+l_2-L)F_{l_1+l_2-L}(l_1+l_2+M)F_{L-M-t}(l_2-m_2+L-M-t)}{F_{l_1+m_1}(l_1+l_2+M)}$$

Burada;

$$g = \frac{1}{2}(l_1+l_2+L), \quad M = m_1 - m_2$$

ve

$$\max(0, L - m_1 - l_2) \leq t \leq \min(l_1 - |m_1|, L - M, L - m_1 + l_2)$$

şeklinde tanımlanmaktadır.

Gaunt katsayılarını iki Clebsch-Gordan katsayısının çarpımı olarak verebiliriz.

$$C^L(l_1 m_1, l_2 m_2) = \frac{1}{2L+1} \sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)} C_{m_1-m_2 M}^{l_1 l_2 L} C_{000}^{l_1 l_2 L} \quad (3.26)$$

Gaunt katsayılarının aşağıdaki simetri özelliklerine sahip olduğunu gösterebiliriz.

$$\begin{aligned} C^L(l_1 m_1, l_2 m_2) &= \sqrt{\frac{2l_2 + 1}{2L + 1}} C^{l_2}(l_1 m_1, LM) \\ &= \sqrt{\frac{2l_1 + 1}{2L + 1}} C^{l_1}(LM, l_2 - m_2) = C^L(l_2 m_2, l_1 m_1) \end{aligned} \quad (3.27)$$

Genel bir tanımlama yapacak olursak; birim kürenin yüzeyinde üç küresel harmoniğin çarpımından oluşan integral Gaunt katsayısı olarak isimlendirilir [13].

$$\langle l_3 m_3 | l_2 m_2 | l_1 m_1 \rangle = \int [Y_{l_3}^{m_3}(\Omega)]^* Y_{l_2}^{m_2}(\Omega) Y_{l_1}^{m_1}(\Omega) d\Omega \quad (3.28)$$

şeklinde ifade edilir.

3.5. Fourier Dönüşümü

Burada, Fourier dönüşümünün simetrik versiyonu kullanılmıştır. Verilen bir $f(\mathbf{r})$ ve bunun Fourier dönüşümü $f(\mathbf{p})$ arasındaki ilişki:

$$\begin{aligned} f(\vec{p}) &= (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} f(\vec{r}) d^3\vec{r} \\ f(\vec{r}) &= (2\pi)^{-3/2} \int e^{i\vec{r}\cdot\vec{p}} f(\vec{p}) d^3\vec{p} \end{aligned} \quad (3.29)$$

şeklindeir. Fourier dönüşümü yalnızca tam olarak integre edilebilen fonksiyonlar için tanımlanır. Eğer fonksiyon genelleştirme teorisi kullanılırsa, Fourier dönüşümü düzenli dağılım uzayına genişletilebilir. Bu durum Coulomb potansiyelinin Fourier dönüşümünü belirlemeyi sağladığından önemlidir. Coulomb potansiyelinin Fourier dönüşümü [13]:

$$(2\pi)^{-3/2} \int_r \frac{1}{r} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} d^3 r = \frac{(2/\pi)^{1/2}}{p^2} \quad (3.30)$$

şeklinde tanımlanır. Bu ilişki Coulomb integralleri için ters Fourier integral temsillerini türetmede kullanılır.

f ve g gibi iki fonksiyon için Coulomb integrali;

$$C(f, g; R) = \iint f^*(r_1) \frac{1}{|r_1 - r_2 - R|} g(r_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (3.31)$$

şeklinindedir. Bunun Fourier dönüşümü de aşağıdaki gibi gösterilir:

$$C(f, g; R) = 4\pi \int \frac{e^{-i\vec{R}\cdot\vec{p}}}{p^2} f^*(p) g(p) d^3 p \quad (3.32)$$

Eğer f ve g indirgenemez küresel tensörler ise bu gösterim kullanılarak integrasyon değişkenlerinin ayrılması analitik hesaplamalarda büyük kolaylık sağlamaktadır. Bunu yapabilmek için integrasyonda Rayleigh düzlem dalga açılımı olarak bilinen ve küresel Bessel fonksiyonu ile küresel harmonikler cinsinden ifade edilebilen düzlem dalga açılımı kullanılacaktır.

Küresel Bessel fonksiyonu ve küresel harmonik içeren Rayleigh düzlem dalga açılımı [20];

$$e^{\pm i\vec{p}\cdot\vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (\pm i)^l J_l(pr) [Y_l^m(\vec{r}/r)]^* Y_l^m(\vec{p}/p) \quad (3.33)$$

şeklinde tanımlanır. $J_l(pr)$, küresel Bessel fonksiyonudur ve indirgenmiş Bessel fonksiyonları cinsinden:

$$J_l(pr) = \sqrt{\frac{\pi}{2pr}} J_{l+1/2}(pr) \quad (3.34)$$

şeklinde tanımlanır [21].

Düzensiz katı harmoniğin Fourier dönüşümünü belirleyen ilişki:

$$\begin{aligned} L_l^m(p) &= (2\pi)^{-1/2} \int e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} L_l^m(r) d^3r \\ &= \frac{(2/\pi)^{1/2}}{(2l-1)!} \frac{1}{p^2} S_l^m(-ip) \end{aligned} \quad (3.35)$$

ifadeleri ile verilir ve düzensiz katı harmoniğin ters Fourier integrali de;

$$L_l^m(r) = [2\pi(2l-1)!]^{-1} \int e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}} \frac{S_l^m(-ip)}{p^2} d^3p \quad (3.36)$$

şeklinde ifade edilir [13]. Burada düzlem dalga açılımı, diklik bağıntısı ve (3.32) eşitliği kullanılırsa:

$$Y_l^m(\vec{R}/R) \int J_l(pR) p^l dp = \alpha^{l+1} L_l^m(\alpha r) \frac{(2l-1)!}{2} \quad (3.37)$$

integrali elde edilir.

3.6. Gegenbauer Polinomları

Helmholtz denklemini üç boyutta ve küresel simetrik problemler için çözdüğümüzde, karşımıza küresel harmonikler çıkar. Dört boyutlu küresel simetrik problemlerde ise, onların uzantısı olan, ortogonal polinomlar ailesinden Gegenbauer polinomları karşımıza çıkar.

Gegenbauer polinomları için diferansiyel denklem [22];

$$(1-x^2)C_n^\alpha(x)'' - (2\alpha+1)x C_n^\alpha(x)' + n(n+2\alpha)C_n^\alpha(x) = 0,$$

şeklindedir.

Gegenbauer polinomlarının açık ifadeleri ise;

$$C_n^\alpha(x) = \sum_{s=0}^{E(n/2)} (-1)^s a_s(\alpha, n) (2x)^{n-2s} \quad (3.38)$$

eşitliği ile tanımlanır. Burada;

$$E(n/2) = \frac{n}{2} - \frac{1 - (-1)^n}{4}$$

ve

$$a_m(\alpha, n) = F_{\alpha-1}(\alpha - 1 + n - m) F_m(n - m)$$

Gegenbauer katsayısıdır.

Gegenbauer polinomları için diklik bağıntısı:

$$\int_{-1}^1 (1-x^2)^{\alpha-1/2} C_n^\alpha(x) C_m^\alpha(x) dx = 0$$

olarak yazılır.

İndirgeme Bağıntısı ise:

$$(n+1)C_{n+1}^\alpha(x) = 2(n+\alpha)C_n^\alpha(x) - (n+2\alpha-1)C_{n-1}^\alpha(x)$$

olarak bulunur.

3.7. Hipergeometrik Fonksiyonlar

$$x(1-x)y''(x) + [c - (a+b+1)x]y'(x) - aby(x) = 0 \quad (3.39)$$

diferansiyel denklemi hipergeometrik diferansiyel denklemi olarak adlandırılır. Bu diferansiyel denklem ikinci dereceden lineer ve $x=0, 1$ ve $x=\infty$ için tekil noktalara sahip bir denklemdir. Bu denklemin çözümlerinden birisi,

$$y(x) = {}_2F_1(a, b; c; x) \\ = 1 + \frac{a \cdot b}{c} \frac{x}{1!} + \frac{a(a+1)b(b+1)}{c(c+1)} \frac{x^2}{2!} + \dots, \quad c \neq 0, -1, -2, -3, \dots, \text{dir.} \quad (3.40)$$

Üstteki yazılış Hipergeometrik fonksiyon veya Hipergeometrik seri olarak adlandırılır [23]. Yakınsaklık aralığı $c > a+b$ için $|x| < 1$ ve $x=1$, $c > a+b-1$ için ise $x=-1$ dir.

Sıkça kullanılan Pochhammer sembolü,

$$(a)_n = a(a+1)(a+2)\dots(a+n-1) = \frac{(a+n-1)!}{(a-1)!}, \quad (3.41)$$

olarak tanımlanır.

Hipergeometrik fonksiyonların genel formu,

$${}_2F_1(a, b; c; x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n (b)_n}{(c)_n} \frac{x^n}{n!} \quad (3.42)$$

biçimindedir.

Gegenbauer polinomları hipergeometrik fonksiyonlar cinsinden;

$$C_n^\alpha(x) = \frac{\Gamma(n+2\alpha)}{n! \Gamma(2\alpha)} {}_2F_1\left(-n, n+2\alpha; \alpha + \frac{1}{2}; \frac{1-x}{2}\right) \\ = \frac{(n+2\alpha-1)!}{n!(2\alpha-1)!} {}_2F_1\left(-n, n+2\alpha; \alpha + \frac{1}{2}; \frac{1-x}{2}\right) \quad (3.43)$$

$$= F_n(n+2\alpha-1) {}_2F_1\left(-n, n+2\alpha; \alpha + \frac{1}{2}; \frac{1-x}{2}\right)$$

şeklinde yazılır.



