

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**ÇOK ELEKTRONLU ATOM VE MOLEKÜLLERİN ENERJİ
HESAPLAMALARINDA GEREKEN BAZI MOLEKÜLER İNTEGRALLER**

Sılay Aytaç YÜKÇÜ

Fizik Anabilim Dalı

SAMSUN

2020

Her Hakkı Saklıdır.

TEZ ONAYI

Sılay Aytaç YÜKÇÜ tarafından hazırlanan “Çok Elektronlu Atom ve Moleküllerin Enerji Hesaplamalarında Gereken Bazı Moleküler İntegraller” adlı tez çalışması 06/05/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman Prof. Dr. Emin ÖZTEKİN
Fizik Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri

Başkan Prof. Dr. Metin YAVUZ
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fizik Anabilim Dalı

Üye Prof. Dr. Emin ÖZTEKİN
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fizik Anabilim Dalı

Üye Prof. Dr. Metin AYDIN
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı

Üye Prof. Dr. Telhat ÖZDOĞAN
Amasya Üniversitesi
Bilgisayar ve Öğretim Teknolojileri
Eğitimi Anabilim Dalı

Üye Doç. Dr. Selda AKDEMİR
Sinop Üniversitesi
Fen Bilgisi Öğretmenliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım. / / 2020

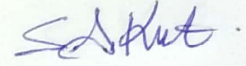
Prof. Dr. Ali BOLAT

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

06.05.2020



Sılay Aytaç YÜKÇÜ

ÖZET

Doktora Tezi

ÇOK ELEKTRONLU ATOM VE MOLEKÜLLERİN ENERJİ HESAPLAMALARINDA GEREKEN BAZI MOLEKÜLER İNTEGRALLER

Sılay Aytaç YÜKÇÜ

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Emin ÖZTEKİN

Moleküler enerji hesaplamaları, Hartree-Fock-Roothaan yöntemi ile Hartree-Fock'un öz uyumlu alan yöntemi kullanılarak yapılabilmektedir. Bu hesaplamalar sırasında karşılaşılan moleküler integraller için üstel azalan bir fonksiyon olan Slater tip orbitaller kullanılarak analitik ifadeler oluşturulabilmektedir. Hesaplamanın hangi baz fonksiyonu ile yapıldığından bağımsız olarak karşılaşılan ve birbiri ile etkileşen iki parçacığın açısal momentumunun bağlaşım katsayısı olarak tanımlanan Gaunt katsayıları, iki küresel harmoniğin çarpımını doğrusallaştırmaktadır. Bu çalışmada, konum uzayında taşıma yöntemi kullanılarak örtme, hibrit, Coulomb ve değiş-tokuş integralleri analitik olarak hesaplanmıştır. Bu integraller binom, faktöriyel, Gaunt ve yardımcı fonksiyonların sonlu ve sonsuz toplamı olarak elde edilmiştir. Ayrıca, taşınmış Slater tip orbitaller momentum uzayında ifade edilmiştir. Farklı merkezli iki Slater tip orbitalin çarpımının Fourier dönüşümü yapılarak özellikle iki elektron integrallerinin çözümünde kolaylık sağlayabilecek bir ifade oluşturulmuştur. Bunlara ek olarak, moleküler integral hesaplamalarında karşılaşılan Gaunt katsayıları için binom katsayılarını içeren yeni ifadeler elde edilmiştir. Bu ifadeler kullanılarak sayısal değerler oluşturulmuştur.

Mayıs 2020, 124 sayfa.

Anahtar Kelimeler: Hartree-Fock-Roothaan yöntemi, Öz uyumlu alan yöntemi, Taşıma yöntemi, Fourier dönüşüm yöntemi, Slater tip orbital, Örtme integrali, Hibrit integrali, Coulomb integrali, Değiş-tokuş integrali, Gaunt katsayısı

ABSTRACT

Doctoral Dissertation

IN THE ENERGY CALCULATION OF MULTI-ELECTRON ATOMS AND
MOLECULES REQUIRED SOME MOLECULAR INTEGRALS

Sılay Aytaç YÜKÇÜ

Ondokuz Mayıs University
Institute of Graduate Programs
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Emin ÖZTEKİN

Molecular energy calculations can be made using the Hartree-Fock-Roothaan and Hartree-Fock's the self consistent field methods. Analytical expressions can be generated using Slater type orbital which is an exponential decreasing function for molecular integrals encountered during these calculations. The Gaunt coefficients, independently encountered with which base function the calculation is made and defined as the coupling coefficient of the angular momentum of two interacting particles, linearizes the product of the two spherical harmonics. In this study, overlap, hybrid, Coulomb and exchange integrals are calculated analytically using the translation method in position space. These integrals are obtained as finite and infinite sums of binomial, factorial, Gaunt and auxiliary functions. Moreover, the translated Slater type orbitals are expressed in the momentum space. Especially an expression that can provide convenience in the evaluation of two electron integrals has been created by making Fourier transform of the product of two different centered Slater type orbitals. In addition, new expressions containing the binomial coefficients have been obtained for the Gaunt coefficients that encountered in molecular integral calculations. The numerical values are created by using these expressions.

May 2020, 124 pages.

Key Words: Hartree-Fock-Roothaan method, Self consistent field method, Translation method, Fourier transform method, Slater type orbital, Overlap integral, Hybrid integral, Coulomb integral, Exchange integral, Gaunt coefficient

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca, desteklerini esirgemeyen, bilimsel çalışma yöntemleri ve disiplini ile birlikte sabrını örnek aldığım ve çalışmalarımın bilimsel nitelik kazanması yolunda emek veren kıymetli danışman hocam; Prof. Dr. Emin ÖZTEKİN'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca doktora tez izleme komitemde yer alan sayın Prof. Dr. Metin YAVUZ'a ve sayın Prof. Dr. Metin AYDIN'a tüm destekleri ve bilimsel önerileri için teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olan ve desteğini hissettiğim, bilgi ve tecrübesini içtenlikle benimle paylaşan sevgili eşim Doç. Dr. Niyazi YÜKÇÜ'ye teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren değerli hocam Doç. Dr. Selda AKDEMİR'e ve manevi desteklerinden dolayı değerli hocam Doç. Dr. Şehriman ATALAY'a teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, kararlarımı saygı duyan ve beni destekleyen, tez çalışmam boyunca ilgi gösteren sevgili halam Nejla KURT'a, anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2020, Samsun

Sılay Aytaç YÜKÇÜ

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	11
2.1 Hartree-Fock ve Hartree-Fock-Roothaan Yöntemi	12
2.2 Baz Fonksiyonları	17
2.2.1 Gaussian tip orbitaller	18
2.2.2 Bessel tip orbitaller	18
2.2.3 Slater tip orbitaller	19
2.3 Küresel Harmonikler	20
2.4 Gaunt Katsayıları	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM	27
3.1 Moleküler İntegraller	27
3.2 Fourier Dönüşüm Yöntemi	29
3.3 Konum Uzayında Moleküler İntegraller	31
3.4 Momentum Uzayında Moleküler İntegraller	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	43
4.1 STO'ların Taşınması	43
4.2 Konum Uzayında Moleküler İntegraller	50
4.2.1 Örtme integrali	50
4.2.2 Hibrit integrali	52
4.2.3 Coulomb integrali	57
4.2.4 Değiş-tokuş integrali	61
4.3 Momentum Uzayında Hesaplamalar	64
4.3.1 Taşınmış STO'ların Fourier dönüşümü	65
4.3.2 STO'ların iki-merkezli çarpımlarının Fourier dönüşümü	68
4.4 Gaunt Katsayılarının Hesaplanması	76
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	79
KAYNAKLAR	85
EKLER	91
EK 1 KÜRESEL KOORDİNAT SİSTEMİ	93
EK 2 YARDIMCI FONKSİYONLAR	95
EK 3 KÜRESEL HARMONİK GRADİYENT İŞLEMCİSİ	97
EK 4 A_n VE B_n İNTEGRALLERİ	99
EK 5 GAUNT KATSAYILARI İÇİN OLUŞTURULMUŞ PROGRAM	101
ÖZGEÇMİŞ	103

SİMGELER VE KISALTMALAR

KISALTMALAR

BTO	: Bessel tip orbital
ESR	: Elektron spin rezonans
ETO	: Exponansiyel tip orbital
FT-STO	: Slater tip orbitallerin Fourier dönüşümü
GTO	: Gaussian tip orbital
HF	: Hartree-Fock
HFR	: Hartree-Fock-Roothaan
HTO	: Hidrojen tip orbital
LCAO	: Atomik orbitallerin çizgisel birleşimi
MOT	: Moleküler orbital teori
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
SCF	: Öz uyumlu alan yöntemi
STO	: Slater tip orbital
VBT	: Valans bağ teorisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. $ Y_l^m(\theta, \varphi) ^2$ olasılık dağılımlarının kutupsal gösterimleri.	23
Şekil 3.1. Bir-elektron, iki-merkezli sistem.	27
Şekil 3.2. İki elektron, iki-merkezli bir sistem.	28



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bağlı Legendre polinomları.	21
Çizelge 2.2. Küresel harmoniklerin belirli l ve m kuantum sayılarındaki ifadeleri....	23
Çizelge 4.1. Gaunt katsayıları için sayısal sonuçlar.	78
Çizelge 5.1. Slater tip orbitaller.....	80
Çizelge 5.2. Moleküler integraller için sayısal sonuçlar	81



1. GİRİŞ

Düşük hızlarda hareket eden makro cisimlerin hareketleri, yalnız başına Issac Newton (1642-1727) tarafından 1687 yılında yazılan “*Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica*” (*Doğa Felsefesinin Matematiksel Prensipleri*) adlı kitabında formüle edilmiş ve klasik fizik yasaları oluşturulmuştur. Klasik fizik yasalarının oluşturulması, hurafelerin yaygın olduğu, insanların çevrelerinde olup bitenleri anlayamadığı bir dönemde, ilk defa dünyanın bir bütünlüğe ve tutarlılığa ve hatta belli bir mantığa sahip olduğunu göstermiştir. Bu anlamda Newton yasaları, önceden tahmin edilebilir kuvvetler tarafından yönetilen ve bu sayede açık ve anlaşılabilir olan dünya anlayışının temel taşı olmuştur (Crease ve Goldhaber, 2016). Daha sonra yüklü cisimlerin oluşturdukları alanlar ve bu alanlar içerisindeki yüklü parçacıklara etki eden kuvvetler de yine yalnız başına James Clerk Maxwell (1831-1879) tarafından 1873 yılında yazılan, “*A Treatise on Electricity and Magnetism*” (*Elektrik ve Manyetizma Üzerine Bir İnceleme*) adlı, yaklaşık bin sayfalık bir kitapta matematiksel olarak ifade edilmiş ve Maxwell denklemleri olarak isimlendirilmiştir.

1900’lü yıllara gelindiğinde, fizikte, mevcut yasalar ile açıklanamayan bazı problemler ortaya çıkmış ve bu yasalar ile uyumsuz birtakım deney sonuçları elde edilmiştir. Bu problemlerin temelinde ışığın veya enerjinin nasıl salındığı ve yutulduğu soruları yer almaktadır. İlginç bir şekilde bu dönemde yeni fiziği oluşturacak bir çok parlak fizikçi aynı dönemde yaşamıştır. İlk önce Ernest Rutherford (1871-1937) 1911 yılında, öğrencileri Hans Geiger ve Ernst Marsden ile birlikte, alfa parçacıkları ile yaptıkları deneyde Joseph John Thomson (1856-1940)’ın üzümlü kek modelinin yanlış olduğunu görmüş ve çekirdekli atom modelini oluşturmuştur (Taylor vd, 2008).

Enerjinin veya ışığın madde tarafından yutulması veya salınması ile ilgili sembolik olaylardan biri siyah cisim ışımasıdır. Siyah cisim tarafından yayılan ısı enerjinin spektral dağılımı için klasik fizik yasalarına göre Rayleigh-Jeans tarafından oluşturulan formülün, uzun dalga boylarında deneyle uyum sağlarken kısa dalga boylarında deneyle uyum sağlamadığı görülmüştür (Beiser, 1982). Wien kayma yasası, deney sonuçları ile kısa dalga boylarında uyum göstermiş ancak uzun dalga boylarında herhangi bir uyum gözlenmemiştir. Siyah cisim ışımasındaki bu karmaşayı

Max Planck (1858-1947) gidirmiştir. Planck'in ışıma şiddeti ile ilgili formülü, tüm frekanslardaki ışımalarda deneyle uyum sağlamakla birlikte, yeterince yüksek frekanslarda (kısa dalga boylarında) Wien'in formülüne, yeterince düşük frekanslarda (uzun dalga boylarında) ise Rayleigh-Jeans'in formülüne indirgenmektedir. Planck ayrıca, enerjinin $(0 - \infty)$ arasında her değeri alamayacağını, en küçük enerji paketi (kuanta) ε_0 olmak üzere, bir sistemin toplam enerjisinin $E = n\varepsilon_0$ olduğunu kabul etmiştir (Taylor vd, 2008). Burada $n=1,2,3,\dots$ gibi bir tamsayıdır. Yani Planck, sistemin enerjisinin kuantize olduğunu ve sistemin en küçük enerjisinin tam katları olması gerektiğini ifade etmiştir. Böylece, Planck'in, 1918 Nobel Fizik ödülüne layık görüldüğü, 1900 yılında yapmış olduğu enerjinin kuantumlu yapısını açıklayan çalışması ile kuantum fiziği için ilk adım atılmış ve daha sonra da başka fizikçiler tarafından teori geliştirilip oluşturulmaya başlanmıştır.

Niels Bohr (1885-1962), 1913 yılında sunduğu üç postulatını kullanarak tek elektronlu atomların spektrumlarını açıklamış, enerjinin kuantize olduğunu göstermiştir. Bu çalışması ile Bohr, elektronların sadece belli enerji seviyelerine sahip olabileceğini ifade etmiş ve enerjinin yanısıra, dairesel yörüngelerde dolaşan elektronların hem yarıçaplarını hem de hızlarını kuantumlu olarak bulmuştur (Beiser, 1982). Ayrıca açısal momentumun, Planck sabitinin tam katları olduğunu öngörerek, açısal momentumun da kuantumlu olduğunu ifade etmiştir. Bohr'un ortaya koyduğu atomların kuantumlu enerji düzeyi öngörüsü 1914 yılında James Franck (1882-1964) ve Gustav Ludwig Hertz (1887-1975) tarafından deneysel olarak doğrulanmıştır. Bu çalışmalarından dolayı Franck'a ve Hertz'e 1925 yılında Nobel fizik ödülü verilmiştir.

Relativite teorisini tek başına kuran Albert Einstein (1879-1955), 1905 yılında yayımladığı bir makale ile fotoelektrik olayı açıklamış, en küçük enerji paketinin, ν frekansı göstermek üzere, $h\nu$ olduğunu ve bir metalden elektron sökmek için gönderilen ışığın frekansının, dalgaboyunun ne olacağını ifade etmiş (Taylor vd, 2008) ve bu çalışması ile kuantum fiziğine yaptığı katkılardan dolayı kendisine 1921 yılında Nobel ödülü verilmiştir.

1923 yılına gelindiğinde Arthur Holly Compton (1892-1962), ışık ile duran bir parçacığın etkileşimini, momentum ve dalga boyu arasındaki ilişkinin yanı sıra enerjinin ve momentumun korunumunu kullanarak açıklamıştır (Crease ve Goldhaber, 2016). Burada, kristal üzerine gönderilen λ dalgaboyundaki X-ışını fotonunun

kristaldeki elektron ile etkileşimi sonucunda, fotonun dalga boyunun saçılmadan sonra nasıl değiştiğini matematiksel olarak ifade etmiş, bulduğu sonuçlarda deneyle uyum sağlamıştır. Compton'a bu çalışması 1927 Nobel ödülünü kazandırmıştır.