4. COULOMB İNTEGRALLERİ

(3.32) eşitliği ile verilen Coulomb integralinin analitik olarak hesaplanması için f ve g fonksiyonlarının (atomik veya moleküler orbital) bilinmesi gerekir. Bu çalışmada, integrallerin hesaplanması için Fourier dönüşüm metodu ve atomik orbital olarak STO'lar kullanılacaktır. Bu nedenle, bu bölümde ilk önce STO'lar ve Fourier dönüşümleri verilecektir.

4.1. Slater Tipi Orbitalerin Fourier Dönüşümü

Normalize edilmiş STO:

$$\chi_{n,l}^m(\alpha, r) = \frac{(2\alpha)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)}} r^{n-1} e^{-\alpha r} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (4.1)$$

ile verilir. Burada α perdeleme sabitini, r ise çekirdekler arası uzaklığı göstermektedir. (3.29) Fourier ve ters Fourier dönüşüm denklemlerine göre, Slater tipi dalga fonksiyonunun Fourier dönüşümü:

$$\chi_{n,l}^m(\alpha, \vec{p}) = (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\vec{r}\cdot\vec{p}} \chi_{n,l}^m(\alpha, \vec{r}) d^3r \quad (4.2)$$

ile verilir.

(4.1) STO ifadesi (4.2)'de yerine yazılır ve (3.33) düzlem dalga açılımı kullanılırsa;

$$\chi_{n,l}^m(\alpha, \vec{p}) = \frac{2^{n+1} \alpha^{n+1/2}}{\sqrt{\pi} (2n)} \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} (-i)^{l'} Y_{l'}^{m'}(\theta_p, \phi_p)$$

$$\int_{r=0}^{\infty} r^{n+1} J_{l'}(pr) e^{-\alpha r} dr \int_{\Omega} (Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi))^* Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) d\Omega \quad (4.3)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikteki ikinci integralin (açılar üzerinden) değeri, (3.11) eşitliği ile verilen diklik bağıntısıdır. Bu nedenle, integralin sıfırdan farklı olabilmesi için $l = l'$ ve $m = m'$ şartlarının her ikisinin birden sağlanması gerekmektedir. Böylece (4.3) ifadesindeki toplamlar kalkar ve ifade yalnızca

$$\int_{r=0}^{\infty} e^{-\alpha r} J_l(pr) r^{n+1} dr$$

şeklindeki radyal integral kalır. Bu integralin değeri ise, (3.34) denklemini de kullanılarak

$$\int_{r=0}^{\infty} e^{-\alpha r} J_{l+1/2}(pr) r^{n+1/2} dr = \frac{l!(n-l)}{\sqrt{\pi} (\alpha^2 + p^2)^{\frac{n+l+2}{2}}} (2p)^{(2l+1)/2} C_{n-l}^{l+1} \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + p^2}} \right) \quad (4.4)$$

şeklinde bulunur [21].

Böylece Slater tipi dalga fonksiyonunun Fourier dönüşümü Gegenbauer polinomları ve binom katsayıları cinsinden;

$$\chi_{n,l}^m(\alpha, \vec{p}) = N_{n,l}^m(\alpha) S_l^m(-i\vec{p}) \left(\frac{\alpha^2}{\alpha^2 + p^2} \right)^{\frac{n+l+2}{2}} C_{n-l}^{l+1} \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + p^2}} \right) \quad (4.5)$$

şeklinde ifade edilir [24]. Burada $S_l^m(-i\vec{p})$; düzenli katı harmonik ve $N_{n,l}^m(\alpha)$:

$$N_{n,l}^m(\alpha) = \frac{\alpha^{-l-3/2}}{\sqrt{\pi}} \frac{2^{n+l+1}}{F_l(n) \sqrt{F_n(2n)}} \quad (4.6)$$

şeklinde tanımlanan normalizasyon katsayısıdır.

4.2. Coulomb İntegralleri

(3.32) ile verilen Coulomb integralinde atomik orbital olarak STO'ların Fourier dönüşümü kullanılırsa:

$$C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; R) = 4\pi \int \frac{e^{-i\vec{R}\cdot\vec{p}}}{p^2} (\chi_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha, \vec{p})) (\chi_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta, \vec{p})) d^3 p \quad (4.7)$$

elde edilir. (3.31) ve (3.32) veya (4.7) Coulomb integral ifadeleri karşılaştırıldığında, Fourier dönüşüm metodunun moleküler integrallerin hesaplanmasında matematiksel olarak büyük kolaylık sağladığı görülmektedir. Çünkü (3.31) integral ifadesi iki parçacığın koordinatlarına bağlı olarak altı katlı integral içerir. Bunun Fourier dönüşümü olan (3.32) veya (4.7) Coulomb integral ifadelerinin her ikisinde de, (3.30) eşitliğinden dolayı, yalnızca üç katlı integral vardır.

(4.7) denkleminde (4.5) ile verilen STO'ların Fourier dönüşümü ve (3.14) ile verilen düzenli iki katı harmoniğin çarpım ifadeleri kullanılırsa, Coulomb integralleri için genel analitik ifademiz:

$$C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \vec{R}) = i^{l_1 - l_2} \frac{2^{n_1 + n_2 + l_1 + l_2 + 4} \alpha^{n_1 + 1/2} \beta^{n_2 + 1/2}}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1)} \sqrt{F_{n_2}(2n_2)}} \sum_{l_{\min}}^{l_{\max}} \langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_2 - m_1 \rangle \quad (4.8)$$

$$\int e^{-i\vec{R}\cdot\vec{p}} \frac{C_{n_1 - l_1}^{l_1 + 1} \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + p^2}} \right) C_{n_2 - l_2}^{l_2 + 1} \left(\frac{\beta}{\sqrt{\beta^2 + p^2}} \right)}{p^2 (\alpha^2 + p^2)^{\frac{n_1 + l_1 + 2}{2}} (\beta^2 + p^2)^{\frac{n_2 + l_2 + 2}{2}}} p^{2L} S_l^{m_2 - m_1}(p) d^3 p$$

şeklinde bulunur. Burada $2L = l_1 + l_2 - l$ olarak tanımlanmıştır ve daima çift pozitif tamsayı veya sıfır değerini alır. (4.8) eşitliğinde bulunan toplamın sınırları ise Gaunt

karsayıları tarafından sağlanan ve (3.13) denklemini ile verilen seçim kuralları tarafından belirlenmektedir.

p^{2L} teriminin Taylor açılımı:

$$p^{2L} = (-1)^L \alpha^{2L} \sum_{r=0}^L (-1)^r F_r(L) \left(\frac{\alpha^2 + p^2}{\alpha^2} \right)^r \quad (4.9)$$

şeklinde tanımlanmıştır [25].

4.3. Gegenbauer Polinomlarının Çarpımı

4.3.1. Farklı Argümanlı İki Gegenbauer Polinomunun Çarpımı

(4.8) Coulomb integralinin radyal kısmının hesaplanması için, $\frac{C_a^b(x)C_c^d(y)}{x^r y^s}$

şeklindeki ifadelerin açılımını kullanacağız. Bu nedenle denklem (3.38) ile verilen Gegenbauer polinomunun seri açılımını ifadesinde,

$$x = \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + p^2}} \quad \text{ve} \quad y = \frac{\beta}{\sqrt{\beta^2 + p^2}} \quad (4.10)$$

tanımları, Kaynak [25]'de verilen (4.3) eşitliği kullanılır ve bazı matematiksel işlemler yapılırsa:

$$\left(\frac{x}{\alpha} \right)^{n_1+l_1+3} \left(\frac{y}{\beta} \right)^{n_2+l_2+3} \frac{C_{n_1-l_1}^{l_1+1}(x)C_{n_2-l_2}^{l_2+1}(y)}{(1-x^2)^{1/2}(1-y^2)^{1/2}} = (2\alpha)^{n_1-l_1} (2\beta)^{n_2-l_2}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{s=0}^{E\left(\frac{n_1-l_1}{2}\right)} \sum_{r=0}^{E\left(\frac{n_2-l_2}{2}\right)} (-1)^{r+s} \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{2^{r+s}} \\
& \left\{ \frac{xy}{\alpha^{2n_1+3} \beta^{2n_2+3} (1-x^2)^{1/2} (1-y^2)^{1/2}} + \frac{\alpha^{-2n_1-4}}{\beta^{2r} (\beta^2 - \alpha^2)^{2-r+1}} \right. \\
& \sum_{\nu=0}^{n_1-s} x^{2(\nu+1)} \sum_{\mu=0}^{n_1-s-\nu} F_{\mu} (n_2-r) \left[\frac{\alpha^2}{\alpha^2 - \beta^2} \right]^{\mu} + \frac{\beta^{-2n_2-4}}{\alpha^{2r} (\alpha^2 - \beta^2)^{1-s+1}} \\
& \left. \sum_{\mu=0}^{n_2-r} y^{2(\nu+1)} \sum_{\mu=0}^{n_2-r-\nu} F_{\mu} (n_1-s) \left[\frac{\beta^2}{\beta^2 - \alpha^2} \right]^{\mu} \right\} \quad (4.11)
\end{aligned}$$