Einstein'ın, ırkçılık nedeni ile nefret ettiği Werner Heisenberg (1901-1976), 1927 yılında bir parçacığın konumunun ve momentumunun (ya da birbirine Fourier dönüşümü ile bağlı olan büyüklüklerin) aynı anda aynı hassaslıkla ölçülemeyeceğini ileri sürmüştür. Heisenberg bunu, parçacığın konumundaki belirsizlik (Δx) ile momentumundaki belirsizlik (Δp)'nin çarpımının h düzeyinde tutulması gerektiği şeklinde, kuantum mekaniğinde daha sonra matris mekaniği olarak yer alacak olan matematiksel bir yöntemle ifade etmiştir (Crease, 2015). Yani, momentum ve konumdaki karşılıklı belirsizlikler için tam bir nicel sınır belirlemiştir (Susskind ve Friedman, 2018). Belirsizlik ilkesi olarak bilinen ve klasik olarak mümkün olmayan bu ilkeye göre; ölçüm, sonuçları etkilemektedir.

Otto Stern (1888-1969) ve Walther Gerlach (1889-1979), 1922 yılında yaptıkları deney sonucunda, klasik bir tanımı olmayan yeni bir açısal momentum sayısı tanımlamışlardır. Arnold Sommerfeld (1861-1951) ve Paul Dirac (1902-1984), elektronun kendine özgü bir iç özelliğini temsil eden spin açısal momentum sayısının elektronun göreceli özelliklerinin sonucunda ortaya çıktığını göstermişlerdir (Taylor vd, 2008).

Louis de Broglie (1892-1987) 1923 yılında tamamladığı doktora teziyle hareketli parçacıklara bir dalganın eşlik ettiğini ve dalga boyunun da $\lambda = h/p$ olduğunu öngörmüştür (Taylor vd, 2008). Broglie'nin bu öngörüsü bütünüyle spekülasyon olarak karşılanmıştır. Bundan üç yıl sonra Clinton Joseph Davisson (1881-1958) ve Lester Germer (1896-1971) elektronların dalgaboyunu ölçmeyi başarak, de Broglie'nin öngörülerini deneysel olarak doğrulamışlardır. De Broglie'nin doğrulanmış olan bu çalışması ile kendisine 1929 yılında Nobel fizik ödülü verilmiştir.

Atomaltı parçacıkların hareketlerini klasik fizik nasıl açıklayamıyorsa, klasik dalga denklemi de kuantum fiziğinin geçerli olduğu yerlerde problemlere çözüm sağlamamaktadır. Schrödinger, kendi adıyla anılan dalga denklemini, toplam enerji işlemcisi Hamiltonianı kullanarak oluşturmuş ve bunu potansiyel enerjinin zamana bağlı olup-olmamasına göre gerçekleştirmiştir.

Schrödinger denklemi; sonsuz kuyu problemi, harmonik titreştirici, tek elektronlu atomlar, serbest parçacık gibi Hamiltonian işlemcisi kısımlarına ayrılabilen problemler için analitik olarak çözülebilmekte ve bunun sonucunda sistemi temsil eden dalga fonksiyonu ile enerji ifadeleri bulunabilmektedir.

Atomlar, küresel simetrik sistemlerdir. Eğer potansiyel enerji açılardan bağımsız ise, problem merkezi alan problemidir. Bu tür problemlerde, eğer kinetik enerji işlemcisi kısımlarına ayrılırsa, açılara bağlı kısım açısal momentumun karesi şeklinde yazılabilmektedir. Bilindiği gibi, açısal momentumun karesinin özdeğeri, küresel harmoniklerdir ve potansiyel enerji yalnızca r 'ye bağlı ise Hamiltonian ile L^2 işlemcileri sıra değiştirirler ($[\hat{L}^2, \hat{H}] = 0$). Bu da bize küresel harmoniklerin, merkezi alan probleminde Hamiltonian işlemcisinin de bir özfonksiyonu olduğunu söylemektedir. Kısacası tüm atomların açısal kısmı küresel harmoniklerdir, radyal kısımları problemlidir ve bunu çözen Nobel ödülünü alacaktır.

Çok elektronlu sistemlerde problem, elektron-elektron arasındaki etkileşimdir. Çekirdek merkez kabul edilirse, elektron-elektron etkileşimi her iki elektronun koordinatlarına bağlıdır ve bu etkileşim terimi paydada olduğu için kısımlarına ayrılamaz. Bu da problemi analitik olarak çözülemez duruma getirmektedir.

Elektronlar ayırt edilemezler ve spinlerinden dolayı Fermi-Dirac istatistiği ile Pauli dışarlama ilkesine uymaktadırlar. Fermi-Dirac istatistiğine uyan parçacıkların genel dalga fonksiyonları anti-simetrik olmalıdır (Bransden ve Joachain, 2000). Tüm ilkeler göz önüne alınarak, çok parçacıklı sistemlerin genel dalga fonksiyonları Slater determinantı ile verilmektedir. Schrödinger denklemi ile matematiksel olarak çözülemeyen sistemler için yaklaşık yöntemler kullanılır. Çok elektronlu atom ve moleküllerde bazı yaklaşımlar yapılarak yaklaşık çözümler elde edilir.

Çok elektronlu sistemlerin özellikleri hesaplamalı kimya yöntemleri olarak da bilinen, *ab initio* (ilk prensipler) elektronik yapı hesaplamaları, yarı-deneyssel yöntemler, moleküler mekanik ve hibrit yöntemler olarak sınıflandırılabilir (Dorsett ve White, 2000). Kuantum mekaniği prensiplerine dayanan *ab initio* yöntemi, sistem için en iyi matematiksel yaklaşımı sağladığı için, sınıfındaki diğer yöntemler arasında en doğru ve tutarlı olan yöntemdir. Bu yöntem, elektronların ve atomik çekirdeklerin kütleleri ve yükleri ile ışık hızı veya Planck sabitini içeren Schrödinger

eşitliğinin çözümüne dayanır. *Ab initio* yönteminde, Schrödinger eşitliğinin çözümü için yapılan yaklaşımların niteliği, hesaplamaların seviyesini belirler (Lewars, 2011).

Kuantum mekaniğinde, valans bağ teorisi (VBT) ve moleküler orbital teorisi (MOT) moleküller için geliştirilen yaklaşık yöntemlerdendir. İlk kez 1927 yılında Heitler ve London tarafından ortaya atılan ve daha sonraki yıllarda Pauling tarafından geliştirilen VBT, en basit şekliyle iki atom arasındaki bağın yarı-dolu iki atomik orbitalin örtüşmesiyle oluştuğunu ifade eder (Pople ve Beveridge, 1970). VBT'nin ortaya atıldığı yıllardan sonra, ilk çalışmaları Hund, Mulliken, Slater ve Lennard-Jones tarafından yapılan MOT ise her bir orbitalin, atomik orbitallerin girişimi ile çekirdeklerin tamamını kapsayan moleküler orbitallerden oluştuğunu ifade eder.

İlk moleküler orbital çalışmaları iki atomlu moleküllerin band spektrumunun araştırılması sırasında ortaya çıkmış ve genel olarak moleküler yapıların çeşitli yönlerini ve elektrik çift kutup moment, optik soğurma spektrumu, Elektron Spin Rezonans (ESR) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) gibi farklı spektroskopik yöntemler moleküler özellikleri tanımlamak için kullanılmıştır (Pople ve Beveridge, 1970).

1930'lu yıllarda Hartree ve Fock, yaptıkları çalışmalarda çok elektronlu atomik sistemleri incelemişlerdir. Bu sistemleri, elektronlar arasındaki uzaklığın kontrol edilemediği durumlar için en uygun yöntem olan değişim (varyasyon) yöntemi ile ele almışlardır. Çok elektronlu sistemin anti-simetriklik ve Pauli dışarlama ilkelerini sağlaması gerekliliğini sağlayan Slater determinantı Hartree ve Fock'un yönteminde sistemi temsil eden dalga fonksiyonu olarak tanımlanmıştır. 1950'li yıllara gelindiğinde Hartree ve Fock'un bu yöntemine Roothan bir yaklaşımda bulunmuştur ve bununla birlikte yöntem Hartree-Fock-Roothan (HFR) yöntemi olarak isimlendirilmiştir. Bu yöntemde, molekül orbitalleri atomik orbitallerin çizgisel birleşimi (LCAO: Linear Combination of Atomik Orbitals) olarak kabul edilir (Roothaan, 1951a). MOT altında yer alan HFR yöntemi literatürde LCAO-MO olarak da yer almaktadır.

Çok elektronlu sistem için kurulan Schrödinger denkleminin HFR yöntemiyle çözümü sonucunda enerji ifadesi değiş-tokuş (takas), Coulomb, hibrit, örtme, kinetik enerji ve nükleer etkileşim integralleri cinsinden elde edilir. Bu integrallerin tümü moleküler integraller olarak isimlendirilir. Bu integrallerin hesaplanması, HFR

yöntemi ile sistem hakkında bilgi edinilmesi noktasında kritik öneme sahiptir. Bunlar ile ilgili yapılan analitik hesaplamaların doğruluğu, bu hesaplamalar için oluşturulan programların verimliliği ve üretilen sonuçlarının hassasiyeti kullanılan baz fonksiyonları ile yakından ilişkilidir.

Moleküler integraller, çeşitli baz fonksiyonları kullanılarak hesaplanabilmektedir. İyi bir atomik baz fonksiyonunun sınır koşullarını sağlaması ve uzak mesafelerde üstel olarak azalma özelliği göstermesi gerektiği bilinmektedir (Kato, 1957; Ahlrichs, 1972; Ahlrichs, 1973). Üstel olarak azalan fonksiyon (ETO: Exponential Type Orbital)'lar, büyük sayılarda bu koşulları başarılı bir şekilde sağlamaktadır (Öztekin ve Özcan, 2007). ETO'lar arasında yer alan Slater tip orbital (STO)'ler tüm üstel azalan yapıya sahip olan fonksiyonlardan en basit olanıdır (Weniger vd, 1986). Hidrojen özfonksiyonları gibi ETO'lar sınıfında yer alan ve yaygın olarak kullanılan diğer fonksiyonlar, kolay bir şekilde STO'ların çizgisel toplamı olarak ifade edilebilir (Weniger vd, 1986). Uzay koordinatlarında sade olan analitik temsilleri ile bu alandaki çalışmalarda oldukça popülerdir (Bouferguene ve Rinaldi, 1994a). Ancak, STO'ların LCAO hesaplamalarında moleküler integrallerin çözümünü oldukça karmaşık hale getirmiştir (Weniger ve Steinborn, 1983a). ETO sınıfında yer alan baz fonksiyonlarından biri de ilk defa Filter ve Steinborn (Filter ve Steinborn, 1978) tarafından ortaya konan Bessel tip orbital (BTO)'lerdir. BTO'lar iyi baz fonksiyonu tanımına uygun özellikleri taşımaktadırlar. Özellikle Fourier dönüşümlerinin basitliği nedeniyle moleküler integral hesaplamalarında sıklıkla tercih edilmektedirler. Yalnızca konum uzayında basit ve Fourier dönüşümleri görece karmaşık olan STO'ların aksine BTO'lar momentum uzayında yapılan hesaplamalarda kullanılan en basit ETO'dur (Weniger ve Steinborn, 1983a). Bir başka ETO olan Gauss tipi orbital (GTO)'ler (Boys, 1950; Hehre vd, 1986); fiziksel anlamsızlıklarına rağmen, kuantum kimya programlarında büyük ölçekte kullanılmıştır. Çünkü bu gibi fonksiyonlar üzerinde çok merkezli integraller problemi, hem matematiksel hem de hesaplama açısından izlenebilir hale gelmektedir (Dupuis vd, 1976). Bununla birlikte, 1970'lerden itibaren bilgisayar bilimi alanındaki büyük ilerleme, dünya çapında giderek artan sayıda araştırmacıyı STO'lara olan ilgilerini yenilemeye teşvik etmiştir (Bouferguene ve Rinaldi, 1994a). Kötü şöhretli çok merkezli integrallerin STO'lar üzerinden hesaplanmasını gerçekleştirmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (Bouferguene ve Rinaldi, 1994a).

HFR yaklaşımında, bütün bir- ve iki-merkezli integrallerin örtme integralleri cinsinden ifade edilebildiği bilinmektedir (Öztekin ve Özcan, 2007). Kaynaklarda baz fonksiyonu olarak Bessel tip orbitaller ve Fourier dönüşüm yöntemi kullanılarak yapılan moleküler integral hesaplamaları mevcuttur (Filter ve Steinborn, 1978; Weniger ve Steinborn, 1983b; Trivedi ve Steinborn, 1983; Grotendorst ve Steinborn, 1985; Weniger vd, 1986; Grotendorst ve Steinborn, 1988). Küresel koordinatlarda STO'lar kullanılarak yapılan hesaplamalarda ise STO'ların ve örtme integralinin Fourier dönüşümü yapılarak örtme integrali için analitik ifade oluşturulmuş (Yavuz vd, 2005; Öztekin ve Özcan, 2007), kinetik enerji ve nükleer etkileşim integralleri örtme integralleri cinsinden ifade edilmiştir (Roothaan, 1951b). Bir diğer çalışmada ise STO'lar eliptik koordinatlarda ifade edilmiş ve yardımcı fonksiyonlar kullanılarak örtme ve Coulomb integrallerinin analitik ifadeleri elde edilmiş ve Coulomb integrali aynı zamanda örtme integrali cinsinden ifade edilmiştir (Pople ve Beveridge, 1970). Ayrıca küresel koordinatlarda örtme, hibrit, Coulomb ve değiş tokuş integralleri taşıma formüllerinin kullanılması yöntemiyle yardımcı fonksiyonlar cinsinden bulunmuştur (Magnasco vd, 1999; Magnasco ve Rapallo, 2000).

Moleküler bir sistem için, Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilen enerji ifadesinin yanı sıra, molekülün sahip olduğu yük dağılımı da sistem hakkında elde edilmeye çalışılan önemli bir bilgidir. Moleküllerin yük dağılımları ise, elektrik çok-kutup momentler cinsinden ifade edilmektedir (Buckingham, 1967). Elektrik çok-kutup moment ifadelerinin hesaplanması sırasında enerji hesaplamalarında karşılaşılan integrallere benzer şekilde elektrik çok-kutup moment integralleri olarak isimlendirilen integrallerle karşılaşılmaktadır. Bu integrallerin çözümü için kaynaklarda STO'lar kullanılarak yapılan çalışmalar bulunmaktadır (Guseinov vd, 1999; Guseinov vd, 2000). Elektrik çok-kutup momentlerin hesaplanması ile ilgili başka çalışmalar da mevcuttur (Orbay ve Özdoğan, 2001; Özdoğan, 2002; Özdoğan, 2004; Yükçü vd, 2012; Yükçü ve Öztekin, 2013).

Baz fonksiyonlarının açısallık kısmı olan küresel harmonikler ile ilişkili olan Gaunt katsayıları (Gaunt, 1929) ile moleküler integral hesaplamalarında karşılaşılmaktadır. Bu katsayı, birbiri ile etkileşim halinde olan iki kuantum parçacığının açısallık momentumlarının bağlaşımları ile ilişkilidir. Matematiksel olarak, üç küresel harmoniğin tüm katı açısı üzerinden integrali olup, iki küresel harmoniğin çarpımını doğrusallaştıran bir katsayıdır. Gaunt katsayılarının 1929 yılında ilk kez

tanımlanmasının ardından, bu katsayıların hesaplanması ile ilgili çok sayıda teorik ve sayısal hesaplama içeren çalışmalar yapılmıştır (Messiah, 1961; Cruzan, 1962; Schulten ve Gordon, 1976; Weniger ve Steinborn, 1982; Xu, 1996; Xu, 1997; Dunlap, 2002; Dunlap, 2005; Pinchon ve Hoggan, 2007; Yükçü vd, 2019). Ayrıca kaynaklarda, moleküler integral hesaplamaları ile ilişkili olup, Gaunt katsayılarının sayısal ve analitik özelliklerinin de yer aldığı çalışmalar mevcuttur (Steinborn ve Ruedenberg, 1973; Homeier ve Steinborn, 1996; Safouhi ve Bouferguene, 2005; Kuang ve Lin, 1997).

Bu çalışma, “Çok Elektronlu Atom ve Moleküllerin Enerji Hesaplamalarında Gereken Bazı Moleküler İntegraller” konulu doktora tezidir. Çalışmanın amacı, moleküler enerji hesaplamalarında Hartree-Fock-Roothaan yönteminin kullanılması ile karşılaşılan moleküler integrallerin STO’lar kullanılarak hesaplanmasıdır.

Bu tez çalışmasının birinci bölümünde konunun tarihsel serüveni ele alınmıştır. Burada, bu tez çalışmasının da temel aldığı problemlerin kaynağına inilmiş, bu problemlerin çözümüne katkıda bulunan bilim insanlarının ispatlanmış öngörülerine, teorilerine ve yaklaşımlarına yer verilmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde konu ile ilgili genel bilgilere yer verilmiştir. Burada, moleküler enerji hesaplamalarında kullanılan kuantum mekaniksel yöntemlerden ve yapılan yaklaşımlardan bahsedilmiştir. Ayrıca, bu yöntem ve yaklaşımlar uygulanırken karşılaşılan moleküler integrallerin genel tanımları yapılmış, bu integrallerin çözümünde kullanılan baz fonksiyonları hakkında bilgi verilmiştir.

Üçüncü bölümde, moleküller için enerji hesaplamalarında oldukça önemli olan moleküler integraller detaylı olarak tanımlanmış, bunların çözümü için geliştirilen yöntemlerden biri olan Fourier dönüşüm yöntemine yer verilmiştir. Ayrıca örtme integrali için kaynaklarda yer alan, konum uzayında STO’lar kullanılarak yapılan bir hesaplama yer verilmiş, bununla konum uzayında yapılacak olan hesaplamalara ışık tutulmak istenmiştir. Ayrıca yine bu bölümde Fourier dönüşüm yöntemi kullanılarak yapılmak istenen integral hesaplamalarında yol gösterici olması bakımından STO’ların Fourier dönüşümü alınmış ve örtme integrali için bu yöntemle kaynaklarda yer alan bir hesaplama yer verilmiştir.

Dördüncü bölümde, bu tez çalışmasının amaçlarına uygun olarak elde edilen bulgulara yer verilmiştir. Burada konum uzayında tanımlı farklı atom çekirdeklerinde

yerelleşmiş olan STO'lerden biri diğerinin koordinat sistemine taşınmıştır. Bu taşıma işlemi ile elde edilen ifade kullanılarak konum uzayında örtme, hibrit, Coulomb ve değiş-tokuş integralleri için hesaplamalar yapılmış ve analitik ifadeler elde edilmiştir. Ayrıca, taşınmış STO'ların Fourier dönüşümü alınarak momentum uzayında yapılacak hesaplamalarda kullanılabilecek bir ifade elde edilmiştir. Yine bu bölümde, özellikle iki-elektron integrallerinin çözümünde oldukça kullanışlı olabilecek farklı atom çekirdeklerinde yerelleşmiş iki STO'nun çarpımının Fourier dönüşümü ifadesi oluşturulmuştur. Bu bölümde sunulan son çalışma, Gaunt katsayıları için yapılmış bir hesaplamadır. Bu katsayılar için binom katsayıları cinsinden yeni bir ifade elde edilmiştir ve bazı kuantum durumları için bu ifadeden elde edilen sayısal sonuçlar verilmiştir.

Son olarak beşinci bölümde, çalışmanın konusuna ve amacına yönelik yapılan ve dördüncü bölümde verilen bulgularla ilgili değerlendirmelere yer verilmiştir. Bu bölümde, çalışmanın sonuçlarının özgünlüğü, bu konuda yapılan diğer çalışmalarla ilişkisi ile avantaj ve dezavantajları tartışılmıştır. Çalışmanın, amaçlarında yer alan problemlerin çözümüne katkısı ile ilgili değerlendirmeler yapılmış olup, ileri çalışmalar için neler yapılabileceği tartışılmıştır.

Bu çalışma süresince, örtme, hibrit ve Coulomb integrallerinin kaynaklarda yer alan (Magnasco vd, 1999; Magnasco ve Rapallo, 2000) analitik ifadeleri kullanılarak bu integraller için sayısal hesaplamalar yapılmış ve kaynaklarla uyumlu değerler elde edilmiştir (Kurt ve Yükçü, 2016). Ayrıca örtme integralinin eliptik koordinatlarda hesaplanması ile ilgili bir çalışma (Mekelleche ve Baba-Ahmed, 1997)'da yer alan analitik ifade kullanılarak Mathematica (Wolfram, 1998) programlama dilinde geliştirilen program ile, bu integral için sayısal değerler üretilmiştir (Yükçü ve Yükçü, 2017). Bu çalışma süresince yapılan bir başka çalışma, moleküler integrallerin ortaya çıktığı yıllarda geliştirilen hidrojen tip orbital (HTO)'in Fourier dönüşüm ifadesinin oluşturulmasıdır (Yükçü ve Yükçü, 2018). Bu sürecin son çalışması ise moleküler integral hesaplamalarında karşılaşılan Gaunt katsayıları için analitik ifadelerin oluşturulması ve sayısal değerlerin üretilmesidir (Yükçü vd, 2019).

2. KURAMSAL TEMELLER

Moleküler kuantum mekaniği hesaplamalarında amaç, sistemde bulunan tüm parçacıklara ait bütün işlemcileri içeren Hamiltonian ifadesinin oluşturulup, bu ifade için Schrödinger denkleminin çözümünün yapılmasıdır. Böyle bir sistemde Hamiltonian işlemcisi, atom çekirdeklerinin ve elektronların kinetik enerji işlemcilerini, tüm yüklü parçacıklar arasındaki elektrostatik etkileşim işlemcilerini, çekirdeklerin ve elektronların spin ve yörünge hareketlerinden kaynaklanan bütün manyetik momentleri arasındaki etkileşimleri içermelidir. Ayrıca tam Hamiltonian ifadesi görelilik etkileri de göz önünde bulundurularak oluşturulur. Ancak böyle bir Hamiltonian ifadesi ile işlem yapmak oldukça zor ve karmaşık olacağından genellikle görelilik etkileri ve tüm manyetik etkileşimler göz ardı edilir (spin-spin veya spin-yörünge etkileşimleri ile ilgilenilen özel durumlar hariç) (Lowe ve Peterson, 2006). Son durumda Hamiltonian ifadesinde çekirdeklerin ve elektronların kinetik enerji işlemcileri ile tüm yüklü parçacıklar arasındaki elektrostatik etkileşim işlemcileri kalır. Böyle bir Hamiltonian ifadesi ile oluşturulmuş Schrödinger denkleminin çözümü, birtakım yaklaşımlar ve yöntemler aracılığı ile mümkün olabilmektedir. Bu yaklaşımlardan biri olan Born-Oppenheimer yaklaşımı, Hamiltonian ifadesinin elektronlara ve çekirdeklere ait işlemcilerin toplamı olarak ifade edilmesine olanak tanır. Bu yaklaşım, elektrondan çok daha ağır olan atom çekirdeklerinin elektronlara göre yavaş hareket ettiğini ve elektronlar kendi alanlarında hareket ederken atom çekirdeklerinin hareketsiz olarak kabul edilebileceğini ifade etmektedir (Atkins vd, 2009; Thijssen, 1999). Bu durumda sistemin toplam enerjisine çekirdeklerin kinetik enerjilerinden gelen katkı sıfır olmaktadır (Lowe ve Peterson, 2006). Çekirdeklerin durgun kabul edilmesine bağlı olarak aralarındaki mesafenin sabit olması, çekirdeklerin potansiyel enerjilerinin sabit olması anlamına gelmektedir. Elektronların, içinde hareket ettikleri bu sabit potansiyel alanı sistemin potansiyel enerjisi için bir referans düzeyi olarak kabul edilir. Ayrıca bu yaklaşımda sistemi temsil eden dalga fonksiyonu, elektronları temsil eden dalga fonksiyonu ile çekirdekleri temsil eden dalga fonksiyonunun çarpımı olmaktadır (McQuarrie, 2008). Burada elektronik dalga fonksiyonu olarak da isimlendirilen fonksiyon, sabit kabul edilen atom çekirdeklerinin oluşturmuş olduğu potansiyel alanında hareket eden

elektronu temsil eden dalga fonksiyonudur (Pople ve Beveridge, 1970). Hamiltonian işlemcisine çekirdeklerden gelen katkının sabit olması sonucunda, moleküler bir sistem için Scrödinger denkleminin çözümü problemi, elektronlara ait etkileşim işlemcilerini içeren elektronik Schrödinger denkleminin çözümü problemine indirgenir.

Elektronik Schrödinger denklemi, varyasyon esasına dayanan ve sistemin kararlı durum enerjilerini elde etmeyi amaçlayan HFR yöntemi ile çözülebilmektedir. Bu yöntemde molekül orbitalleri temsil eden dalga fonksiyonları, atomik orbitallerin çizgisel toplamı olarak ifade edilir (Lowe ve Peterson, 2006). Bu yöntem ile Scrödinger denklemi çözüldüğünde çeşitli integraller ile karşılaşmaktadır. Bu integrallerin çözümü moleküllerin elektronik yapı hesaplamaları için oldukça önemlidir.

2.1 Hartree-Fock ve Hartree-Fock-Roothaan Yöntemi

Hartree-Fock yöntemi, değişim (varyasyon) ilkesi esasına dayanan bir yöntemdir ve Schrödinger denkleminin çözümü için bu ilkeyi kullanır (Thijssen, 1999). Değişim ilkesi esas olarak, bir sistemin en düşük ya da temel-durum enerjisinin yaklaşık olarak belirlenmesi için kullanılır (Schiff, 1949). Bu ilke, Schrödinger denkleminin kısımlarına ayırlamadığı sistemlere uygulanır ve bir sistemin enerjisi

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

ifadesinden elde edilir (Schiff, 1949). Burada, $\hat{H}$ sistemin Hamiltonian işlemcisi ve Ψ keyfi seçilen bir deneme fonksiyonudur. Bu yöntemle bulunan enerji değeri E , sistemin temel durum enerjisi E_0 'dan büyük olmalıdır. Bu yöntemle sistemin minimum enerji değerlerini bulmak için aşağıdaki değişim denklemi çözülmelidir:

$$\delta \int \Psi^* (\hat{H} - E) \Psi dr = 0 \quad (2.2)$$

HF yönteminde, N tane elektron ve M tane atom çekirdeğinden oluşan kapalı kabuklu bir sistem için Hamiltonian bir ve iki elektronlu işlemcilerin toplamı olarak aşağıdaki gibi ifade edilmektedir (Thijssen, 1999):

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{g}_{ij} \quad (2.3)$$

Burada $\hat{h}_i$; bir elektron ve $\hat{g}_{ij}$ ($\hat{g}_{12}$); iki elektron işlemcisidir ve

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} \quad (2.4)$$

$$\hat{g}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

şeklinde tanımlıdır. Çok elektronlu kapalı kabuklu bir sistem için dalga fonksiyonu

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_1(2) & \cdots & u_1(N) \\ u_2(1) & u_2(2) & \cdots & u_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_N(1) & u_N(2) & \cdots & u_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

şeklinde tanımlı, Slater determinantı ile verilir (Pople ve Beveridge, 1970; Szabo ve Ostlund, 1996; Thijssen, 1999). Burada spin-orbital olarak da isimlendirilen $u_i = \phi_i \sigma_i$, uzaysal ve spin fonksiyonlarının çarpımından oluşan moleküler orbitallerdir (Szabo ve Ostlund, 1996). Yukarıdaki eşitlik ile verilen Slater determinantı, çok elektronlu bir sistemde antisimetriklik ilkesini sağlamaktadır. Bir molekül orbitalindeki iki elektronun yer değiştirmesi determinantta iki sütunun yer değiştirmesine karşılık gelmektedir. Bu durumda determinant işaret değiştirir. Bu da elektronların antisimetrik dalga fonksiyonuna sahip olma özelliğini sağlar (Szabo ve Ostlund, 1996). Ayrıca, bir sistemde dört kuantum sayısı (n, l, m_l, m_s) aynı olan iki elektronun, aynı enerji düzeyinde bulunamayacağını ifade eden Pauli dışarlama ilkesini de sağlamaktadır. Bu durum, dalga fonksiyonun sıfır olmasını gerektirir ve Slater determinantında da iki satırın birbiriyle aynı olması bu duruma karşılık gelir (Szabo ve Ostlund, 1996).

Denklem (2.3) ile verilen Hamiltonian işlemcisi ile Slater determinantı eşitlik (2.2) ile verilen değişim denkleminde kullanılıp ara işlemler yapıldığında enerji ifadesi için

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.7)$$

denklemini elde edilir (McQuarrie, 2008). Burada

$$h_i = \left\langle \phi_i(\mathbf{r}) \left| \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} \right) \right| \phi_i(\mathbf{r}) \right\rangle \quad (2.8)$$

$$J_{ij} = \iint d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \phi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_i(\mathbf{r}_i) \phi_j(\mathbf{r}_j) \quad (2.9)$$

$$K_{ij} = \iint d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \phi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_i(\mathbf{r}_j) \phi_j(\mathbf{r}_i) \quad (2.10)$$

şeklinde (McQuarrie, 2008). Yukarıdaki ifadelerdeki r_{ij} ; i . ve j . elektronlar arasındaki mesafeyi temsil etmektedir. Eşitlik (2.8) ile verilen integral bir-elektron integralidir. Bu integral, yalnızca çekirdeklerin oluşturduğu elektriksel potansiyel alanda bir elektronun hareketine karşılık gelen ve ayrıca çekirdek Hamiltonianı olarak isimlendirilen işlemcinin beklenen değeridir. Eşitlik (2.9) ile verilen integral ifadesi Coulomb integrali olarak adlandırılmaktadır (McQuarrie, 2008). Bu integral klasik olarak, aralarında r_{ij} mesafesi bulunan, yoğunlukları $|\phi_i|^2$ ve $|\phi_j|^2$ olan iki küresel yük dağılımı arasındaki elektron itme potansiyeli gibi düşünülebilir. Eşitlik (2.10) ile verilen integral ise değiş-tokuş integralidir (McQuarrie, 2008). Değiş-tokuş integralinin klasik bir karşılığı yoktur (Szabo ve Ostlund, 1996). Bu integral; iki elektron için, spin durumları aynı ise yerdeğiştirmenin mümkün olabileceğini farklı ise yer değiştirmenin mümkün olmadığını ifade eder (Jensen, 2007). Coulomb ve değiş-tokuş integralleri pozitif değerler almaktadırlar (Szabo ve Ostlund, 1996).