eşitliği elde edilir. Eğer Kaynak [25]'in (4.4) nolu denklemini kullanılırsa bu eşitlik:

$$\left(\frac{x}{\alpha} \right)^{n_1+l_1+3} \left(\frac{y}{\beta} \right)^{n_2+l_2+3} \frac{C_{n_1-l_1}^{l_1+1}(x) C_{n_2-l_2}^{l_2+1}(y)}{(1-x^2)^{1/2} (1-y^2)^{1/2}} = (2\alpha)^{n_1-l_1} (2\beta)^{n_2-l_2}$$

$$\sum_{s=0}^{E\left(\frac{n_1-l_1}{2}\right)} \sum_{r=0}^{E\left(\frac{n_2-l_2}{2}\right)} (-1)^{r+s} \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{2^{r+s}}$$

$$\left\{ (-1)^{n_2-r+1} \sum_{\nu=0}^{n_1-s} F_{n_2-r} (n_1+n_2-r-s-\nu) \right.$$

$$\left(\frac{x}{\alpha} \right)^{2(\nu+2)} \frac{(\alpha^2 - \beta^2)^{\nu-n_1-n_2+r+s-1}}{1-x^2}$$

$$+ (-1)^{n_1-s+1} \sum_{\nu=0}^{n_2-r} F_{n_1-s} (n_1+n_2-r-s-\nu)$$

$$\left(\frac{y}{\beta}\right)^{2(v+2)} \frac{(\beta^2 - \alpha^2)^{v-n_1-n_2+r+s-1}}{1-y^2} \quad (4.12)$$

şeklini alır. Hem (4.11) hem de (4.12) seri ifadeleri perdeleme sabitlerinin karelerinin farkını ve integral değişkeni olan atomlar arası uzaklığın (x , y veya p) sonlu seri ifadelerini içermektedir. Bu ifadeler Kaynak [25]'de (4.5-6) nolu denklemler kullanılarak ayrı ayrı perdeleme sabitlerine bağlı olarak aşağıdaki gibi;

$$\begin{aligned} \left(\frac{x}{\alpha}\right)^{n_1+l_1+3} \left(\frac{y}{\beta}\right)^{n_2+l_2+3} \frac{C_{n_1-l_1}^{l_1+1}(x) C_{n_2-l_2}^{l_2+1}(y)}{(1-x^2)^{1/2} (1-y^2)^{1/2}} &= (2\alpha)^{n_1-l_1} (2\beta)^{n_2-l_2} \\ &\sum_{s=0}^{E\left(\frac{n_1-l_1}{2}\right)} \sum_{r=0}^{E\left(\frac{n_2-l_2}{2}\right)} (-1)^{r+s} \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{2^{r+s}} \\ &\left\{ \frac{1}{\alpha^{2n_1-2s+2}} \left[\left(\frac{y}{\beta}\right)^{2n_2-2r+4} \frac{1}{1-y^2} \right. \right. \\ &\left. \left. - \left(\frac{x}{\alpha}\right)^2 \sum_{v=0}^{n_1-s} x^{2v} \left(\frac{y}{\beta}\right)^{2n_2-2r+2} \right] \right\} \quad (4.13) \\ &= (2\alpha)^{n_1-l_1} (2\beta)^{n_2-l_2} \end{aligned}$$

$$\sum_{s=0}^{E\left(\frac{n_1-l_1}{2}\right)} \sum_{r=0}^{E\left(\frac{n_2-l_2}{2}\right)} (-1)^{r+s} \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{2^{r+s}}$$

$$\left\{ \frac{1}{\beta^{2n_1-2s+2}} \left[\left(\frac{x}{\alpha} \right)^{2n_1-2s+4} \frac{1}{1-x^2} - \left(\frac{y}{\beta} \right)^2 \sum_{\nu=0}^{n_2-r} y^{2\nu} \left(\frac{x}{\alpha} \right)^{2n_1-2s+2} \right] \right\} \quad (4.14)$$

yazılabilir. (4.13) ve (4.14) denklemleri ile verilen seri temsillerinden görüldüğü gibi ifadeler farklı perdeleme sabitlerinin ve atomlar arası uzaklığın kuvvetleri şeklindedir. Toplamların üst sınırları ve değişkenlerin kuvvetleri kuantum sayılarının farklarına bağlıdır. Yani; baş kuantum sayısı (n) ve açısal momentum kuantum sayıları (l) tek başlarına ifadeyi etkilememektedir.

Kaynak [25] (4.14-15) nolu denklemleri kullanılarak:

$$\left(\frac{x}{\alpha} \right)^{n_1+l_1+3} \left(\frac{y}{\beta} \right)^{n_2+l_2+3} \frac{C_{n_1-l_1}^{l_1+1}(x) C_{n_2-l_2}^{l_2+1}(y)}{(1-x^2)^{1/2} (1-y^2)^{1/2}} = (2\alpha)^{n_1-l_1} (2\beta)^{n_2-l_2} \sum_{s=0}^{\lfloor \frac{n_1-l_1}{2} \rfloor} \sum_{r=0}^{\lfloor \frac{n_2-l_2}{2} \rfloor} (-1)^{r+s} \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{2^{r+s}} \quad (4.15)$$

$$\left\{ \left(\frac{y}{\beta} \right)^{2(n_1+n_2-s-r+3)} \sum_{\nu=0}^{\infty} y^{2\nu} \sum_{k=0}^{\nu} F_k(n_1-s+k) \left(\frac{\beta^2 - \alpha^2}{\beta^2} \right)^k \right\} = (2\alpha)^{n_1-l_1} (2\beta)^{n_2-l_2}$$

$$\sum_{s=0}^{\lfloor \frac{n_1-l_1}{2} \rfloor} \sum_{r=0}^{\lfloor \frac{n_2-l_2}{2} \rfloor} (-1)^{r+s} \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{2^{r+s}} \quad (4.16)$$

$$\left\{ \left(\frac{x}{\alpha} \right)^{2(n_1+n_2-s-r+3)} \sum_{\nu=0}^{\infty} x^{2\nu} \sum_{k=0}^{\nu} F_k(n_2-r+k) \left(\frac{\alpha^2 - \beta^2}{\alpha^2} \right)^k \right\}$$

elde edilir. Önceki denklemlerden farklı olarak (4.15) ve (4.16) denklemleri sonlu seri şeklindedir. Binom katsayılarının tanımına ve

$$\lim_{x \rightarrow \infty} x^{b-a} \frac{(x+a)!}{(x+b)!} = 1$$

eşitliğine [15] göre, $k \rightarrow \infty$ iken her iki denklemde sonlu kalmaktadır. Denklemlerimiz kuantum sayılarının fark veya toplamına bağlı olarak hem perdeleme sabitlerinin farkına hem de ayrı ayrı çarpım veya bölümüne bağlıdır.

4.3.2. Aynı Argümanlı İki Gegenbauer Polinomunun Çarpımı

Perdeleme sabitlerinin aynı olması durumunda ($\alpha = \beta$), (4.10) denklemi $x = y$ şeklini alır. Bu durumda iki Gegenbauer polinomunun çarpımı:

$$C_{n_1-l_1}^{l_1+1}(x) C_{n_2-l_2}^{l_2+1}(x) = (2x)^{n_1+n_2-l_1-l_2}$$

$$\sum_{s=0}^{E\left[\frac{n_1-l_1}{2}\right] + E\left[\frac{n_2-l_2}{2}\right]} \frac{(-1)^s}{(2x)^{2s}} a_s(l_1+1, n_1-l_1; l_2+1, n_2-l_2) \quad (4.17)$$

ile verilir[26]. [25] nolu Kaynakda verilen (4.13 ve 4.27) nolu denklemleri kullanıldığında;

$$\left(\frac{x}{\alpha} \right)^{n_1+n_2+l_1+l_2+6} \frac{C_{n_1-l_1}^{l_1+1}(x) C_{n_2-l_2}^{l_2+1}(x)}{1-x^2} = \frac{2^{n_1+n_2-l_1-l_2}}{\alpha^{n_1+n_2+l_1+l_2+6}} \quad (4.18)$$

$$\sum_{s=0}^{\left[\frac{n_1-l_1}{2} \right] + E \left[\frac{n_2-l_2}{2} \right]} \frac{(-1)^s}{2^{2s}} a_s(l_1+1, n_1-l_1; l_2+1, n_2-l_2) \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{x^{2(n_1+n_2+\nu-s+3)}}{1-x^2}$$

ifadesi elde edilir. Bu eşitlik hipergeometrik fonksiyonlar cinsinden:

$$\left(\frac{x}{\alpha} \right)^{n_1+n_2+l_1+l_2+6} \frac{C_{n_1-l_1}^{l_1+1}(x) C_{n_2-l_2}^{l_2+1}(x)}{1-x^2} = \frac{2^{2(n_1+2n_2-l_1-l_2+3)}}{\alpha^{n_1+n_2+l_1+l_2+6}}$$

$$\sum_{s=0}^{\left[\frac{n_1-l_1}{2} \right] + E \left[\frac{n_2-l_2}{2} \right]} \frac{(-1)^s}{2^{3s}} a_s(l_1+1, n_1-l_1; l_2+1, n_2-l_2)$$

$$\left\{ \frac{x^{2(n_1+n_2+\nu-s+3)}}{(2-x^2)^{n_1+n_2+\nu-s+3}} \sum_{\nu=0}^{\infty} F_{\nu}(n_1+n_2+\nu-s+3) \right.$$

$$\left. \sum_{\nu=0}^{\infty} {}_2F_1(-\nu, n_1+n_2-s+2; n_1+n_2-s+3; 2) \right\} \quad (4.19)$$

olarak bulunur. (4.18) ve (4.19) ile verilen temsillerde sonlu seri açılımları göze çarpmaktadır.