Kapalı kabuklu bir sistemde N sayıdaki elektron, $N/2$ sayıdaki molekül orbitalinde bulunmaktadır. Eğer (2.7) eşitliği ile verilen enerji ifadesi, molekül orbitalleri içeren toplam cinsinden ifade edilmek istenirse aşağıdaki ifade ile karşılaşılr (McQuarrie, 2008):

$$E = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_i + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j>i}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.11)$$

Bu ifadede orbital sayısı yarıya indirildiğinde, elektron sayısının iki kat fazla olmasından dolayı, etkileşimlerden kaynaklı terimler değiş-tokuş terimi dışında iki katına çıkmıştır. Değiş-tokuş teriminin iki katına çıkmamasının nedeni sistemdeki elektronların aynı spin durumlu elektronlar ile yerdeğiştirebilecek olmasıdır. Minimum enerjili uzaysal orbital $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ 'ye karşılık gelen denklem

$$\hat{F}(\mathbf{r}_i) \phi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.12)$$

şeklinde (McQuarrie, 2008; Levine, 2000). Burada ε_i i . molekül orbitalin enerjisidir. F ise, Fock işlemcisidir ve aşağıdaki gibi tanımlıdır (McQuarrie, 2008):

$$\hat{F}(\mathbf{r}_i) = \hat{h}_i + \sum_{j=1}^{N/2} [2\hat{J}_j(\mathbf{r}_i) - \hat{K}_j(\mathbf{r}_i)] \quad (2.13)$$

Burada $\hat{h}_i$, (2.4) eşitliği ile verilen bir-elektron işlemcisidir (McQuarrie, 2008). $J_j(\mathbf{r}_i)$; Coulomb işlemcisi, $K_j(\mathbf{r}_i)$; değiş tokuş işlemcisi olup sırasıyla aşağıdaki gibi tanımlıdır (McQuarrie, 2008):

$$\hat{J}_j(\mathbf{r}_i)\phi_i(\mathbf{r}_i) = \phi_i(\mathbf{r}_i) \int d\mathbf{r}_j \phi_j(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_j(\mathbf{r}_j) \quad (2.14)$$

$$\hat{K}_j(\mathbf{r}_i)\phi_i(\mathbf{r}_i) = \phi_j(\mathbf{r}_i) \int d\mathbf{r}_j \phi_j(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_i(\mathbf{r}_j) \quad (2.15)$$

Eşitlik (2.13) ile verilen Fock işlemcisinin hem diferansiyel hem de integral terimleri içermesinden dolayı integrodiferansiyel denklem olarak da isimlendirilir ve sistemdeki her bir elektron için böyle bir denklem yazılabilir. HF yöntemi ile atomik hesaplamalar yapılabilmektedir. Ancak moleküler hesaplamalarda çok sayıda diferansiyel denklem ile karşılaşıldığından bu yöntem pratik bir yöntem değildir.

C. C. J. Roothan ve G. G. Hall, HF yöntemindeki moleküler orbitalleri, atomik orbitallerin çizgisel toplamı şeklinde ifade etmiştir (Atkins vd, 2009; McQuarrie, 2008).

$$\phi_i = \sum_s c_{si} \chi_s \quad (2.16)$$

Burada ϕ_i ; i . molekül orbitali, c_{si} çizgisel toplam katsayısı ve χ_s atomik orbitalleri temsil eden baz fonksiyonlarıdır. Baz fonksiyonu grupları, bir baz seti olarak isimlendirilir. Baz setlerinin büyütülmesi molekül orbitaller için daha doğru temsiller oluşturulmasına neden olur (McQuarrie, 2008). LCAO yaklaşımı HF denkleminde uygulandığında ve oluşan denklem soldan χ_r^* ile çarpılıp integre edildiğinde

$$\sum_s c_{si} F_{rs} = \epsilon_i \sum_s c_{si} S_{rs} \quad (2.17)$$

ifadesi elde edilir. Burada, Fock ve örtme matrisinin elemanları aşağıdaki gibidir (McQuarrie, 2008):

$$F_{rs} = \int d\mathbf{r} \chi_r^*(\mathbf{r}) \hat{F}(\mathbf{r}) \chi_s(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

$$S_{rs} = \int d\mathbf{r} \chi_r^*(\mathbf{r}) \chi_s(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

Örtme integrali iki atomik orbitalin örtüşmesi için bir ölçüt olup, -1 ile +1 aralığında değerler alır. Fock matrisi, Fock işlemcisinden dolayı molekül orbitalleri

İçermektedir. Bu moleköl orbitallerde atomik orbitallerin çizgisel toplamı (t ve u üzerinden toplamlar) olarak ifade edildiğinde (2.12) eşitliği ile verilen Fock matrisi

$$F_{rs} = h_{rs} + \sum_{t=1}^s \sum_{u=1}^s \sum_{j=1}^{N/2} c_{tj}^* c_{uj} [2(rs|tu) - (ru|ts)] \quad (2.20)$$

şeklinde olacaktır (Thijssen, 1999). Burada $F_{rs} = F_{rs}(\mathbf{r})$ 'dir ve her bir elektronun koordinatına bağlı olarak yazılabilir. Ayrıca (2.20) eşitliğinde

$$h_{rs}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \chi_r^*(\mathbf{r}') \hat{h}(\mathbf{r}') \chi_s(\mathbf{r}') \quad (2.21)$$

$$(rs|tu) = \iint d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \chi_r^*(\mathbf{r}_i) \chi_s(\mathbf{r}_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_t^*(\mathbf{r}_j) \chi_u(\mathbf{r}_j) \quad (2.22)$$

$$(ru|ts) = \iint d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \chi_r^*(\mathbf{r}_i) \chi_s(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_t^*(\mathbf{r}_j) \chi_u(\mathbf{r}_i) \quad (2.23)$$

şeklinde. Eşitlik (2.20), (2.22) ve (2.23) ile verilen ifadelerdeki $(|)$ gösterimi integralin her iki elektronun koordinatına bağlı olduğunu göstermektedir. Fock matrisi ifadesindeki

$$P_{tu} = 2 \sum_j c_{tj}^* c_{uj} \quad (2.24)$$

tanımı yoğunluk matrisi olarak isimlendirilir (Thijssen, 1999). HF denklemlerine LCAO yaklaşımının uygulanmasıyla, (2.12) eşitliğinde yer alan tüm moleköl orbitalleri atomik orbitallere indirgenmiş olur. HF denklemlerine bu yaklaşımın yapılması ile elde edilen denkleme Hartree-Fock-Roothaan (HFR) denklemi adı verilir ve aşağıdaki ifade ile verilir (Levine, 2000):

$$\sum_s c_{si} [F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}] = 0 \quad (2.25)$$

Ayrıca HFR denklemi

$$\mathbf{FC} = \varepsilon \mathbf{SC} \quad (2.26)$$

şeklinde ifade edilebilir (Levine, 2000; Szabo ve Ostlund, 1996). Burada F ve S , (2.16) eşitliğindeki toplamın üst sınırı K olmak üzere, $K \times K$ boyutlu matris ve C ise $K \times 1$ boyutlu bir sütun vektörüdür. $K \times K$ 'lık seküler determinant K orbitalinin, ε enerji değerlerini ve K atomik orbitalleri ile ilişkili C özvektörlerini verir (McQuarrie, 2008).

HFR denklemi, iteratif (yinelemeli) bir yöntem olan Hartree-Fock'un öz uyumlu alan (HF-SCF) yöntemi ile çözülebilmektedir. Bu yöntem, adım adım takip edilmesi

gereken birtakım işlemlerden oluşmaktadır. Detaylı bilgileri kaynak (Levine, 2000)'de ve (Szabo ve Ostlund, 1996)'da verilen bu işlemler sırasıyla aşağıdaki gibidir:

- 1) Bir molekül belirlenir ve baz seti seçilir. Bu işlem, molekülde bulunan çekirdeklerin koordinatları $\{\mathbf{R}_A\}$, atom numaraları $\{Z_A\}$, N elektron sayısı ile baz seti ve onu oluşturan baz fonksiyonu $\{\chi_\mu\}$ bilgilerini içerir.
- 2) Seçilen baz setleri kullanılarak $h_{rs}(\mathbf{r})$, $(rs|tu)$ ve $(ru|ts)$ bir- ve iki-elektronlu integraller hesaplanarak (2.20) eşitliği ile verilen Fock matrisi oluşturulur.
- 3) Hesaplanan bu ifade HFR denklemlerinde yerine yazılır. Bu denklemin çözümü ile ε_i enerjileri ve yeni baz setleri elde edilir. Böylece yeni c_{si} çizgisel toplam katsayıları belirlenir.
- 4) Yeni bulunan baz setleri ve enerji özdeğerleri bir önceki değerler ile kıyaslanır. Eğer her biri, ihmal edilebilir büyüklükte birbirine yakın ise hesaplamalar yakınsar ve yakınsayan SCF dalga fonksiyonu moleküler özelliklerin hesaplanmasında kullanılır. Eğer hesaplamalar yakınsamıyorsa üçüncü adımda elde edilen yeni baz setleri kullanılarak, ikinci adımdan işlemlere devam edilir.

Yukarıda özetlenen SCF işlemleri, dördüncü adımda bahsedilen değerlerde bir yakınsama olana kadar tekrarlanır. Bu yöntem ile sistemin kararlı enerji değerleri ile sistemi en iyi temsil eden dalga fonksiyonu elde edilmiş olur.

2.2 Baz Fonksiyonları

Çok elektronlu sistemlerin kuantum mekaniksel özelliklerinin belirlenmesi için yapılan hesaplamaların doğruluğu uygun baz seti seçimine bağlıdır. HFR denklemlerinin çözümünde, HF-SCF yönteminde baz seti seçimi ve bunun için yakınsayan sonuçlara ulaşma çabası, bu tür hesaplamalarda doğru baz setlerinin seçiminin ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Bu nedenle baz setlerini oluşturan baz fonksiyonlarının ve bunlarla yapılan hesaplama sonuçlarının, sistemin yapısını ve fiziksel özelliklerini en iyi şekilde temsil etmesi gerekmektedir. Ayrıca bu baz setleri kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen ifadeler için oluşturulan bilgisayar programlarının verimliliği de kullanılan baz fonksiyonu ile yakından ilişkilidir.

Moleküler bir sistemin kuantum mekaniksel bazı özelliklerinin belirlenmesinde HFR denklemlerinin çözümünde kullanılan SCF yönteminde baz setinin belirlenmesinde iki temel düşünce vardır (Szabo ve Ostlund, 1996): Bunlardan birincisi; baz setini temsil eden fonksiyonun, molekül orbitalin doğru temsili için (2.16) ifadesine göre mümkün olan en az terimi gerektirecek en verimli ve doğru fonksiyon olmasıdır. Sınır koşullarını sağlaması (örneğin çekirdekte) (Kato, 1957) ve sonsuzda üstel olarak azalan özellikte olması bir fonksiyonun sahip olması gereken matematiksel özelliklerdir (Bouferguene ve Fares, 1994b). İkinci düşünce ise iki-elektron integrallerinin hesaplanma hızıdır (Szabo ve Ostlund, 1996).

Atomik orbitaller olarak da isimlendirilen baz fonksiyonlarının radyal kısımları birbirinden farklı iken açısal kısımlar küresel harmoniklerdir. Baz fonksiyonları, radyal kısımlar $R_n(r)$ ve açılara bağlı kısımlar $Y_l^m(\theta, \varphi)$ olmak üzere, genel olarak $f_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_n(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$ şeklinde ifade edilebilmektedirler. Üstel azalan özellikte olan orbitaller sınıfında yer alan ve literatürde sıklıkla karşılaşılan baz fonksiyonları; Gaussian tip orbital, Bessel tip orbital ve Slater tip orbital'dir.

2.2.1 Gaussian tip orbitaller

Küresel koordinatlarda, (n, l, m) kuantum durumunu temsil eden Gaussian tip orbitaller aşağıdaki gibidir:

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = N e^{-\alpha r^2} r^{2n} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.27)$$

Burada N , normalizasyon katsayısıdır. α ise perdeleme sabitidir. Gaussian tip orbitaller iki-elektron integrallerinin hesaplanmasında kolaylık sağlamaktadırlar (Szabo ve Ostlund, 1996). Fakat çekirdeğe çok yakın ve uzak olan bölgelerde elektron yoğunluğunu temsil etmede eksiktirler (Bouferguene ve Fares, 1994b).

2.2.2 Bessel tip orbitaller

Küresel koordinatlarda Bessel tip orbitaller

$$B_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{r}) = \left[2^{n+l} (n+l)! \right]^{-1} S_l^m(\alpha \mathbf{r}) \hat{k}_{n-1/2}(\alpha r) \quad (2.28)$$

ifadesi ile verilmiştir (Filter ve Steinborn, 1978). Burada $S_l^m(\mathbf{r})$ düzenli katı küresel harmoniklerdir ve

$$S_l^m(\mathbf{r}) = r^l Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.29)$$

şeklinde tanımlıdır (Weniger vd, 1986). Burada $Y_l^m(\theta, \varphi)$ küresel harmonikleri göstermektedir. Eşitlik (2.28) ile verilen BTO ifadesindeki $\hat{k}_{n-1/2}(\alpha r)$ indirgenmiş Bessel fonksiyonudur ve

$$\hat{k}_\nu(z) = (2/\pi)^{1/2} z^\nu K_\nu(z) \quad (2.30)$$

bağıntısı ile verilir (Shavitt, 1963; Steinborn ve Filter, 1975). Burada $K_\nu(z)$ ise modifiye Bessel fonksiyonudur (Magnus vd, 1966).

Moleküler integral hesaplamalarında Bessel tip orbitaller diğer ETO'lar içinde en basit Fourier dönüşümüne sahiptir (Grotendorst ve Steinborn, 1988). Bu da moleküler integraller için yapılan analitik hesaplamalarda kolaylık sağlamaktadır.

2.2.3 Slater tip orbitaller

STO'lar, hidrojen ve hidrojene benzer sistemler için Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilen dalga fonksiyonlarından ve deneysel sonuçlardan yola çıkılarak öne sürülmüştür. Bu tip orbitaller çekirdeğe yakın ve uzak olunan durumlarda deneysel sonuçlara uygun davranışlar sergilemektedirler (Slater, 1932). STO'lar sistemi temsil etmedeki başarısına rağmen, hem matematiksel hem de hesaplama açısından çok hantal çok merkezli integralleri oluşturduklarından kullanımları kısıtlanmaktadır (Bouferguene ve Fares, 1994b). Ancak son zamanlarda, karşılaşılan güçlüklerin büyük bir kısmı ortadan kaldırıldığı için STO'lara artan bir ilgi vardır (Barnett, 2000).

Küresel koordinatlarda Slater tip orbitaller

$$\chi_{n,l}^m(\alpha, r) = N_n(\alpha) r^{n-1} e^{-\alpha r} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.31)$$

şeklindedir (Slater, 1930; Slater, 1932). Burada $N_n(\alpha) = (2\alpha)^{n+1/2} / \sqrt{(2n)!}$ olup $Y_l^m(\theta, \varphi)$ küresel harmoniktir.

Slater tip orbitaller, Bessel tip orbitallerin çizgisel toplamı olarak ifade edilebilmektedir (Filter ve Steinborn, 1980).

$$\chi_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{r}) = \sum_{\rho=\rho_{\min}}^{n-l} \frac{(-1)^{n-l-\rho} (n-l)! 2^{l+\rho} (l+\rho)!}{(2\rho-n-l)! (2n-2l-2\rho)!!} B_{\rho,l}^m(\alpha, \mathbf{r}) \quad (2.32)$$

Burada toplamın alt değeri şu şekilde tanımlanmıştır:

$$\rho_{\min} = \begin{cases} (n-l)/2, & n-l \text{ çift ise} \\ (n-l+1)/2, & n-l \text{ tek ise} \end{cases} \quad (2.33)$$

Bessel tip orbitaller ise Slater tip orbitaller cinsinden

$$B_{n,l}^m(\alpha, \vec{r}) = \left[(2n+2l)!! \right]^{-1} \sum_{\rho=1}^n \frac{(2n-\rho-1)! 2^{\rho-n}}{(\rho-1)! (n-\rho)!} \chi_{\rho+l,l}^m(\alpha, \vec{r}) \quad (2.34)$$

şeklinde ifade edilmektedir (Filter ve Steinborn, 1980).

2.3 Küresel Harmonikler

Merkezi kuvvet alanında hareket eden bir parçacık için kurulan Schrödinger denklemi radyal ve açısal kısımlarına ayrıldığında, açısal kısmının çözümü küresel harmoniklerdir. Bunlar, açısal momentum (l) ve manyetik kuantum (m) sayıları ile ilişkili olmak üzere aşağıdaki gibi tanımlıdır (Weber ve Arfken, 2003):

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = P_l^m(\cos \theta) \Phi_m(\varphi), \quad m \geq 0 \quad (2.35)$$

Burada $P_l^m(\cos \theta)$ normalize bağlı Legendre polinomlarıdır ve Rodrigue's formülü kullanılarak Legendre polinomlarından elde edilirler. Legendre polinomları için Rodrigue's formülü (Boas, 1983; Weber ve Arfken, 2003)

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \quad (2.36)$$

ile verilmektedir. Normalize edilmemiş bağlı Legendre polinomları $\tilde{P}_l^m(x)$ ise m 'nin pozitif değerleri için aşağıdaki gibidir (Boas, 1983):

$$\begin{aligned} \tilde{P}_l^m(x) &= \frac{1}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2 - 1)^l \\ &= (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x) \end{aligned} \quad (2.37)$$

Bazı l ve m değerleri için bağlı Legendre polinomlarının değerleri Çizelge 2.1' deki gibidir (Weber ve Arfken, 2003):

Çizelge 2.1. Bağlı Legendre polinomları.

$P_1^1(x) = (1-x^2)^{1/2}$
$P_2^1(x) = 3x(1-x^2)^{1/2}$
$P_2^2(x) = 3(1-x^2)$
$P_3^1(x) = 3(5x^2-1)(1-x^2)^{1/2}/2$
$P_3^2(x) = 15x(1-x^2)$
$P_3^3(x) = 15(1-x^2)^{3/2}$

Bağlı Legendre polinomları binom katsayıları cinsinden de ifade edilebilmektedir. $x = \cos\theta$ ve $l \geq 0$ olmak üzere, bu polinomlar özel olarak $0^\circ < \theta < 45^\circ$ aralığında

$$P_l^\lambda(x) = \left[\frac{2l+1}{2} \frac{F_\lambda(2l)}{F_{l+\lambda}(2l)} \right]^{1/2} \sum_{k=0}^{l-k} (-1)^{l-k} F_k(l) F_{\lambda+k}(l) \left(\cos \frac{\theta}{2} \right)^{\lambda+2k} \left(\sin \frac{\theta}{2} \right)^{2l-\lambda-2k} \quad (2.38)$$

ve $45^\circ < \theta < 90^\circ$ aralığında

$$P_l^\lambda(x) = \frac{(1-x^2)^{\lambda/2}}{2^l} \left[\frac{2l+1}{2F_\lambda(l)F_\lambda(l+\lambda)} \right]^{1/2} \sum_k (-1)^k F_k(l+\lambda) F_{l-k}(2l-2k) F_{l-\lambda-2k}(l-k) x^{l-\lambda-2k} \quad (2.39)$$

şeklinde tanımlanmıştır (Guseinov vd, 1997). Burada $\lambda = |m|$ ve $0 \leq k \leq (1/2)$ $\left\{ l - \lambda - (1/2) \left[1 - (-1)^{l-\lambda} \right] \right\}$ 'dır. Ayrıca $F_m(n)$ binom katsayısı olup aşağıdaki gibi tanımlıdır (Weber ve Arfken, 2003).

$$F_m(n) = \frac{n!}{m!(n-m)!} \quad (2.40)$$

Normalize bağlı Legendre polinomları için bazı özel değerler de tanımlıdır (Guseinov vd, 1997):

$$P_l^\lambda(0) = \begin{cases} 0, & l - \lambda \text{ tek ise} \\ (-1)^{(l-\lambda)/2} \frac{1}{2^l} \left[\frac{2l+1}{2} F_{\frac{l-\lambda}{2}}(l-\lambda) F_{\frac{l+\lambda}{2}}(l+\lambda) \right]^{1/2}, & l - \lambda \text{ çift ise} \end{cases} \quad (2.41)$$

$$P_l^\lambda(\pm 1) = (\pm 1)^l \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \delta_{\lambda,0} \quad (2.42)$$

Burada $\delta_{n,m}$; Kronecker Delta fonksiyonudur (Weber ve Arfken, 2003). Ayrıca bu polinomlar için simetri ve normalizasyon özellikleri sırasıyla

$$P_l^\lambda(x) = (-1)^{l-\lambda} P_l^\lambda(-x) \quad (2.43)$$

$$\frac{2}{2l+1} \sum_{\lambda=0}^l \frac{2}{1+\delta_{\lambda,0}} [P_l^\lambda(x)]^2 = 1 \quad (2.44)$$

ifadeleri ile verilir (Guseinov vd, 1997). Manyetik kuantum sayısını temsil eden m 'nin sıfırdan küçük olduğu durumlarda normalize bağlı Legendre polinomları ve küresel harmonikler için

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x) \quad (2.45)$$

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^m [Y_l^{-m}(\theta, \varphi)]^* \quad (2.46)$$

tanımları mevcuttur (Weber ve Arfken, 2003).

Küresel harmoniklerin reel veya kompleks olmasını belirleyen (2.35) eşitliğindeki $\Phi_m(\varphi)$ fonksiyonudur. Bu fonksiyon, kompleks küresel harmonikler için

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (2.47)$$

ve reel küresel harmonikler için

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{(1+\delta_{m,0})\pi}} \begin{cases} \cos m\varphi, & m \geq 0 \\ \sin |m|\varphi, & m < 0 \end{cases} \quad (2.48)$$

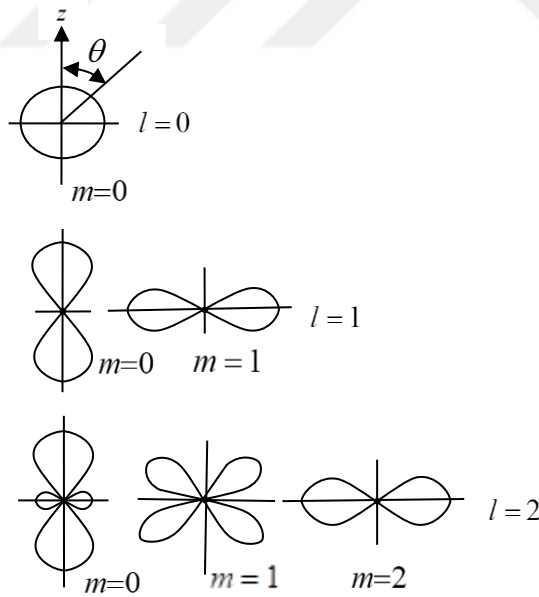
şeklinde tanımlıdır. $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ ile verilen ifade katı açı olmak üzere, küresel harmonikler için diklik bağıntısı aşağıdaki gibidir (Weber ve Arfken, 2003):

$$\int_{\Omega} [Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \varphi)]^* Y_{l_2}^{m_2}(\theta, \varphi) d\Omega = \delta_{l_1, l_2} \delta_{m_1, m_2} \quad (2.49)$$

Kuantum mekaniğinde açısal momentum kuantum sayısı l ve manyetik kuantum sayısı m 'nin bazı değerlerine karşılık gelen spektroskopik durum ve küresel harmonik ifadeleri Çizelge 2.2'de, grafiksel gösterimleri ise Şekil 2.1'de verilmiştir (Bransden ve Joachain, 2000). Atomik orbitallerin üç-boyutlu uzaydaki görünümünü elde etmek için Şekil 2.1'deki grafikler z-ekseni etrafında döndürülmelidir.

Çizelge 2.2. Küresel harmoniklerin belirli l ve m kuantum sayılarındaki ifadeleri.

Spektroskopik gösterim	$Y_l^m(\theta, \varphi)$
s	$Y_0^0(\theta, \varphi) = (4\pi)^{-1/2}$
p	$Y_1^0(\theta, \varphi) = (3/4\pi)^{1/2} \cos \theta$
	$Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp (3/8\pi)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
d	$Y_2^0(\theta, \varphi) = (5/16\pi)^{1/2} (3\cos^2 \theta - 1)$
	$Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp (15/8\pi)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$
	$Y_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) = (15/32\pi)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$



Şekil 2.1. $|Y_l^m(\theta, \varphi)|^2$ olasılık dağılımlarının kutupsal gösterimleri.

2.4 Gaunt Katsayıları

Moleküler integral hesaplamalarında küresel harmonikleri içeren integrallerle karşılaşmaktadır. Bu integral katı açısı (Ω) üzerinden tanımlı olup, bağlı Legendre polinomları ile ilgili kısmi Gaunt katsayıları olarak tanımlanmaktadır. Bu katsayılar, ilk defa 1929 yılında Gaunt tarafından

$$a(m_1, l_1, m_2, l_2, l) = \frac{(2l+1)(l-m_1-m_2)!}{2(l+m_1+m_2)!} \quad (2.50)$$

$$\int_0^\pi P_{l_1}^{m_1}(\cos\theta) P_{l_2}^{m_2}(\cos\theta) P_l^{m_1+m_2}(\cos\theta) \sin\theta d\theta$$

şeklinde tanımlanmıştır (Gaunt, 1929). $C^L(l_1 m_1, l_2 m_2)$ veya $\langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | LM \rangle$ şeklinde de temsil edilebilen Gaunt katsayıları binom katsayıları cinsinden ifade edilebilmektedir. $M = m_1 - m_2$ durumu için bu katsayılar aşağıdaki gibidir (Guseinov, 1995):

$$\begin{aligned} C^L(l_1 m_1, l_2 m_2) = & (-1)^{g-(l_1-m_1)+(|m_1|+|m_2|+|M|)/2} \frac{F_{g-l_1}(2g-l_1-l_2)F_L(g)}{(2g+1)F_{2L}(2g)} \\ & \left[\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)F_{l_1+m_1}(l_1+l_2+M)}{F_{l_1-m_1}(l_1+l_2-M)F_{l_1+l_2-M}(l_1+l_2+2L+M)} \right]^{1/2} \\ & \left[\frac{F_{l_1+l_2+M}(2L+l_1+l_2+M)}{F_{L-M}(2L)F_{L+M}(2L+2M)} \right]^{1/2} \\ & \sum_t (-1)^t \frac{F_t(l_1+m_1+t)F_{l_1-m_1-t}(l_1+l_2-L)}{F_{l_1+m_1}(l_1+l_2+M)} \\ & F_{l_1+l_2-L}(l_1+l_2+M)F_{L-M-t}(l_2-m_2+L-M-t) \end{aligned} \quad (2.51)$$

Burada; $g = (l_1 + l_2 + L)/2$ ve $\max(0, L - m_1 - l_2) \leq t \leq \min(l_1 - |m_1|, L - M, L - m_1 + l_2)$ 'dir.

Moleküler integral hesaplamalarında karşılaşılan açılara bağlı integrallerden bir diğeri azimutal açı φ 'ye bağlı integraldir:

$$A_{m_1 m_2}^m = \int_0^{2\pi} \Phi_{m_1}(\varphi) \Phi_{m_2}(\varphi) \Phi_m(\varphi) d\varphi \quad (2.52)$$

Bu integralin açık ifadesi, reel küresel harmonikler için

$$A_{m_1 m_2}^m = \frac{1}{\pi^{3/2} \sqrt{(1 + \delta_{m,0})(1 + \delta_{m_1,0})(1 + \delta_{m_2,0})}} \quad (2.53)$$

$$\int_0^{2\pi} \left\{ \begin{matrix} \cos m\varphi \\ \sin |m|\varphi \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \cos m_1\varphi \\ \sin |m_1|\varphi \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \cos m_2\varphi \\ \sin |m_2|\varphi \end{matrix} \right\} d\varphi$$

şeklinde tanımlıdır. Bu ifadede yer alan integraller ise aşağıda verilen tanımlar yardımıyla elde edilebilmektedir (Weber ve Arfken, 2003):

$$\int_0^{2\pi} \sin mx \sin nx dx = \begin{cases} \pi \delta_{m,n}, & m \neq 0 \\ 0, & m = 0 \end{cases}$$

$$\int_0^{2\pi} \cos mx \sin nx dx = \begin{cases} \pi \delta_{m,n}, & m \neq 0 \\ 2\pi, & m = n = 0 \end{cases} \quad (2.54)$$

$$\int_0^{2\pi} \sin mx \cos nx dx = 0$$

Gaunt katsayıları, üç küresel harmoniğin tüm katı açı üzerinden integrali ile ilişkili olarak aşağıdaki gibi verilmektedir (Weniger vd, 1986):

$$\langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle = \int_{\Omega} [Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \varphi)]^* Y_{l_2}^{m_2}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta, \varphi) d\Omega \quad (2.55)$$

Ayrıca bu katsayılar iki küresel harmoniğin çarpımını doğrusallaştırmaktadır ve bu doğrusallaştırma işlemi

$$[Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \varphi)]^* Y_{l_2}^{m_2}(\theta, \varphi) = \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} \langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_1 - m_2 \rangle Y_l^{m_1 - m_2}(\theta, \varphi) \quad (2.56)$$

şeklinde ifade edilmektedir (Weniger ve Steinborn, 1982). Burada çizgisel toplam katsayısı olan Gaunt katsayıları iki küresel harmoniğin çarpımının küresel harmoniklerin çizgisel toplamı şeklinde ifade edilmesini sağlamıştır. Eşitlik (2.56) ile verilen ifadedeki toplam sembolünün üzerinde yer alan (2); toplam değişkeni l 'nin ikişer arttığını ifade etmektedir. Toplamın alt ve üst sınırı ise aşağıdaki gibidir (Weniger vd, 1986):

$$l_{\max} = l_1 + l_2$$

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

Gaunt katsayıları, açısal momentumun kuantum teorisinde yaygın olarak kullanılan ve bir dönme grubunun indirgenebilir temsillerinin indirgenemez temsillere ayrıştırılmasında önemli bir rol oynayan Clebsch-Gordan katsayılarıyla yakından ilişkilidir (Xu, 1996). Clebsch-Gordan katsayıları

$$C_{m_1 m_2 M}^{l_1 l_2 L} = \delta_{M, m_1 + m_2} (-1)^{\frac{1}{2}(m_1 + |m_1| + m_2 + |m_2| + M + |M|)} \left[\frac{(2L+1)^2 F_{l_1+l_2-L}(l_1+l_2+L+1)}{(2l_1+1)(2l_2+1)F_{l_1-l_2+L}(l_1+l_2+L+1)} \right]^{1/2} \left[\frac{F_{L+M}(2L)}{F_{l_2-l_1+L}(l_1+l_2+L+1)F_{l_1+m_1}(2l_1)F_{l_2+m_2}(2l_2)} \right]^{1/2} \sum_t (-1)^t F_t(l_1+l_2-L)F_{l_1-m_1-t}(L-M)F_{l_2-m_2-t}(L+M) \quad (2.57)$$

şeklinde binom katsayıları cinsinden ifade edilmiştir (Guseinov, 1995). Burada toplam değişkeni için $\max[0, l_1 - m_1 - (L - M), l_2 + m_2 - (L + M)] \leq t \leq \min(l_1 - m_1, l_2 + m_2, l_1 + l_2 - L)$ şeklinde bir değişim aralığı tanımlıdır. Gaunt katsayıları Clebsch-Gordan katsayıları cinsinden

$$C^{L|M|}(l_1 m_1, l_2 m_2) = \frac{1}{2L+1} \sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)} C_{m_1-m_2 M}^{l_1 l_2 L} C_{000}^{l_1 l_2 L} \quad (2.58)$$

şeklinde iki Clebsch-Gordan katsayısının çarpımı olarak ifade edilebilmektedir (Guseinov ve Mamedov, 2005). Ayrıca, Gaunt katsayıları aşağıdaki simetri özelliklerini sağlar (Barnett, 2000):

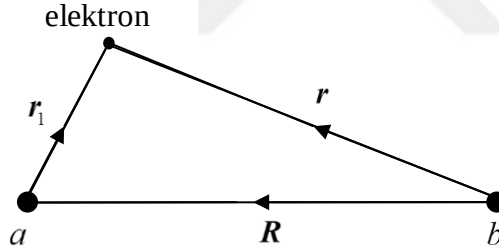
$$\begin{aligned} C^{LM}(l_1 m_1, l_2 m_2) &= C^{LM}(l_2 m_2, l_1 m_1) \\ &= C^{L-M}(l_1 - m_1, l_2 - m_2) \\ C^{LM}(l_1 - m_1, l_2 m_2) &= C^{L-M}(l_1 m_1, l_2 - m_2) \end{aligned} \quad (2.59)$$

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Moleküler İntegraller

Moleküller gibi çok elektronlu sistemlerin kuantum mekaniksel özelliklerini belirleyebilmek için çeşitli teoriler, yaklaşımlar ve yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan biri olan HFR yaklaşımı moleküler sisteme uygulandığında birtakım integraller ile karşılaşmaktadır. Bu integraller önce bir- ve iki-elektronlu integraller olarak, daha sonra elektronların bulunduğu atom orbitallerinin yerleştiği çekirdek merkezine göre sınıflandırılabilir. Moleküllerin elektronik yapı hesaplamalarında örtme, kinetik enerji, nükleer etkileşim, elektron itme, hibrit, elektrik ve manyetik çift kutup moment integralleri gibi çeşitli moleküler integraller ile karşılaşmaktadır.