Hipergeometrik fonksiyonların asimtotik açılımları sonuç bölümünde tartışılmıştır.

4.4. İntegrallerin Analitik Çözümlemesi

(3.10) denklemi ile verilen düzenli katı harmonik, (3.33) düzlem dalga açılımı ifadeleri ve (4.9) seri açılımı (4.8) Coulomb integralinde yerine yazılırsa;

$$C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \vec{R}) = i^{l_1 - l_2} \pi \frac{2^{n_1 + n_2 + l_1 + l_2 + 6} \alpha^{n_1 + 1/2} \beta^{n_2 + 1/2}}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1)} \sqrt{F_{n_2}(2n_2)}} \sum_{l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)}(i) \langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_2 - m_1 \rangle \quad (4.20)$$

$$\alpha^{2L} Y_l^{m_2 - m_1}(\theta, \phi) \sum_{r=0}^L (-1)^{r+L} \frac{F_r(L)}{\alpha^{2r}}$$

$$\int \frac{C_{n_1 - l_1}^{l_1 + 1} \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + p^2}} \right) C_{n_2 - l_2}^{l_2 + 1} \left(\frac{\beta}{\sqrt{\beta^2 + p^2}} \right)}{(\alpha^2 + p^2)^{\frac{n_1 + l_1 + 2}{2}} (\beta^2 + p^2)^{\frac{n_2 + l_2 + 2}{2}}} p^l J_l(pR) dp$$

eşitliği elde edilir. Burada küresel harmoniklerin diklik şartı kullanılarak, açılar üzerinden olan integral hesaplanmış ve daha önce de açıklandığı gibi, düzlem dalga açılımında bulunan iki integral kaldırılmıştır. Eğer (4.20) deki integralde (3.38) denklemi yerine yazılırsa;

$$C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \vec{R}) = 16 \pi^{3/2} \frac{2^{n_1 + n_2 + 3/2} (i)^{l_1 - l_2} \alpha^{n_1 + 1/2} \beta^{n_2 + 1/2}}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{R F_{n_1}(2n_1)} \sqrt{F_{n_2}(2n_2)}} \sum_{l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)}(-i) \langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_2 - m_1 \rangle Y_l^{m_2 - m_1}(\theta, \phi) \quad (4.21)$$

$$\sum_{s=0}^{E\left(\frac{n_1 - l_1}{2}\right)} \sum_{r=0}^{E\left(\frac{n_2 - l_2}{2}\right)} (-1)^{r+s} \frac{a_s(l_1 + 1, n_1 - l_1) a_r(l_2 + 1, n_2 - l_2)}{2^{2s+2r}}$$

$$\alpha^{n_1 - l_1 - 2s} \beta^{n_2 - l_2 - 2r} \int_0^{\infty} \frac{p^{l_1 + l_2 + 3/2} J_{l_1 + 1/2}(pR)}{p^2 (\alpha^2 + p^2)^{n_1 - s + 1} (\beta^2 + p^2)^{n_2 - r + 1}} dp$$

elde edilir.

(4.11) açılımı (4.21) denklemindeki integralde yerine yazılırsa, ifade üç terimin toplamı şekline dönüşür. Bu terimler aşağıdaki gibidir:

$$I_1 = \frac{1}{\alpha^{2n_1-2s+2} \beta^{2n_2-2r+2}} \int_0^\infty \frac{p^{l_1+l_2+3/2} J_{l+1/2}(pR)}{p^2} dp \quad (4.22)$$

$$I_2 = \frac{\alpha^{-2n_1+2s-4}}{(\beta^2 - \alpha^2)^{n_2-r+1}} \sum_{\nu=0}^{n_1-s} \alpha^{2\nu+2} \sum_{\mu=0}^{n_1-s-\nu} F_\mu(n_2-r) \left(\frac{\alpha^2}{\alpha^2 - \beta^2} \right)^\mu \int_0^\infty \frac{p^{l_1+l_2+3/2} J_{l+1/2}(pR)}{(\alpha^2 + p^2)^{\nu+1}} dp \quad (4.23)$$

$$I_3 = \frac{\beta^{-2n_2+2r-4}}{(\alpha^2 - \beta^2)^{n_1-s+1}} \sum_{\nu=0}^{n_2-r} \beta^{2\nu+2} \sum_{\mu=0}^{n_2-r-\nu} F_\mu(n_1-s) \left[\frac{\beta^2}{\beta^2 - \alpha^2} \right]^\mu \int_0^\infty \frac{p^{l_1+l_2+3/2} J_{l+1/2}(pR)}{(\beta^2 + p^2)^{\nu+1}} dp \quad (4.24)$$

(4.22-24) eşitliklerinde bulunan radyal integralleri hesaplamak için

$$\int_0^\infty dt \frac{t^{2m+a+1} J_a(zt)}{(t^2 + \alpha^2)^{\mu+1}} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{(-1)^m \alpha^{-2\mu} \alpha^{2m+a}}{2^\mu}$$

$$\sum_{q=0}^m (-2)^q \binom{L}{q} \frac{(\alpha z)^q}{\Gamma(\mu - q + 1)} \widehat{k}_{\mu-a-q}(\alpha z) \quad (4.25)$$

ile verilen eşitlik kullanılacaktır [27]. Burada $\widehat{k}_{\mu-a-q}(\alpha z)$ indirgenmiş Bessel fonksiyonu olup seri açılımı;

$$\widehat{k}_{n-1/2}(\alpha R) = e^{-\alpha R} \sum_{t=1}^n \frac{(2n-t-1)!}{(t-1)!(2n-2t)!} (\alpha R)^{-1} \quad (4.26)$$

ile verilir [15]. (4.26) denklemleri ile verilen indirgenmiş Bessel fonksiyonları (4.1) denklemleri ile verilen STO'lar cinsinden

$$R^l Y_l^{m_2-m_1}(\theta_p, \phi_p) \widehat{k}_{n-1/2}(\alpha R) = \frac{1}{\alpha^{l+3/2} 2^{l+t+1/2}} \sum_{t=1}^n g_{\nu,l}^{q,t} \chi_{l+t,l}^{m_2-m_1}(\alpha, \bar{R}) \quad (4.27)$$

şeklinde yazılır. Burada:

$$g_{\nu,l}^{q,t} = \frac{t}{(2\nu-2q-2l-t)F_l(\nu-q)} \quad (4.28)$$

$$F_{\nu-q-l-t}(2\nu-2l-2q-t) F_l(l+t) \sqrt{F_{l+t}(2l+2t)}$$

olarak tanımlanmıştır.

(4.25) eşitliğinde $a = l+1/2$, $\mu = \nu$, $m = L$ ve $n = \nu - l - q$ alınır ve elde edilen değerler (4.21) de yerine yazılırsa, iki merkezli Coulomb integrali

$$C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \bar{R}) = 16\sqrt{2} \sum_{s=0}^{E\left[\frac{n_1-l_1}{2}\right]} \sum_{r=0}^{E\left[\frac{n_2-l_2}{2}\right]} (-1)^{r+s} \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2)}}$$

$$\sum_{l_{\min}}^{l_{\max}} \langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_2 - m_1 \rangle \sum_{q=0}^L (-2)^q \binom{L}{q} \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{1/2}$$

$$\begin{aligned}
& \left\{ \frac{1}{\beta} \frac{\alpha^{l_2+l+t}}{\alpha^2} \sum_{v=0}^{\infty} \sum_{t=1}^{v-l-q} g_{v,l}^{q,t} \chi_{t+l,l}^{m_2-m_1}(\alpha, \bar{R}) \right\} + \frac{1}{(\beta^2 - \alpha^2)^{n_2-r+1}} \\
& \sum_{v=0}^{n_1-s} \sum_{\mu=0}^{n_1-s-v} F_{\mu} (n_2 - r + \mu) \left(\frac{\alpha^2}{\alpha^2 - \beta^2} \right)^{\mu} \frac{2\beta}{\alpha^{5/2}} \sum_{t=1}^{v-l-q} g_{v,l}^{q,t} \chi_{t+l,l}^{m_2-m_1}(\alpha, \bar{R}) \\
& + \frac{1}{(\alpha^2 - \beta^2)^{n_1-s+1}} \sum_{v=0}^{n_2-r} \sum_{\mu=0}^{n_2-r-v} F_{\mu} (n_1 - s + \mu) \left(\frac{\beta^2}{\beta^2 - \alpha^2} \right)^{\mu} \\
& \left. \frac{2\alpha}{\beta^2} \sum_{t=1}^{v-l-q} g_{v,l}^{q,t} \chi_{t+l,l}^{m_2-m_1}(\beta, \bar{R}) \right\} \quad (4.29)
\end{aligned}$$

STO'ların lineer kombinasyonu olarak elde edilmiş olur. Burada (4.22) ile verilen integral temsilinin çözümünden sonsuz seri açılımı ve (4.23 ve 4.24) integrallerinin çözümlerinden ise sonlu seri açılımlarının geldiği görülmektedir.