Bir-elektron integralleri, moleküler sistemdeki bir elektrona ait etkileşimlerden kaynaklanan integrallerdir. Moleküler bir sistemde elektron-elektron etkileşimleri haricinde iki atom çekirdeği etkisi altındaki bir elektronun sembolik temsili Şekil 3.1'deki gibidir.



Şekil 3.1. Bir-elektron, iki-merkezli sistem.

Bir elektronlu integraller genel olarak;

$$O_{ab}(\mathbf{R}) = \int \chi_a^*(\mathbf{r}_1) \mathbf{O} \chi_b(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.1)$$

ifadesi ile verilir. Burada χ_a ve χ_b ; sırasıyla, a ve b atom çekirdeklerinde yerleşmiş belirli kuantum durumlarındaki atomik orbitallerdir ve $\mathbf{O}$, bir işlemciyi veya vektörel bir büyüklüğü temsil etmektedir. Burada $\mathbf{R}$, b merkezine göre a merkezinin konumunu temsil etmektedir ve aralarında $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_1$ ilişkisi bulunmaktadır (Prosser ve Blanchard, 1962). Eşitlik (3.1) ile verilen ifade, iki merkezli bir integrali temsil etmektedir ve $a = b$ durumunda tek merkezli integrale dönüşmektedir.

Eşitlik (3.1) göz önüne alındığında, $O=1$ durumu iki-merkezli örtme, $O = -\nabla^2/2$ durumu kinetik enerji integraline karşılık gelmektedir ve sırasıyla

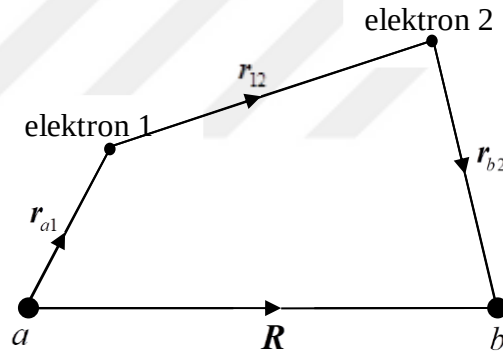
$$S_{ab} = \int \chi_a^*(\mathbf{r}_1) \chi_b(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.2)$$

$$T_{ab} = -\frac{1}{2} \int \chi_a^*(\mathbf{r}_1) \nabla^2 \chi_b(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.3)$$

ifadeleri ile verilirler. Eşitlik (3.1)'in dönüştüğü bir başka integral nükleer çekim integralidir. Bu integral elektron ile çekirdek arasındaki Coulomb etkileşiminden kaynaklanmaktadır ve aşağıdaki gibi tanımlıdır:

$$A_{ab} = \int \chi_a^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_c|} \chi_b(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.4)$$

İki-elektronlu integraller, moleküler sistemdeki bir elektronun diğer elektronlarla etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Birbirleri ile etkileşim içinde olan iki elektrondan oluşan bir sistem sembolik olarak aşağıdaki gibi temsil edilebilir:



Şekil 3.2. İki elektron, iki-merkezli bir sistem.

Elektronlar arasındaki etkileşimi içeren integrallerin kaynağı Hamiltonian ifadesindeki $1/r_{12}$ terimidir. En genel şekliyle iki elektron integralleri

$$(\chi_a \chi_b | \chi_c \chi_d) = \iint \chi_a^*(\mathbf{r}_1) \chi_b(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_c(\mathbf{r}_2) \chi_d^*(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.5)$$

ifadesi ile verilir. Bu integraller yük yoğunluğu olarak isimlendirilen $\chi_a^*(\mathbf{r}_1) \chi_b(\mathbf{r}_1)$ ve $\chi_c^*(\mathbf{r}_2) \chi_d(\mathbf{r}_2)$ atomik orbital çarpımlarına göre isimlendirilmektedir. İki-elektron integrallerinin iki-merkezli olması, yük yoğunluklarının iki-merkezli olduğu anlamına gelmektedir ve elektronlar iki atom çekirdeği etrafında yerleşmişlerdir. Coulomb integrali, yük yoğunluklarının tek- veya iki-merkezli olduğu itme integralidir. Eşitlik

(3.5), $a = b \neq c = d$ durumunda iki-merkezli ve $a = b = c = d$ durumunda tek-merkezli Coulomb integraline dönüşmektedir. İki-elektron integrallerinden bir diğeri değiş-tokuş integralidir. Bu integral, (3.5) eşitliği ile verilen ifadede $a = c \neq b = d$, $a \neq b = c \neq d$ ve $a \neq b \neq c \neq d$ durumlarını kapsamaktadır. Bu durumlar sırasıyla iki-, üç- ve dört-merkezli değiş-tokuş integrallerini temsil etmektedir. Hibrit integrali ise eşitlik (3.5)'in $a = b = c \neq d$ olduğu durumdur.

Bir- ve iki-elektron integrallerinin çözümü için çok sayıda yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler, moleküler integrallerin temsil edildiği veya hesaplama yapılmak istenen koordinat sistemine göre farklılık göstermektedir. Koordinat sistemi seçimi, hem integrallerin hem de integrallerin içerdiği baz fonksiyonlarının seçilen koordinat sisteminde ifade edilmesini gerektirir. Moleküler integral hesaplamalarında yaygın olarak çalışılan koordinat sistemlerinden biri olan küresel koordinat sistemi ile ilgili detaylı bilgiler EK 1'de verilmiştir.

3.2 Fourier Dönüşüm Yöntemi

Moleküler integral hesaplamalarında, özellikle STO'lar kullanılmak istendiğinde, matematiksel olarak güçlüklerle karşılaşmaktadır. Bu güçlükler, küresel koordinatlarda çok katlı integrallerin çözümünde STO'ların kullanımından kaynaklanmaktadır. Fourier dönüşüm yöntemi, moleküler integral hesaplamalarında karşılaşılan çok katlı integrallerin çözümünde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem $2n$ katlı integralleri n katlı integrallere dönüştürdüğü için hesaplamalarda matematiksel olarak sadelik ve basitlik sağlamaktadır.

Konum uzayında tanımlı $f(\mathbf{r})$ fonksiyonunun Fourier dönüşümü (Judd, 1975)

$$\bar{f}(\mathbf{p}) = (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.6)$$

şeklinde, momentum uzayında tanımlı $\bar{f}(\mathbf{p})$ fonksiyonudur. $f(\mathbf{r})$ ve $\bar{f}(\mathbf{p})$ fonksiyonları arasındaki ters Fourier dönüşümü ile verilen ilişki ise aşağıdaki gibidir (Judd, 1975):

$$f(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} \int e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}} \bar{f}(\mathbf{p}) d\mathbf{p} \quad (3.7)$$

Fourier dönüşümü, eğer bir $f(\mathbf{r})$ fonksiyonu her sonlu aralıkta Dirichlet koşullarını sağlıyorsa ve eğer $\int f(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ ifadesi sonlu ise eşitlik (3.6) ve (3.7) ile verilen tanımların doğru olduğunu ifade eder (Boas, 1983). Bu da Fourier dönüşümünün yalnızca tam olarak integre edilebilen fonksiyonlar için tanımlı olduğu anlamına gelmektedir (Weniger vd, 1986).

Şekil 3.1’de temsili olarak verilen sistem göz önüne alındığında (3.1) eşitliği ile verilen bir-elektron integrali

$$O_{ab}(\mathbf{R}) = \int \chi_a^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) O\chi_b(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.8)$$

şeklinde, $\chi_a^*(\mathbf{r}_1)$ fonksiyonu ile $O\chi_b(\mathbf{r})$ fonksiyonunun konvulusını (dürülmesi veya katlanması) olarak ifade edilebilir (Prosser ve Blanchard, 1962). Burada kullanılacak olan teorem şudur: iki fonksiyonun dürülmesinin veya katlanmasının Fourier dönüşümü, aynı iki fonksiyonun Fourier dönüşümünün çarpımıdır. Böylece $O_{ab}(\mathbf{R})$ ’nin Fourier dönüşümü

$$\bar{O}_{ab}(\mathbf{k}) = \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} O_{ab}(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \quad (3.9)$$

şeklinde ifade edilir (Prosser ve Blanchard, 1962). Burada

$$\bar{O}_{ab}(\mathbf{k}) = \bar{\chi}_a^*(\mathbf{k}) \bar{F}(\mathbf{k}) \quad (3.10)$$

olup, momentum uzayında tanımlı $\bar{\chi}_a(\mathbf{k})$; $\chi_a(\mathbf{r})$ fonksiyonunun (3.6) eşitliği ile verilen Fourier dönüşümüdür ve aşağıdaki gibidir:

$$\bar{\chi}_a(\mathbf{k}) = \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \chi_a(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.11)$$

Eşitlik (3.10)’da yer alan $\bar{F}(\mathbf{k})$ ise $F(\mathbf{r}) = O\chi_b(\mathbf{r})$ fonksiyonunun aşağıdaki eşitlik ile verilen Fourier dönüşümüdür:

$$\bar{F}(\mathbf{k}) = \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} O\chi_b(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.12)$$

Tüm bu tanımlar ve dönüşümler altında (3.8) eşitliği ile verilen integralin ters Fourier dönüşümü ifadesi aşağıdaki gibi verilmektedir (Prosser ve Blanchard, 1962; Geller, 1963a):

$$O_{ab}(\mathbf{R}) = \int e^{-i\mathbf{R} \cdot \mathbf{k}} \bar{\chi}_a(\mathbf{k}) \bar{F}(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (3.13)$$

Şekil 3.2'deki gibi a ve b çekirdekleri ve iki elektrondan oluşan bir sistem için (3.5) eşitliği ile verilen integral $f(\mathbf{r}_{a1}) = \chi_a^*(\mathbf{r}_1)\chi_b(\mathbf{r}_1)$, $g(\mathbf{r}_{b2}) = \chi_c^*(\mathbf{r}_2)\chi_d(\mathbf{r}_2)$ ve $h(\mathbf{r}_{12}) = 1/r_{12}$ olmak üzere

$$I(\mathbf{R}) = \int \int f(\mathbf{r}_{a1}) g(\mathbf{r}_{b2}) h(\mathbf{r}_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.14)$$

şeklinde ifade edilebilir. Eşitlik (3.14) ile yeniden tanımlanan iki-elektron integrali için ters Fourier dönüşümü ise aşağıdaki gibidir (Geller, 1963b; Geller ve Griffith, 1964; Weniger ve Steinborn, 1983a):

$$I(\mathbf{R}) = (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}} \bar{f}(\mathbf{p}) \bar{g}(\mathbf{p}) \bar{h}(\mathbf{p}) d\mathbf{p} \quad (3.15)$$

Burada $f(\mathbf{r})$ ve $\bar{f}(\mathbf{p})$ fonksiyonları arasındaki ilişki (3.6) ve (3.7) eşitlikleri ile verilir. Görüldüğü gibi, Fourier dönüşüm yöntemi yardımı ile eşitlik (3.14)'te verilen koordinat uzayında tanımlı altı-katlı integral, momentum uzayında tanımlı üç-katlı integrale dönüştürülmüştür. R 'nin sıfıra gittiği limit durumuna (a ve b nin birleştiği duruma) karşılık gelen durumda bir-merkezli integral ve onun ters Fourier dönüşümü ise aşağıda verilmiştir (Geller, 1963b; Geller ve Griffith, 1964):

$$J = \int \int f(\mathbf{r}_1) g(\mathbf{r}_2) h(\mathbf{r}_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.16)$$

$$J = (2\pi)^{-3/2} \int \bar{f}(\mathbf{p}) \bar{g}(\mathbf{p}) \bar{h}(\mathbf{p}) d\mathbf{p} \quad (3.17)$$

3.3 Konum Uzayında Moleküler İntegraller

HFR yönteminde karşılaşılan moleküler integrallerin analitik olarak hesaplanması, çalışılan koordinat sistemi ve seçilen baz fonksiyonu ile yakından ilişkilidir. Öyle ki, moleküler sistemdeki atom çekirdeklerinin ve elektronların ortalama potansiyel alanında hareket eden bir elektronu temsil eden baz fonksiyonu moleküler integralin değerlendirilmesinde, çalışılacak koordinat sistemini ve kullanılacak yöntemi belirlemede önemli bir yere sahiptir. Konum uzayında GTO'lar kullanılarak yapılan hesaplamalarda eliptik koordinatlarda çalışmak oldukça pratik ve ekonomiktir. BTO'lar kullanılarak yapılan hesaplamalarda ise konum uzayında küresel koordinatlarda yapılan çalışmalarla karşılaşılmaktadır. Yine bu uzayda küresel koordinatlarda STO'lar kullanılarak moleküler integral hesaplamaları yapılmıştır. STO'ların analitik yapıları basit ve kullanışlı olmasına rağmen, küresel koordinatlarda

özellikle iki-elektron integrallerinde, çalışılan koordinat sisteminin matematiksel olarak GTO'lardaki gibi kolaylıklar sağlamaması, STO'ları kullanışsız kılmaktadır. Ancak, küresel koordinatlarda STO'lar kullanılarak hesaplamalar yapmak mümkündür. Taşıma yöntemi kullanılarak bir- ve iki-elektron integralleri hesaplanabilmektedir. Taşıma formüllerinin kullanımından kaynaklanan bir yakınsama problemi olsa da, bilgisayarlar ve onlar için hazırlanmış olan programlar ile matematik alanında var olan yakınsatma yöntemlerinin bu alanda ustaca kullanılmaya başlanması, araştırmacılara herhangi bir taşıma yönteminin kullanılması imkanı sağlamıştır.