(4.21) denkleminde (4.12) açılımı yerine yazılır ve yukarıda yapılan işlemler tekrar edilirse;

$$C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \bar{R}) = 16\pi^2 \sum_{s=0}^{E\left[\frac{n_1-l_1}{2}\right]} \sum_{r=0}^{E\left[\frac{n_2-l_2}{2}\right]} (-1)^{r+s} \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2)}}$$

$$\sum_{l_{\min}}^{l_{\max}} \langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_2 - m_1 \rangle \sum_{q=0}^L (-2)^q \binom{L}{q}$$

$$2^{n_1+n_2-2s-2r+2} \alpha^{2n_1-l_1-2s+1/2} \beta^{2n_2-l_2-2r+1/2}$$

$$\left\{ \sum_{v=0}^{n_1-s} (-1)^{n_2-r+1} F_{n_2-r} (n_1 + n_2 - s - r - v) (\alpha^2 - \beta^2)^{-n_1-n_2+s+r-v} \right.$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{\nu=0}^{\infty} \alpha^{2\nu} \sum_{l=1}^{2\nu-l-q+1} \frac{\alpha^{-4\nu+2L+l-5/2}}{2^{4\nu+7/2}} g_{\nu,l}^{q,l} \chi_{l+l,l}^{m_2-m_1}(\alpha, \vec{R}) \\
& + (-1)^{n_1-s+1} \sum_{\nu=0}^{n_2-r} F_{n_1-s}^{n_2-r} (n_1 + n_2 - s - r - \nu) (\beta^2 - \alpha^2)^{\nu-n_1-n_2+s+r-1} \\
& \left. \sum_{\nu=0}^{\infty} \beta^{2\nu} \sum_{l=1}^{2\nu-l-q+1} \frac{\beta^{-4\nu+2L+l-5/2}}{2^{4\nu+7/2}} g_{\nu,l}^{q,l} \chi_{l+l,l}^{m_2-m_1}(\beta, \vec{R}) \right\} \quad (4.30)
\end{aligned}$$

ifadesi elde edilmiş olur. Burada:

$$g_{\nu,l}^{q,l} = \frac{t}{(4\nu - 2l - q - t + 2) F_l(2\nu - q + 1)}$$

$$F_{2\nu-q-l+1} (4\nu - 2l - 2q - t + 2) F_l(l+t) \sqrt{F_{l+l}(2l+2t)}$$

olarak tanımlanmıştır.

(4.13) ve (4.14) ile verilen Gegenbauer açılımlarının yardımıyla yine farklı perdeleme sabitli iki merkezli Coulomb integrali aşağıda verildiği gibi analitik olarak bulunur.

$$C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \vec{R}) = 16\pi^2 \sum_{s=0}^{E\left[\frac{n_1-l_1}{2}\right]} \sum_{r=0}^{E\left[\frac{n_2-l_2}{2}\right]} (-1)^{r+s} \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2)}}$$

$$\sum_{l_{\min}}^{l_{\max}} \binom{2}{l} \langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_2 - m_1 \rangle \sum_{q=0}^L (-2)^q \binom{L}{q}$$

$$\begin{aligned}
& 2^{n_1+n_2-2s-2r+2} \alpha^{-l_1-3/2} \beta^{2n_2-l_2-2r+1/2} \\
& \left\{ \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\beta^{-2n_2+2r+2L+l}}{2^{2n_2+2\nu-2r-q+7/2}} \sum_{t=1}^{n_2+\nu-r-l-q+1} G_{n_2,\nu,l}^{q,t} \chi_{l+t}^{m_2-m_1}(\beta, \vec{R}) \right. \\
& - \sum_{\nu=0}^{n_1-s} \alpha^{2\nu} (-1)^{n_2-r+1} F_{n_1-s}(n_1+n_2-s-r-\nu) \\
& (\alpha^2 - \beta^2)^{\nu-n_1-n_2+s+r-1} \frac{\alpha^{-2\nu+2L+l-1/2}}{2^{2\nu-q+1}} \sum_{t=1}^{\nu-l-q} g_{\nu,l}^{q,t} \chi_{l+t,l}^{m_2-m_1}(\alpha, \vec{R}) \\
& \left. - \sum_{\nu=0}^{n_1-s} \alpha^{2\nu} (-1)^{n_1-s+1} F_{n_2-r}(n_1+n_2-s-r-\nu) \right\} \quad (4.31)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& (\beta^2 - \alpha^2)^{\nu-n_1-n_2+s+r-1} \frac{\beta^{-2\nu+2L+l-1/2}}{2^{2\nu-q+1}} \sum_{t=1}^{\nu-l-q} g_{\nu,l}^{q,t} \chi_{l+t,l}^{m_2-m_1}(\beta, \vec{R}) \\
& = 16\pi^2 \sum_{s=0}^{E\left[\frac{n_1-l_1}{2}\right]} \sum_{r=0}^{E\left[\frac{n_2-l_2}{2}\right]} (-1)^{r+s} \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2)}}
\end{aligned}$$

$$\sum_{l_{\min}}^{l_{\max}} (2) \langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_2 - m_1 \rangle \sum_{q=0}^L (-2)^q \binom{L}{q}$$

$$2^{n_1+n_2-2s-2r+2} \beta^{-l_1-3/2} \alpha^{2n_2-l_2-2r+1/2}$$

$$\left\{ \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\alpha^{-2n_1+2s+2L+l}}{2^{2n_1+2\nu-2s-q+7/2}} \sum_{t=1}^{n_1+\nu-s-l-q+1} G_{n_1,\nu,l}^{q,t} \chi_{l+t}^{m_2-m_1}(\alpha, \vec{R}) \right\}$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_{\nu=0}^{n_2-r} \beta^{2\nu} (-1)^{n_2-r+1} F_{n_2-r} (n_1 + n_2 - s - r - \nu) \\
& (\alpha^2 - \beta^2)^{\nu-n_1-n_2+s+r-1} \frac{\beta^{-2\nu+2l+l-1/2}}{2^{2\nu-q+1}} \sum_{l=1}^{\nu-l-q} g_{\nu,l}^{q,l} \chi_{l+t,l}^{m_2-m_1} (\beta, \vec{R}) \\
& - \sum_{\nu=0}^{n_2-r} \beta^{2\nu} (-1)^{n_1-s+1} F_{n_1-s} (n_1 + n_2 - s - r - \nu) \quad (4.32) \\
& (\beta^2 - \alpha^2)^{\nu-n_1-n_2+s+r-1} \frac{\alpha^{-2\nu+2l+l-1/2}}{2^{2\nu-q+1}} \sum_{l=1}^{\nu-l-q} g_{\nu,l}^{q,l} \chi_{l+t,l}^{m_2-m_1} (\alpha, \vec{R})
\end{aligned}$$

Burada farklı olarak G katsayısı:

$$\begin{aligned}
G_{n_2,\nu,l}^{q,l} &= \frac{t}{(2n_2 + 2\nu - 2r - 2l - 2q + 2 - t)} \sqrt{F_{l+t}(2l+2t)} F_l(l+t) \\
& \frac{F_{n_2+\nu-r-l-q+1}(2n_2 + 2\nu - 2r - 2l - 2q + t + 2)}{F_l(n_2 + \nu - r - q + 1)}
\end{aligned}$$

olarak tanımlanır.

(4.21) denkleminde, (4.15) ve (4.16) denklemleri kullanılırsa Coulomb integralleri için :

$$\begin{aligned}
C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2} (\alpha, \beta; \vec{R}) &= \pi^2 \sum_{s=0}^{E\left[\frac{n_1-l_1}{2}\right]} \sum_{r=0}^{E\left[\frac{n_2-l_2}{2}\right]} (-1)^{r+s} \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2)}} \\
& \sum_{l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} \langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_2 - m_1 \rangle \sum_{q=0}^L (-2)^q \binom{L}{q}
\end{aligned}$$

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} 2^{n_1+n_2+2\nu-q-1/2} \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{2n_1-2s-l_1+1/2} \sum_{k=0}^{\nu} F_k(n_1-s+k) \left(\frac{\beta^2-\alpha^2}{\beta^2}\right)^k$$

$$\sum_{l=1}^n g_{n_1, n_2, \nu, l}^{s, r, q} \chi_{l+l, l}^{m_2-m_1}(\beta, \bar{R}) \quad (4.33)$$

$$= \pi^2 \sum_{s=0}^{E\left[\frac{n_1-l_1}{2}\right]} \sum_{r=0}^{E\left[\frac{n_2-l_2}{2}\right]} (-1)^{r+s} \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2)}}$$

$$\sum_{l_{\min}}^{l_{\max}} (2) \langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_2 - m_1 \rangle \sum_{q=0}^L (-2)^q \binom{L}{q}$$

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} 2^{n_1+n_2+2\nu-q-1/2} \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{2n_2-2r-l_2+1/2} \sum_{k=0}^{\nu} F_k(n_2-r+k) \left(\frac{\alpha^2-\beta^2}{\alpha^2}\right)^k$$

$$\sum_{l=1}^n g_{n_1, n_2, \nu, l}^{s, r, q} \chi_{l+l, l}^{m_2-m_1}(\beta, \bar{R}) \quad (4.34)$$

elde edilir.