Küresel koordinatlardaki STO'lar kullanılarak moleküler integrallerin hesaplanmasında kullanılan taşıma yöntemleri genel olarak, farklı atom çekirdeğinde yerleşmiş elektronları temsil eden STO'lardan birinin diğeri cinsinden ifade edilmesi temeline dayanmaktadır. Bu işlem matematiksel olarak taşıma işlemine karşılık gelmektedir. Yani bir çekirdekte yerleşmiş STO, başka bir çekirdekte yerleşmiş olan STO'nun koordinat bileşenleri cinsinden ifade edilir.

a ve b çekirdeklerinde yerleşmiş, STO'lar için iki-merkezli örtme integrali (3.2) eşitliği ile verilmiştir. Bu tanım alternatif bir gösterimle aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \int \chi_a^*(\mathbf{r}) \chi_b(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.18)$$

Burada χ_a ve χ_b sırasıyla; (n_a, l_a, m_a) ve (n_b, l_b, m_b) kuantum durumlarında bulunan, c_a ve c_b perdeleme sabitli STO'lardır.

Taşıma formüllerinin kullanılması yöntemine göre b çekirdeğinde yerleşmiş, (2.31) eşitliği ile verilen (n_b, l_b, m_b) kuantum durumlu ve c_b perdeleme sabitli STO, bir katı küresel harmonik ile bir artık küresel harmoniğin çarpımı şeklinde aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\chi_b = N_b \left\{ r_b^{l_b} Y_{l_b}^m(\theta_b, \phi) \right\} \left\{ r_b^{n_b-l_b-1} e^{-c_b r_b} \right\} \quad (3.19)$$

Daha sonra yukarıdaki b çekirdeğine yerleşmiş STO a çekirdeğine yerleşmiş STO'nun koordinatları cinsinden ifade edilir. Kısaca b 'den a 'ya bir taşıma işlemi yapılır. Bu taşıma işlemi, öncelikle katı küresel harmonik için yapılır ve aşağıdaki gibi sonlu seri toplam ifadesini içeren bir açılandır (Magnasco vd, 1999; Magnasco ve Rapallo, 2000):

$$r_b^{l_b} Y_{l_b}^m(\theta_b, \phi) = (-1)^m \sum_{\mu=|m|}^{l_b} \frac{(-1)^\mu}{a_\mu^{|m|}} F_{\mu+|m|}(l_b + |m|) R^{l_b-\mu} r^\mu Y_\mu^m(\theta, \phi) \quad (3.20)$$

Burada

$$a_\mu^{|m|} = \sqrt{\frac{(2l_b+1)(l_b-|m|)!}{2(l_b+|m|)!}}$$

şeklinde tanımlanan bir katsayıdır. Artık küresel harmonik için ise bir-merkezli açılım olarak da isimlendirilen kuvvet açılımı yapılır (Magnasco vd, 1999; Magnasco ve Rapallo, 2000):

$$r_b^q e^{-c_b r_b} = \sqrt{2\pi} \sum_{k=0}^{\infty} R_k(q, c_b r_>, \cos \theta) r_<^k r_>^{q-k} e^{-c_b r_>} \quad (3.21)$$

Burada q pozitif bir tamsayı, $r_< = \min(r, R)$, $r_> = \max(r, R)$ ve $R_k(q, c_b r_>, \cos \theta)$ açılım katsayısıdır (Magnasco vd, 1999; Magnasco ve Rapallo, 2000):

$$R_k(q, c_b r_>, \cos \theta) = \sum_{j=0}^k c_b^j \left\{ \frac{1}{k!} \sum_v (-1)^v v! F_v(q) F_j(j+v) \sum_{\varepsilon}^{(2)} \frac{\beta_{\varepsilon}^{k,j+v}}{a_{\varepsilon}^0} Y_{\varepsilon}^0(\theta, \phi) \right\} r_>^j \quad (3.22)$$

Bu ifadedeki seri toplamaların sınır değerleri $\max(0; 1-j-\delta_{k,0}) \leq v \leq \min(k-j, q)$ ve $k-j-v-p(j, v) + 2\delta_{k-j-v-p(j, v), -1} \leq \varepsilon \leq k$ şeklinde tanımlanmıştır (Magnasco vd, 1999). Buradaki p parite olarak verilmiştir ve $p(n, m) = [1 - (-1)^{n+m}] / 2$ şeklindedir. Ayrıca (3.10) ifadesindeki katsayılardan biri olan

$$\beta_{\varepsilon}^{k,j} = 2(a_{\varepsilon}^0)^2 \sum_{\lambda}^{(2)} T_k^{\lambda,j} \sum_{\eta} \frac{\omega_{\eta}^{\varepsilon,0}}{\lambda + \varepsilon - 2\eta + 1} \quad (3.23)$$

şeklindedir (Magnasco vd, 1999; Magnasco ve Rapallo, 2000). Bu katsayıdaki seri toplam ifadelerinin sınırları $\max[2j-k, p(k, 0)] \leq \lambda \leq k$ ve $0 \leq \eta \leq E(\varepsilon/2)$ 'dir. Burada $E(\varepsilon/2)$, $\varepsilon/2$ 'nin tam kısmıdır. Bu ifadede yer alan katsayılar ise binom katsayıları cinsinden aşağıdaki gibi tanımlıdır (Magnasco vd, 1999; Magnasco ve Rapallo, 2000):

$$\omega_k^{l,m} = (-1)^k \frac{|m|!}{2^l} F_{|m|}(|m|+k) F_{|l-k|}(2l-2k) F_{|l-m|-2k}(l-k) \quad (3.24)$$

$$T_k^{\lambda,j} = (-1)^{(k-\lambda)/2} F_{k-\lambda}(k) \quad (3.25)$$

$$F_{k+\lambda-2j} (k+\lambda-j-1)(k-\lambda-1)!!(k+\lambda-2j-1)!!$$

Bir-elektron integrallerinden biri olan iki-merkezli örtme integrali (3.18) eşitliği ile verilen genel tanımda yer alan c_b perdeleme sabitli STO için (3.20) ve (3.21) eşitlikleri ile verilen açılım formüllerinin kullanılmasıyla ve karşılaşılan integralin küresel koordinatlarda hesaplanmasıyla aşağıdaki gibi bulunur (Magnasco vd, 1999):

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{m_a, m_b} \sqrt{2\pi} a_b^{|m|} N_a N_b R^{n_a+n_b+1} \sum_{k=\max(l_a-l_b, 0)}^{\infty} \sum_{\mu} \delta_{l_b, |m|}^{\mu} \sum_j (c_b R)^j \Lambda_{q, l_b, m}^{k, \mu, j} \Xi_{n_a, n_b, l_b}^{c_a, c_b} (k, \mu, j) \quad (3.26)$$

Burada $m = m_a = m_b$, $q = n_b - l_b - 1$ ve μ ve j 'yi içeren toplamalar için sınır değerleri $\max(0, k - \mu - q - l_a - 1) \leq j \leq k$ ve $\max(|m| + p(k + l_a, m), l_a - k, p(k, 0) - l_a) \leq \mu \leq \min(l_b, l_a + k)$ 'dür. Ayrıca

$$\delta_{l, |m|}^{\mu} = \frac{(-1)^{\mu}}{a_{\mu}^{|m|}} \binom{l + |m|}{\mu + |m|} \quad (3.27)$$

şeklinde. Yine aynı ifadede Λ ve Ξ sırasıyla açısal ve radyal katsayılarıdır. Açısal katsayı (Magnasco vd, 1999)

$$\Lambda_{q, l_a, m}^{k, \mu, j} = \frac{1}{k!} \sum_{\nu} (-1)^{\nu} \nu! \binom{q}{\nu} \binom{j + \nu}{j} \sum_{\varepsilon} {}^{(2)} \frac{\beta_{\varepsilon}^{k, \nu + j}}{a_{\varepsilon}^0} g \left(\begin{matrix} l_a & \mu & \varepsilon \\ -m & m & 0 \end{matrix} \right) \quad (3.28)$$

şeklinde tanımlı olup, buradaki sınır değerleri $\max(k - j - \nu - p(j, \nu) + 2\delta_{k-j-p(j, \nu), -1}, |l_a - \mu|, p(k, 0)) \leq \varepsilon \leq \min(k, l_a + \mu)$ ve $\max(0, k - \mu - j - l_a - 1) \leq \nu \leq \min(k - j, q)$ şeklindedir. Ayrıca bu ifadedeki “g”, (2.57) eşitliği ile verilen ve Clebsch-Gordan katsayıları cinsinden ifade edilebilen Gaunt katsayısıdır (Magnasco vd, 1999). Radyal katsayı ise EK 2’de detaylı tanımları verilmiş $A_n^{(0;1)}(\rho)$ ve $A_n^{(1;\infty)}(\rho)$ yardımcı fonksiyonları cinsinden aşağıdaki gibi tanımlıdır:

$$\Xi_{n_a, n_b, l_b}^{c_a, c_b} (k, \mu, j) = e^{-c_b R} A_{k+\mu+n_a+1}^{(0;1)} (c_a R) + A_{-k+\mu+j+n_a+l_b-l_b}^{(1;\infty)} [(c_a + c_b) R] \quad (3.29)$$

3.4 Momentum Uzayında Moleküler İntegraller

Küresel koordinatlarda STO’lar kullanılarak yapılan hesaplamalarda çok-merkezli integrallerin hesaplanmasında karşılaşılan matematiksel güçlükler, bu alanda yapılan

hesaplamalarda araştırmacıları farklı yöntemler kullanmaya ve çeşitli yaklaşımlar geliştirmeye zorlamıştır. Bu yöntemlerden biri olan ve detayları bölüm 3.2’de verilen Fourier dönüşüm yönteminin kullanılması ile, hesabı yapılacak integraldeki baz fonksiyonlarının ve işlemcilerin Fourier dönüşümleri alınır ve söz konusu integralin Fourier dönüşümü ifadesinde yerine yazılıp çözümü yapılarak bir analitik ifade elde edilmesi amaçlanır.

Genel tanımı eşitlik (3.2) ile verilen ve farklı iki atom çekirdeğinde yerleşmiş olan STO’ları içeren örtme integrali ve onun Fourier dönüşümü

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = \int \chi_{n_1 l_1}^{m_1 *}(\alpha, \mathbf{r}_1) \chi_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.30)$$

$$= (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}} U_{n_1 l_1}^{m_1 *}(\alpha, \mathbf{p}) U_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{p}) d\mathbf{p} \quad (3.31)$$

şeklinde ve $d\mathbf{p} = p^2 \sin \theta_p d\theta_p d\varphi_p dp$ ’dir (Szabo ve Ostlund, 1996). Burada $U_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{p})$, STO’ların Fourier dönüşümü (FT-STO)’dür ve

$$U_{n, l}^m(\alpha, \mathbf{p}) = (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}} \chi_{n, l}^m(\alpha, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.32)$$

denklemden elde edilir. Burada $e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}$ Rayleigh düzlem dalga açılımı olup aşağıdaki gibi tanımlıdır (Weniger vd, 1986):

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

Burada $j_l(pr)$, küresel Bessel fonksiyonudur ve Bessel fonksiyonları cinsinden

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

şeklinde ifade edilir. Bessel fonksiyonları ise aşağıdaki gibi tanımlıdır (Weber ve Arfken, 2003):

$$J_{n+1}(x) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s}{s!(s+n+1)!} \left(\frac{x}{2}\right)^{2s+n+1} \quad (3.35)$$

Eşitlik (3.33) ve (3.34) ve (3.35), eşitlik (3.32)’de yerine yazılır ve oluşan ifadede, küresel harmonikler için eşitlik (2.49) ile verilen diklik bağıntısı kullanılır. Bu durumda

$$U_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{p}) = \frac{(2\alpha)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}\sqrt{p}} (-i)^l Y_l^m(\mathbf{p}/p) \int e^{-\alpha r} r^{n+1/2} J_{l+1/2}(pr) dr \quad (3.36)$$

eşitliği elde edilir (Guseinov vd, 1996). Bu denklemdeki integral ifadesi ise

$$\int e^{-at} t^{\mu-1} J_\nu(bt) dt = \frac{(b/2)^\nu \Gamma(\mu+\nu)}{a^{\mu+\nu} \Gamma(\nu+1)} \left(\frac{a^2}{a^2+b^2} \right)^{\mu-1/2} {}_2F_1\left(\frac{\nu-\mu+1}{2}, \frac{\nu-\mu+2}{2}; \nu+1; -\frac{b^2}{a^2}\right) \quad (3.37)$$

şeklinde tanımlanmıştır (Watson, 1922). Burada Γ ile gösterilen gama fonksiyonudur ve tanımı aşağıdaki gibidir (Weber ve Arfken, 2003):

$$\Gamma(n) = (n-1)! \quad (3.38)$$

Eşitlik (3.37)'da ${}_2F_1(a, b; c; z)$ ile gösterilen ise hipergeometrik fonksiyon olup

$${}_2F_1(a, b; c; z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n (b)_n}{(c)_n} \frac{z^n}{n!} \quad (3.39)$$

ifadesi ile verilir (Magnus vd, 1966). Bu ifadedeki $(a)_n$ Pochhammer sembolüdür ve gama fonksiyonları cinsinden aşağıdaki gibi tanımlıdır:

$$(a)_n = a(a+1)(a+2)\dots(a+n-1) = \frac{\Gamma(a+n)}{\Gamma(a)} \quad (3.40)$$

Hipergeometrik fonksiyonlar ile Gegenbauer polinomları arasında

$$C_n^\alpha(x) = \frac{\Gamma(n+2\alpha)}{n! \Gamma(2\alpha)} {}_2F_1\left(-n, n+2\alpha; \alpha + \frac{1}{2}; \frac{1-x}{2}\right) \quad (3.41)$$

ilişkisi mevcuttur (Gradshteyn ve Ryzhik, 2007). Eşitlik (3.40)'da yer alan hipergeometrik fonksiyonun eşitlik (3.41) yardımı ile Gegenbauer polinomu cinsinden ifade edilmesi ve birtakım düzenlemeler yapılmasıyla aşağıdaki integral tanımı oluşturulmuş olur:

$$\int e^{-\alpha r} r^{n+1/2} J_l(pr) dr = \frac{l!(n-l)!}{\sqrt{\pi} (\sqrt{\alpha^2 + p^2})^{n+l+2}} (2p)^{\frac{2l+1}{2}} C_{n-l}^{l+1}\left(\alpha/\sqrt{\alpha^2 + p^2}\right) \quad (3.42)$$

Burada Gegenbauer polinomu için, $x = \alpha/\sqrt{\alpha^2 + p^2}$ olmak üzere

$$C_n^\alpha(x) = \sum_{s=0}^{E[n/2]} (-1)^s a_s(\alpha, n) (2x)^{n-2s} \quad (3.43)$$

tanımı mevcuttur (Gardshteyn ve Ryzhik, 2007). Burada $E[n/2] = n/2 - \left[\left(1 - (-1)^n\right)/4 \right]$ tür. $a_s(\alpha, n)$ Gegenbauer katsayılarıdır ve

$$a_s(\alpha, n) = F_{\alpha-1}(\alpha-1+n-s) F_s(n-s) \quad (3.44)$$

şeklinde tanımlıdır. $F_s(n)$ ise binom katsayısıdır. Eşitlik (3.42)'de verilen integral tanımının (3.36) eşitliğinde kullanılması ve katsayılar da birtakım düzenlemeler yapılmasıyla, STO'ların Fourier dönüşümü için aşağıdaki ifade elde edilir (Guseinov vd, 1996):

$$U_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{p}) = N_{n,l}(\alpha) (\alpha^2 + p^2)^{-(n+l+2)/2} C_{n-l}^{l+1} \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + p^2}} \right) S_l^m(-i\mathbf{p}) \quad (3.45)$$

Burada

$$S_l^m(-i\mathbf{p}) = (-i)^l p^l Y_l^m(\theta_p, \varphi_p) \quad (3.46)$$

eşitliği ile verilen katı küresel harmoniktir ve $N_{n,l}(\alpha)$ katsayısı aşağıdaki gibidir.