Aynı perdeleme sabitli iki merkezli Coulomb integrallerinin analitik ifadelerini türetmek için, (4.17) ve (4.18-19) denklemleri ile verilen Gegenbauer polinomlarının çarpımı kullanılacaktır. (4.25) eşitliğinde $a = l+1/2$, $\mu = n_1 + n_2 - s + 1$, $n = n_1 + n_2 - s - q - l + 1$ ve $m = L - 1$ olarak alınırsa:

$$C_{n_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\alpha, \alpha; \bar{R}) = \frac{\pi^2}{\alpha} \sum_{s=0}^{E\left[\frac{n_1-l_1}{2}\right] + E\left[\frac{n_2-l_2}{2}\right]} (-1)^{s-1} \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1; l_2+1, n_2-l_2)}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2)}}$$

$$\sum_{l_{\min}}^{l_{\max}} (2) \langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_2 - m_1 \rangle \sum_{q=0}^{L-1} (-2)^q \binom{L-1}{q} 2^q \left(\frac{2}{\alpha} \right)^{5/2} \sum_{t=1}^n g_{n_1, n_2, s}^{q, j, l} \chi_{l+t, j}^{m_2 - m_1} (\alpha, \vec{R}) \quad (4.35)$$

elde edilir. Burada;

$$g_{n_1, n_2, s}^{q, j, l} = \frac{t}{(n_1 + n_2 - s - q - l + 1)} \sqrt{F_{l+t}(2l+2t)} F_l(l+t)$$

$$\frac{F_{n_1 + n_2 - s - q - l - t + 1}(n_1 + n_2 - s - q - l - t + 1)}{F_l(n_1 + n_2 - s - q + 1)}$$

olarak tanımlanmıştır.

$$C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2} (\alpha, \alpha; \vec{R}) = 2^{5/2} \frac{\pi^2}{\alpha} \sum_{s=0}^{E\left[\frac{n_1 - l_1}{2}\right] + E\left[\frac{n_2 - l_2}{2}\right]} (-1)^s \frac{a_s(l_1 + 1, n_1 - l_1; l_2 + 1, n_2 - l_2)}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2)}}$$

$$\sum_{l_{\min}}^{l_{\max}} (2) \langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_2 - m_1 \rangle \sum_{q=0}^L (-2)^q F_q(L)$$

$$\frac{2^{q-2\nu}}{\alpha^{2s+1/2}} \sum_{t=1}^n g_{n_1, n_2, s}^{q, j, l} \chi_{l+t, j}^{m_2 - m_1} (\alpha, \vec{R}) \quad (4.36)$$

$$\begin{aligned}
C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\beta, \beta; \vec{R}) &= 16 \frac{\pi^2}{\beta} \sum_{r=0}^{E\left[\frac{n_1-l_1}{2}\right] + E\left[\frac{n_2-l_2}{2}\right]} (-1)^r \frac{a_r(l_1+1, n_1-l_1; l_2+1, n_2-l_2)}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2)}} \\
&\sum_{l_{\min}}^{l_{\max}} (2) \langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_2 - m_1 \rangle \sum_{q=0}^{L_r} (-2)^q F_q(L) \\
&\frac{2^{n_1+n_2-s+q-2\nu}}{2^{\frac{l_1+l_2+3/2}{2}}} \beta^{l-9/2} \sum_{t=1}^n g_{n_1, n_2, s}^{q, l, l} \chi_{l+t, l}^{m_2-m_1}(\beta, \vec{R}) \quad (4.37)
\end{aligned}$$

eşitlikleri elde edilir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Moleküllerin kuantum mekaniksel olarak incelenmesi sırasında karşılaşılan matematiksel zorlukları ortadan kaldırmak için bazı yaklaşık yöntemler kullanılmaktadır. Bu yaklaşık yöntemlerden biri de HFR yöntemidir. Bu yöntemin uygulanması sırasında atomik orbitaller bazında çok sayıda bir-iki merkezli integraller ile karşılaşmaktadır.

Moleküler integrallerin çözümünde baz fonksiyonları olarak GTO'ların kullanılması durumunda, moleküler integraller matematiksel açıdan kolayca çözülebilmektedir. Fakat elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlar ile tam olarak uyum sağlamamaktadır. Son zamanlarda GTO'ların bu yetersizliklerini ortadan kaldıran STO'lara artan bir ilgi vardır.

Moleküler integrallerin hesaplanmasında STO kullanıldığı zaman elde edilen analitik ifadelerin çözümü oldukça güçtür. Bu çalışmada, aynı ve farklı perdeleme sabitli Coulomb integrallerini STO bazında hesaplamak için Fourier dönüşüm yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemin uygulanması ile büyük matematiksel kolaylıklar sağlanmış ve sonuçta elde edilen Coulomb integral ifadeleri STO'ların sonlu ve sonsuz seri şeklinde lineer kombinasyonları olarak elde edilmiştir. İntegrallerin hesaplanması için Gegenbauer polinomları; perdeleme sabitlerine ve atomlar arası uzaklığa bağlı olarak seri şeklinde yazılmıştır. Böylece elde edilen integraller indirgenmiş Bessel fonksiyonlarının integrali şekline dönüşmüştür.

Çekim alanı veya dışarıdan oluşturulmuş elektrik ve manyetik alanlar gibi dış alanlar olmadığında sistemin potansiyel enerjisi yalnızca parçacıkların bağıl aralığına bağlı olur. Yani N parçacıklı bir sistem için potansiyel enerji;

$$V = V(r_1 - r_2, r_1 - r_3, \dots, r_{N-1} - r_N) \quad (5.1)$$

şeklinde yazılır. Böyle olmasında gerekir, çünkü, her nasılsa bir başlangıç noktasının bulunmasını gerektiren dış bir alan yoksa bütün sistemin yerdeğiştirmesi sistemin hiçbir fiziksel özelliğini değiştirmemelidir. Bu fiziksel özellik bize (3.31) denklemindeki

etkileşen iki atom veya elektronların her ikisinin de koordinatına bağlı olan $\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2 - \vec{R}|}$

terimine kütle merkezi koordinatını yazma ve onun Fourier dönüşümü olan (3.30) denklemini kullanma fırsatını verir. Böylece reel uzayda altı katlı olan Coulomb integrali, momentum uzayında üç katlı integrale indirgenmiş olur.

İntegrallerin çözümlenme aşamasında, integral değişkeni p 'nin ve perdeleme sabitlerinin kuvvetlerinin sonlu-sonsuz seri temsilleri, (4.10-19) ile verilen Gegenbauer polinomlarının çarpımlarından yararlanılarak bulunmuştur. Bu ifadeler kullanılarak, (4.8) ile verilen Coulomb integrallerinin perdeleme sabitlerine, STO'lara, bir takım matematiksel ifadelere (Binom Katsayısı, Hipergeometrik Fonksiyonlar v.b. gibi) ve atomlar arası uzaklığa bağlı olarak seri şeklinde temsillerine ulaşılmıştır.

Bu şekilde elde edilen tüm integraller kolaylıkla integral tablosunda bulunmaktadır. Bu da uyguladığımız yöntemin oldukça etkili olduğunu göstermektedir.

Üçüncü bölümde temel özellikleri ile verilen Hipergeometrik fonksiyonların $v \rightarrow \infty$ ve $v, m, n \in N$ için asimtotik açılımı:

$${}_2F_1(-v, m+1; m+n+2; 2) = \sum_{q=0}^v \frac{(-v)_q (m+1)_q}{(m+n+2)_q q!} 2^q \quad (5.2)$$

ile verilir [13].

(3.42) ile verilen Hipergeometrik fonksiyonların genel formu için aşağıda verilen integral temsilini inceleyelim.

$${}_2F_1(a, b, c; z) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(b)\Gamma(c-b)} \int_0^1 t^{b-1} (1-t)^{c-b-1} (1-zt)^{-a} dt \quad (5.3)$$

Bu eşitlikte verilen Gama fonksiyonları için;

$$\Gamma(a) = (a-1)! \quad (5.4)$$

genel tanımı kullanılırsa (5.3) eşitliği yeni bir anlam kazanır.

$${}_2F_1(-\nu, m+1; m+n+2; 2) = \frac{(m+n+1)!}{m!n!} \int_0^1 t^m (1-t)^n (1-2t)^\nu dt \quad (5.5)$$

Bu integralde yeni integrasyon değişkenleri tanımlayarak uygun dönüşümler yapıldığında;

$${}_2F_1(-\nu, m+1; m+n+2; 2) = \frac{(m+n+1)!}{2^{m+n+1} m!n!\nu}$$

$$\int_0^\infty e^{-x} \left[(1-e^{-x/\nu})^m (1+e^{-x/\nu})^n + (-1)^\nu (1+e^{-x/\nu})^m (1-e^{-x/\nu})^n \right] e^{-x/\nu} dx \quad (5.6)$$

elde edilir. (5.6) integral ifadesinde ν değişkenine bağlı olan terimler için;

$$(1-e^{-x/\nu})^m (1+e^{-x/\nu})^n e^{-x/\nu} = 2^n (x/\nu)^m + O(\nu^{-m-1}) \quad (5.7)$$

$$(1+e^{-x/\nu})^m (1-e^{-x/\nu})^n e^{-x/\nu} = 2^m (x/\nu)^n + O(\nu^{-n-1}) \quad (5.8)$$

eşitliklerini yazabiliriz.

Son adımda ise (5.7 ve 5.8) ile verilen denklemleri (5.6) integralinde yerine yazınca $\nu \rightarrow \infty$ ve $\nu, m, n \in \mathbb{N}$ için Hipergeometrik fonksiyonların asimtotik açılımını;

$${}_2F_1(-\nu, m+1; m+n+2; 2) \sim \frac{(m+n+1)!}{m!n!} \left[\frac{m!}{(2\nu)^{m+1}} + \dots + (-1)^\nu \frac{n!}{(2\nu)^{n+1}} + \dots \right] \quad (5.9)$$

şeklinde elde ederiz. Hipergeometrik fonksiyonlar için yazılan bu açılım, Coulomb integrallerini temsil eden sonlu-sonsuz serilerin analizini yapabilmemiz için oldukça kullanışlı bir hal almıştır.

Coulomb integralleri ayrıca yine Fourier dönüşüm metodu kullanılarak, perdeleme sabitlerine ve kuantum sayılarına bağlı olarak örtme ve nükleer-çekim integralleri cinsinden yazılabilir [25]. BTO'lar baz alınarak elde edilen bu temsiller tezin oluşumunda önemli bir rol oynamış ve integrallerin yeni temsilleri için zemin hazırlamıştır. Örneğin;

$$\begin{aligned}
 C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \vec{R}) &= \frac{4\pi}{\alpha^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} S_{n_1+\nu+1, l_1, m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \vec{R}) \\
 &= \frac{4\pi}{\beta^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} S_{n_1, l_1, m_1}^{n_2+\nu+1, l_2, m_2}(\alpha, \beta; \vec{R})
 \end{aligned} \tag{5.10}$$

ile verilen bu iki ifade farklı perdeleme sabitli Coulomb integralinin, yine farklı perdeleme sabitli örtme integrali cinsinden sonsuz seri temsili ile verilebileceğini gösterir.

$$\begin{aligned}
 C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \vec{R}) &= \frac{4\pi}{\beta^2} (\alpha / \beta)^{2n_1+l_1-1} \sum_{\nu=0}^{\infty} S_{n_1+\nu, l_1, m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\beta, \beta; \vec{R}) \\
 &\quad \sum_{k=0}^{\nu} F_k(n_1 + l_1 + k) \left(\frac{\beta^2 - \alpha^2}{\beta^2} \right)^k \\
 &= \frac{4\pi}{\alpha^2} (\beta / \alpha)^{2n_2+l_2-1} \sum_{\nu=0}^{\infty} S_{n_1+\nu, l_1, m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \alpha; \vec{R}) \\
 &\quad \sum_{k=0}^{\nu} F_k(n_2 + l_2 + k) \left(\frac{\alpha^2 - \beta^2}{\alpha^2} \right)^k
 \end{aligned} \tag{5.11}$$

Yine bu iki ifade farklı perdeleme sabitli Coulomb integralinin, aynı perdeleme sabitli örtme integrali ve binom katsayıları cinsinden temsil edilebileceğini göstermektedir.

$$\begin{aligned}
C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \alpha; \vec{R}) &= \frac{4\pi}{\alpha^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} S_{n_1+\nu l_1 m_1}^{n_2+l_2 m_2}(\alpha, \alpha; \vec{R}) \\
&= (-1)^{l_2} \frac{4\pi}{\alpha^3} \sum_{l_{\min}}^{l_{\max}} (2) \langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_2 - m_1 \rangle \quad (5.12)
\end{aligned}$$

$$\sum_{t=0}^{\Delta l} (-1)^t \begin{bmatrix} \Delta l \\ t \end{bmatrix} A_{n_1+n_2+l_1+l_2-l-t+1, l}^{m_2-m_1}(\alpha, \vec{R})$$

Eşitliklerinde ise aynı perdeleme sabitli Coulomb integralinin yine aynı perdeleme sabitli örtme integrali ve nükleer-çekim integrali cinsinden yazabileceğimizi kolayca görebiliriz. Moleküler integraller arasında böyle bir ilişkinin bulunması yapılan çalışmaların etkinliği hakkında oldukça iyi bir habercidir.

Elde edilen matematiksel ifadeler her ne kadar büyük görünsede sayısal olarak hesaplanabilir. Bu hesaplamaların yapılabilmesi için Clebsch-Gordan, Gegenbauer, Binom katsayılarını, Hipergeometrik fonksiyonlar ve küresel harmonikleri sayısal olarak hesaplayan bilgisayar programlarının yapılması gerekmektedir. Eğer bu programlar yapılırsa özellikle aynı perdeleme sabitli Coulomb integrallerinin elde ettiğimiz (4.35-37) nolu denklemleri kullanılarak kolaylıkla hesaplanacağı inancındayız. Çünkü bu ifadelerde serilerin üst limitleri sonlu kalmakta ve aynı zamanda kuantum sayılarının farkı şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bu fark ne kadar az olursa hesaplama zamanı (CPU) çok küçük olacak ve hesaplanacak terim sayısı az olacağından yuvarlama hataları minimuma düşürülmüş olacaktır.

6. KAYNAKLAR

1. a. **Roothaan C. J., (1951).** J. Chem. Phys. 19, 1445.
 b. **Ruedenberg K. 1951.** J. Chem. Phys. 19, 1459.
 c. **Ruedenberg K., Roothaan C. C. J., Jauzemis W. 1954.** J. Chem. Phys. 24, 201.
2. a. **Carsky C. C. J., P and Urban M. 1980.** Ab initio Calculations, Springer-Verlag Pres.
 b. **Slater J. C., 1930.** Atomic Shielding Constants, Phys. Rev., 36, 57-64.
3. **Löwdin P. O. 1956.** Adv. Phys. 5, 1.
4. **Lowe J. P., 1978.** Quantum Chemistry, Academic Press, London.
5. **Condon E. U. and Shortley G. H., 1970.** The Theory of Atomic Spectra, Cambridge, England.
6. **Goca N., Şahin Y., 1993.** Molekülün Yapısı, Cilt 1 ve 2, Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Ofset Tesisleri, Erzurum.
7. a. **Barnett M. P. and Coulson C. A. 1951.** Philos. Trans. R. Soc. London Series A, 243, 221.
 b. **Barnett M. P. 1990.** Phys. Lett. 166, 65.
 c. **Barnett M. B. 2000.** Int. J. Quant. Chem. 76, 464.
 d. **Barnett M. B. 2000.** J. Chem. Phys. 113, 9419;
 e. Barnett'in son yıllardaki çalışmaları için www.princeton.edu/~allengrp/ms internet adresine bakabilirsiniz.
8. a. **Harris F. E. and Michels H. H. 1965.** J. Chem. Phys. 43, S165.
 b. **Harris F. E. and Michels H. H. 1966.** J. Chem. Phys. 45, 116.
 c. **Harris F. E. and Michels H. H. 1967.** J. Chem. Phys. 13, 205.
9. a. **Filter E. and Steinborn E. O. 1978.** Phys. Rev. A 18, 2.
 b. **Guseinov I. I. 1985.** Phys. Rev. A 31, 2851.
 c. **Todd H. D., Kay K. G. and Silverstone H. J. 1970.** J. Chem. Phys. 53, 3951.
 d. **Shavit I. and Karplus M. 1965.** J. Chem. Phys. 43, 398.
10. a. **Jones H. W. 1981.** Int. J. Quant. Chem., 20, 1217.
 b. **Jones H. W. 1982.** Int. J. Quant. Chem., 21, 1079.

- c. Jones H. W. 1983. *Int. J. Quant. Chem.*, 23, 953.
- d. Jones H. W. 1984. *Phys. Rev. A* 30, 1.
- e. Jones H. W. 1984. *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, 18, 61.
- f. Jones H. W. 1986. *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, 19, 157.
- g. Jones H. W. 1997. *Int. J. Quant. Chem.*, 61, 881.
11. a. Guseinov I. I., Öztekin E., Hüseyin S., J. 2001. *Mol. Struct. (THEOCHEM)* 536, 59.
- b. Öztekin E., Yavuz M., and Atalay Ş., 2001. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 544, 69.
- c. Öztekin E., Yavuz M., and Atalay Ş., 2001. *Theor. Chem. Acc.*; 106, 4, 264.
- d. Öztekin E., Özcan S., Orbay M., Yavuz M., 2002. *Int. J. Quant. Chem.*; 90, 136.
12. Weniger E. J., and Steinborn E. O., 1986. *Phys. Rev. A* 28, 4, 2026.
13. Grotendorst J, Weniger E. J, and Steinborn E. O.,1986. *Phys. Rev. A* 33 (6), 3706.
14. Guseionov I. I., 1970. *J. Phys. B*, 3, 1399.
15. Arfken B. G., Weber H. J., 1995. *Mathematical Methods For Physicists*, Fourth Edt., Academic Press, London.
16. I. I. Guseinov, Atav Ü., Özmen A., Yüksel H., Aliyeva T. H., 1996. *Int. J. Quant. Chem.* 60, 637.
17. Weniger E. J.,Steinborn E.O., 1983. *J. Math. Phys.* 24 (11), 2553.
18. Guseinov I. I., Özmen A., Atav Ü., Yüksel H., 1995. *J. Comput. Phys.* 122, 343.
19. Guseinov I. I., 1995. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 336, 17.
20. Weniger E. J., 1985. *J. Math. Phys.* 26 (2), 276.
21. Gradshtetn I. S. and Ryzhik I. M., 2000. *Tables of Integrals, Sums, Series and Products*, Sixth Edt. Academic Press, New York.
22. Mason J. C., Handscomb D. C., 2003. *Chebyshev Polynomials*, Chapman & Hall/CRC Press Company, New York.
23. Slater L. J., (1956). *Handbook of Mathematical Functions*, Chapter 22, Ortogonal Polynomials, 771-794, Washington.
24. Öztekin. E., *Int. J. Quant. Chem.*, (yayımda)

25. Weniger E. J., Grotendorst J. and Steinborn E. O., 1986. Phys. Rev. A. 33, 6, 3688.
26. Guseinov I. I., 1987. J. Mol. Sci. (Wuhan, China) 5, 2, 169.
27. Trivedi H. P. and Steinborn E. O. 1983. Phys. Rev. A 27, 670.



7. EK

Ek'te 3. Bölüm'de açıklanan Gegenbauer polinomları ve 4. bölümde iki merkezli Coulomb integral ifadelerinde ortaya çıkan Gegenbauer katsayıları için PASCAL programlama dilinde yazılmış program verilecektir.

Fourier dönüşüm yöntemi kullanılarak Coulomb ve örtme integralleri hesaplandığında Gegenbauer ve Binom katsayıları ile karşılaşılmaktadır. Bu katsayılar perdeleme sabitinin aynı ve farklı olması durumunda değişmektedir. Programda, Gegenbauer katsayılarının hepsi **Function** alt programları ile, Binom katsayıları ise ana programın hemen ilk kısmında verilmektedir.

Okuyucuya kolaylık sağlamak amacıyla, burada tekrar Gegenbauer polinomları ve katsayıları tekrar verilecektir.

Gegenbauer polinomları

$$C_n^\alpha(x) = \sum_{s=0}^{E(n/2)} (-1)^s a_s(\alpha, n) (2x)^{n-2s} \quad (3.38)$$

eşitliği ile tanımlanır. Burada;

$$E(n/2) = \frac{n}{2} - \frac{1 - (-1)^n}{4}$$

ve

$$a_m(\alpha, n) = F_{\alpha-1}(\alpha - 1 + n - m) F_m(n - m) \quad (E-1)$$

şeklindedir.

İki Gegenbauer polinomunun çarpımı:

$$C_{n_1}^{l_1}(x) C_{n_2}^{l_2}(x) = (2x)^{n_1+n_2-l_1-l_2}$$

$$\sum_{s=0}^{E\left[\frac{n_1}{2}\right]+E\left[\frac{n_2}{2}\right]} \frac{(-1)^s}{(2x)^{2s}} a_s(l_1, n_1; l_2, n_2) \quad (4.17)$$

ile verilir. Burada;

$$a_s(l_1, n_1; l_2, n_2) = \sum_{m=0}^{E\left[\frac{n_1}{2}\right]} a_m(l_1, n_1) a_{s-m}(l_2, n_2) \quad (E-2)$$

olarak tanımlanmıştır.

Üç Gegenbauer polinomunun çarpımı:

$$C_{n_1}^{l_1}(x) C_{n_2}^{l_2}(x) C_{n_3}^{l_3}(x) = (2x)^{n_1+n_2+n_3}$$

$$\sum_{s=0}^{E\left[\frac{n_1}{2}\right]+E\left[\frac{n_2}{2}\right]+E\left[\frac{n_3}{2}\right]} \frac{(-1)^s}{(2x)^{2s}} a_s(l_1, n_1; l_2, n_2; l_3, n_3) \quad (E-3)$$

Burada

$$a_s(l_1, n_1; l_2, n_2; l_3, n_3) = \sum_{m=0}^{E\left[\frac{n_1}{2}\right]} a_m(l_1, n_1) a_{s-m}(l_2, n_2; l_3, n_3) \quad (E-4)$$

Function Alt Programları sırasıyla şu işlemleri yapmaktadır:

FUNCTION PW : Her hangi bir tam veya gerçel sayının kuvvetini hesaplar.

FUNCTION GEGENBAURCF: (E-1) denklemi ile verilen Gegenbauer katsayısını hesaplar.

FUNCTION GEGENBAURCF2: (E-2) denklemi ile verilen Gegenbauer katsayısını hesaplar.

FUNCTION GEGENBAURCF3: (E-4) denklemi ile verilen Gegenbauer katsayısını hesaplar.

```

program gegenbauer;
{$n+}
uses dos,crt{ windos,wincrt};
type
  binom = array[1..6400] of extended;

var
  i,iu,j,il,n,s,alfa      :integer;

  f                        :^binom;

function pw(x:extended; j:integer):extended;
label 1;
var
  k:integer;k1:extended;
begin
  k1:=1;
  if (x=0) and (j=0) then begin PW:=1;goto 1 end;
  if (x<>0) and (j=0) then begin PW:=1;goto 1 end;
  if (x=0) and (j>0) then begin PW:=0;goto 1 end;
  if (x=0) and (j<0) then begin writeln ('PW: x=0 j<0 error');goto 1 end;
  if j>0 then for k:=1 to j do k1:=k1*x
else
  if j<0 then begin for k:=1 to abs(j) do k1:=k1*x; k1:=1.0/k1 end;
  PW:=k1;
1:
end;

{*****}

Function gegenbaucf(s,alfa,n:integer):extended;
LABEL 1;
var
  i1,i2,i3      :integer;
  sonuc         :extended;
begin

i2:=((n-s)*(n-s+1)) div 2 + s + 1;
i1:=((alfa+n-s-1)*(alfa+n-s)) div 2 + alfa;
writeln('s,alfa,n = ',s,alfa,n);
writeln(f^[i1],f^[i2]);
  if alfa = 0 then begin
    sonuc:=0; goto 1 end;
  if ((alfa = 0) and (s=0) and (n=0)) then Begin
    sonuc:=0; goto 1 end;

```

```

if ((s = 0) and (n = 0)) then Begin
    sonuc:=1; goto 1 end;
if n = 0 then begin
    sonuc:=0; goto 1 end;
if s = 0 then begin
    i3:=((alfa-1+n)*(alfa+n)) div 2 + alfa;
    sonuc:=F^[i3]; goto 1 end;
if n = s then begin
    sonuc:=0; goto 1 end;
if (alfa+n = s + 1) then
    if alfa > 1 then begin
        sonuc:=0; goto 1; end
    else begin
        sonuc:=F^[i2];
        goto 1;
    end;
if (((n-2*s) < 0)) then Begin
    sonuc:=0; goto 1 end;
if ((n-s=1) and (s>1)) then begin
    sonuc:=0; goto 1 end;
if s > n then begin
    sonuc:=0; goto 1 end;
if alfa = 1 then begin
    sonuc:=f^[i2]; goto 1 end;
if alfa =s then if ((s=0) or (n<s)) then begin
    sonuc:=0; goto 1 end;
if alfa=n then if n<s then begin
    sonuc:=0; goto 1 end;
if ((s=alfa) and (alfa=n)) then
    if s<>0 then begin sonuc:=0; goto 1 end
    else begin sonuc:=1; goto 1 end;
sonuc:=f^[i1]*f^[i2];
1:gegenbaurcf:=sonuc;

end;

{*****}

```

```
Function gegenbaurcf2(s,alfa1,n1,alfa2,n2:integer):extended;
```

```
var
```

```
  i,j      :integer;
```

```
  sum,term :extended;
```

```
begin
```

```
  writeln(' s = ',s,' alfa1 = ',alfa1,' n1 = '
        ,n1,' alfa2 = ',alfa2,' n2 = ',n2);
```

```
  i:=trunc(n1/2);
```

```

sum:=gegenbaurcf(s,alfa2,n2);
for j:=1 to i do begin
  if j > s then term:=0 else
    term:=gegenbaurcf(j,alfa1,n1)*gegenbaurcf(s-j,alfa2,n2);
  sum:=sum+term;
end;
gegenbaurcf2:=sum;
writeln(' gegenbaurcf2 = ',sum);readln;
end;

```

```
{*****}
```

```
Function gegenbaurcf3(s,alfa1,n1,alfa2,n2,alfa3,n3:integer):extended;
```

```

var
  i,j,m   :integer;
  sum,term :extended;
begin
  writeln(' s = ',s,' alfa1 = ',alfa1,' n1 = ',n1,' alfa2 = '
    ,alfa2,' n2 = ',n2,' alfa3 = ',alfa3,' n3 = ',n3);
  i:=trunc(n1/2);
  sum:=gegenbaurcf2(s,alfa2,n2,alfa3,n3);
  for m:=1 to i do begin
    if (s-m) < 0 then term:=0 else
      term:=gegenbaurcf(m,alfa1,n1)
        *gegenbaurcf2(s-m,alfa2,n2,alfa3,n3);
    sum:=sum+term;
  end;
  gegenbaurcf3:=sum;
  writeln(' gegenbaurcf3 = ',sum);readln;
end;

```

```
{***** ana program *****}
```

```
begin
```

```
new(f);
```

```
{*****Binom katsayılarının hesaplanması*****}
```

```

i:=1;
f^[i]:=1;
for iu:=1 to 100 do begin
  i:=i+1;
  f^[i]:=1;
  for j:=1 to iu do begin
    i:=i+1;

```

```
if j>(iu-j) then
  begin
    il:=i+iu-2*j;
    f^[i]:=f^[il];
  end {if }
  else begin
    il:=i-iu;
    f^[i]:=iu*f^[il]/(iu-j)
  end;{ else }
end; { for j }
end; { for iu }
```

```
s:=14; alfa:=55; n:=98;
```

```
writeln('gegenbauer coefficient = ',gegenbaucf(s,alfa,n));readln;
end.
```



8. ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Tokat ili Turhal ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Turhal'da tamamladı. 1997 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen - Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne girdi. Aynı bölümden 2001 yılında mezun oldu ve aynı yıl Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında yüksek lisansa başladı. 07.01.2002 tarihinde Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi olarak atandı. Halen Amasya Meslek Yüksekokulu'nda Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