$$N_{n,l}(\alpha) = \frac{2^{n+l+1} \alpha^{n+1/2}}{F_l(n) \sqrt{\pi F_n(2n)}} \quad (3.47)$$

Farklı atom çekirdeğinde yerleşmiş STO'lar için örtme integrali (3.31) ile verilen ifadede, düzlem dalga açılımı için eşitlik (3.33)'ün ve FT-STO için eşitlik (3.45)'in kullanılmasıyla

$$\begin{aligned} S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) &= N_{n_1, l_1}(\alpha) N_{n_2, l_2}(\beta) (i)^{l_1} (-i)^{l_2} 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (-i)^l Y_l^{m*}(\theta_r, \varphi_r) \\ &\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l_1}^{m_1*}(\theta_p, \varphi_p) Y_{l_2}^{m_2}(\theta_p, \varphi_p) Y_l^m(\theta_p, \varphi_p) \sin \theta_p d\theta_p d\varphi_p \\ &\int_0^\infty \frac{j_l(pR) p^{l_1+l_2+2} C_{n_1-l_1}^{l_1+1} \left(\alpha/\sqrt{\alpha^2 + p^2} \right) C_{n_2-l_2}^{l_2+1} \left(\beta/\sqrt{\beta^2 + p^2} \right)}{(\alpha^2 + p^2)^{(n_1+l_1+2)/2} (\beta^2 + p^2)^{(n_2+l_2+2)/2}} dp \end{aligned} \quad (3.48)$$

şeklinde elde edilir. Üç küresel harmoniğin çarpımının tüm katı açısı üzerinden integrali Gaunt katsayıları ile ilişkilidir. Eşitlik (3.48)'de bu katsayılar ile ilgili düzenleme yapıldığında

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = 4\pi N_{n_1, l_1}(\alpha) N_{n_2, l_2}(\beta) (-1)^{l_2} i^{l_1 + l_2} \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)}(-i)^l \langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_2 - m_1 \rangle Y_l^{m_2 - m_1}(\theta_r, \varphi_r) \quad (3.49)$$

$$\int_0^\infty \frac{j_l(pR) p^{l_1 + l_2 + 2} C_{n_1 - l_1}^{l_1 + 1} \left(\alpha / \sqrt{\alpha^2 + p^2} \right) C_{n_2 - l_2}^{l_2 + 1} \left(\beta / \sqrt{\beta^2 + p^2} \right)}{(\alpha^2 + p^2)^{(n_1 + l_1 + 2)/2} (\beta^2 + p^2)^{(n_2 + l_2 + 2)/2}} dp$$

ifadesi oluşmuş olur.

Farklı perdeleme sabitli iki-merkezli örtme integrali için, (3.43) eşitliği ile verilen Gegenbauer polinomlarının farklı değişkenler için oluşturulması ve (3.49) eşitliği ile verilen ifadeye uygulanmasıyla aşağıdaki ifade elde edilir:

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = (-i)^{l_2} (i)^{l_1} \frac{2^{2n_1 + 2n_2 + 4} \alpha^{2n_1 - l_1 + 1/2} \beta^{2n_2 - l_2 + 1/2}}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2)}} \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)}(-i)^l \langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_2 - m_1 \rangle \quad (3.50)$$

$$\sum_{s=0}^{E[(n_1 - l_1)/2]} \sum_{r=0}^{E[(n_2 - l_2)/2]} (-1)^{s+r} \frac{a_s(l_1 + 1, n_1 - l_1) a_r(l_2 + 1, n_2 - l_2)}{(2\alpha)^{2s} (2\beta)^{2r}} Y_l^{m_2 - m_1}(\theta_r, \varphi_r) \int_0^\infty \frac{j_l(pR) p^{l_1 + l_2 + 2}}{(\alpha^2 + p^2)^{n_1 - s + 1} (\beta^2 + p^2)^{n_2 - r + 1}} dp$$

Elde edilen ifadedeki integralin paydasındaki terimler için Taylor açılımı tanımlıdır ve aşağıdaki gibi verilir (Weniger vd, 1986):

$$(\alpha^2 + p^2)^{-n_1 + s - 1} (\beta^2 + p^2)^{-n_2 + r - 1} = \frac{(-1)^{n_2 - r + 1}}{(n_2 - r)!} \sum_{q=0}^{n_1 - s} \frac{(n_1 + n_2 - s - r - q)!}{(n_1 - s - q)!} \frac{(\alpha^2 - \beta^2)^{q - n_1 - n_2 + s + r - 1}}{(\alpha^2 + p^2)^{q+1}} \quad (3.51)$$

$$+ \frac{(-1)^{n_1 - s + 1}}{(n_1 - r)!} \sum_{q=0}^{n_2 - r} \frac{(n_1 + n_2 - s - r - q)!}{(n_2 - r - q)!} \frac{(\beta^2 - \alpha^2)^{q - n_1 - n_2 + s + r - 1}}{(\beta^2 + p^2)^{q+1}}$$

Bu tanım eşitlik (3.50) ile verilen ifadeye uygulandığında ise farklı perdeleme sabitli örtme integrali için aşağıdaki ifade ile karşılaşılır:

$$\begin{aligned}
S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) &= (-i)^{l_2} (i)^{l_1} \frac{2^{2n_1+2n_2+4} \alpha^{2n_1-l_1+1/2} \beta^{2n_2-l_2+1/2}}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2)}} \\
&\sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)}(-i)^l \langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_2 - m_1 \rangle \\
&\sum_{s=0}^{E[(n_1-l_1)/2]} \sum_{r=0}^{E[(n_2-l_2)/2]} (-1)^{s+r} \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{(2\alpha)^{2s} (2\beta)^{2r}} \\
Y_l^{m_2-m_1}(\theta_r, \varphi_r) &\left\{ \frac{(-1)^{n_2-r+1}}{(n_2-r)!} \sum_{q=0}^{n_1-s} \frac{(n_1+n_2-s-r-q)!}{(n_1-s-q)!} \right. \\
&(\alpha^2 - \beta^2)^{q-n_1-n_2+s+r-1} \int_0^\infty \frac{j_l(pR) p^{l_1+l_2+2}}{(\alpha^2 + p^2)^{q+1}} dp \\
&+ \frac{(-1)^{n_1-s+1}}{(n_1-s)!} \sum_{q=0}^{n_2-r} \frac{(n_1+n_2-s-r-q)!}{(n_2-r-q)!} \\
&\left. (\beta^2 - \alpha^2)^{q-n_1-n_2+s+r-1} \int_0^\infty \frac{j_l(pR) p^{l_1+l_2+2}}{(\beta^2 + p^2)^{q+1}} dp \right\} \quad (3.52)
\end{aligned}$$

Burada

$$l_1 + l_2 - l = 2L \quad (3.53)$$

olduğu bilinmektedir (Weniger vd, 1986). Bu da $l_1 + l_2 - l$ 'nin pozitif çift tam sayı ya da sıfır değerlerini alabileceğini ifade eder. Ayrıca bu ifadede oluşan p^{2L} için aşağıdaki tanım mevcuttur (Weniger vd, 1986):

$$p^{2L} = (-1)^L \alpha^{2L} \sum_{t=0}^L (-1)^t F_t(L) \left(\frac{\alpha^2 + p^2}{\alpha^2} \right)^t \quad (3.54)$$

Eşitlik (3.53) ve (3.54), eşitlik (3.52)'de kullanılır. Daha sonra eşitlik (3.34) ile verilen küresel Bessel fonksiyonları j_l ile Bessel fonksiyonları $J_{l+1/2}$ arasındaki ilişkiyi tanımlayan bağıntıdan faydalanılır ve oluşan integrallerde $x = \alpha / \sqrt{\alpha^2 + p^2}$ ve $y = \beta / \sqrt{\beta^2 + p^2}$ dönüşümleri yapıp integral sınırları yeniden belirlenir. Oluşan ifadede farklı parametrelili Gegenbauer polinomlarının çarpımı aşağıdaki tanıma göre oluşturulur (Yavuz vd, 2005):

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{x}{\alpha}\right)^{a+2b} \left(\frac{y}{\beta}\right)^{c+2d} C_a^b(x) C_c^d(y) = \\
& \alpha^a \beta^c \sum_{s=0}^{E(a/2)} \sum_{r=0}^{E(c/2)} (-1)^{s+r} \frac{a_s(b, a) a_r(d, c)}{(2\alpha)^{2s} (2\beta)^{2r}} \\
& \left\{ (-1)^{c+d-r} \sum_{q=0}^{a+b-s-1} F_{c+d-r-1}(a+b+c+d-r-s-q-2) \right. \\
& (\alpha^2 - \beta^2)^{q-(a+b+c+d)+r+s+1} \left(\frac{x}{\alpha}\right)^{2(q+1)} \\
& \left. \left\{ (-1)^{a+b-s} \sum_{q=0}^{c+d-r-1} F_{a+b-s-1}(a+b+c+d-r-s-q-2) \right. \right. \\
& \left. \left. (\beta^2 - \alpha^2)^{q-(a+b+c+d)+r+s+1} \left(\frac{y}{\beta}\right)^{2(q+1)} \right\} \right\}
\end{aligned} \tag{3.55}$$

Oluşturulan yeni ifadede birtakım düzenlemeler yapıldığında aşağıdaki ifade ile karşılaşılır:

$$\begin{aligned}
S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) &= (-1)^{l_1} \frac{2^{n_1+n_2+l_1+l_2+4} \alpha^{2n_1-l_1+1/2} \beta^{2n_2-l_2+1/2}}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2)}} \\
& \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)}(-1)^l \langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_2 - m_1 \rangle \sum_{k=0}^L (-1)^k F_k(L) \\
& \sum_{s=0}^{E[(n_1-l_1)/2]} \sum_{r=0}^{E[(n_2-l_2)/2]} (-1)^{s+r} \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{(2\alpha)^{2s} (2\beta)^{2r}} \\
& Y_l^{m_2-m_1}(\theta, \varphi) \left\{ (-1)^{n_2-r+1} \alpha^{2L} \sum_{q=0}^{n_1-s} \frac{F_{n_2-r}(n_1+n_2-r-s-q)}{(\alpha^2 - \beta^2)^{n_1+n_2-q-r-s+1}} \right. \\
& \alpha^{l-2q+1} \int_0^1 J_l \left(\frac{\alpha R}{x} \sqrt{1-x^2} \right) x^{2(q-r-1)-l} (1-x^2)^{\frac{l+1}{2}} dx \\
& + (-1)^{n_1-s+1} \beta^{2L} \sum_{q=0}^{n_2-r} \frac{F_{n_1-s}(n_1+n_2-r-s-q)}{(\beta^2 - \alpha^2)^{n_1+n_2-q-r-s+1}} \\
& \left. \beta^{l-2q+1} \int_0^1 J_l \left(\frac{\alpha R}{y} \sqrt{1-y^2} \right) y^{2(q-r-1)-l} (1-y^2)^{\frac{l+1}{2}} dy \right\}
\end{aligned} \tag{3.56}$$

Bu tanımda yer alan integral ile küresel harmoniğin çarpımı aşağıdaki gibi tanımlanmıştır (Yavuz vd, 2005):

$$\begin{aligned}
Y_l^{m_2-m_1}(\theta_p, \varphi_p) \int_0^1 J_l \left(\frac{\alpha R}{x} \sqrt{1-x^2} \right) x^{2\mu-l-2} (1-x^2)^{(l+1)/2} dx \\
= \pi \frac{\alpha^{l-2\mu-1/2}}{2^{2\mu+3/2}} \sum_{k=1}^{\mu-l} g_{\mu,k}^l \chi_{k+l,l}^{m_2-m_1}(\alpha, \mathbf{R})
\end{aligned} \tag{3.57}$$

Burada $g_{\mu,k}^l$ ile temsil edilen katsayı

$$g_{\mu,k}^l = \frac{k}{\mu-l} \frac{F_k(k+l)}{F_l(\mu)} F_{\mu-l-k} \left(2(\mu-l)-k-1 \right) \sqrt{F_{k+l}(2(k+l))} \tag{3.58}$$

şeklinde dir. Eşitlik (3.57) ile verilen tanım eşitlik (3.56)'da kullanıldığında farklı perdeleme sabitli iki-merkezli örtme integrali aşağıdaki gibi elde edilir (Yavuz vd, 2005):

$$\begin{aligned}
S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) &= \pi \frac{(-1)^{l_1} 2^{2(n_1+n_2)+1/2}}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2)}} \\
&\sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)}(-1)^l \langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_2 - m_1 \rangle \\
&\sum_{s=0}^{E[(n_1-l_1)/2]} \sum_{r=0}^{E[(n_2-l_2)/2]} \sum_{t=0}^L (-1)^{s+r+t} \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{(2\alpha)^{2s} (2\beta)^{2r}} F_t(L) \\
&\left\{ (-1)^{n_2-r+1} \sum_{q=0}^{n_1-s} \left\{ \frac{\beta^{2n_2-l_2+1/2}}{\alpha^{2q-2n_1-l_2}} \frac{F_{n_2-r}(n_1+n_2-s-r-q)}{2^{2(q-t)} (\alpha^2 - \beta^2)^{n_1+n_2-r-s-q+1}} \sum_{k=1}^{q-t-l} g_{q-t,k}^l \chi_{k+l,l}^m(\alpha, \mathbf{R}) \right\} \right. \\
&\left. + (-1)^{n_1-s+1} \sum_{q=0}^{n_2-r} \left\{ \frac{\alpha^{2n_1-l_1+1/2}}{\beta^{2q-2n_2-l_1}} \frac{F_{n_1-s}(n_1+n_2-s-r-q)}{2^{2(q-t)} (\beta^2 - \alpha^2)^{n_1+n_2-r-s-q+1}} \sum_{k=1}^{q-t-l} g_{q-t,k}^l \chi_{k+l,l}^m(\beta, \mathbf{R}) \right\} \right\}
\end{aligned} \tag{3.59}$$

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 STO'ların Taşınması

Moleküler integral hesaplamalarında bir b -merkezinde yerleşmiş olan STO, bir a -merkezine taşınarak bu integraller için analitik hesaplamalar yapılabilmektedir. Bu bölümde, literatürde mevcut bir taşıma bağıntısı kullanılarak bir b -merkezinde yerleşmiş STO bir a -merkezine taşınacaktır.

Bir b -merkezinde yerleşmiş (b -merkezinde tanımlı) olan STO (2.31) ve (3.46) eşitlikleri yardımıyla

$$\chi_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{r}_b) = N_n(\alpha) r_b^{n-l-1} e^{-\alpha r_b} S_l^m(\theta_b, \varphi) \quad (4.1)$$

şeklinde düzenli harmonik cinsinden ifade edilebilir. Buradaki $r_b^{n-l-1} e^{-\alpha r_b}$ ifadesi için (Bouferguene, 2005)

$$r_b^{n-l-1} e^{-\alpha r_b} = \frac{1}{\sqrt{Rr}} \sum_{\lambda=0}^{\infty} (2\lambda+1) A_{\lambda+1/2}^{n-l}(\alpha, R, r) P_{\lambda}(\cos \theta) \quad (4.2)$$

taşıma bağıntısı kullanılarak b -merkezli STO'nun ilgili kısmı taşınmış olur. Burada $r_a = r$ olarak kabul edilmektedir. Yukarıdaki ifadede

$$A_{\lambda+1/2}^{n-l}(\alpha, R, r) = \frac{(n-l)!}{\sqrt{\pi}} \left[2\alpha \frac{Rr}{R+r} \right]^{\lambda+1/2} (R+r)^{n-l} \sum_{p=0}^{E[(n-l)/2]} (-1)^p \frac{[2\alpha(R+r)]^{-p}}{p!(n-l-2p)!} \quad (4.3)$$

$$\sum_{q=0}^{\infty} \frac{(\lambda+q)!}{(2\lambda+q+1)!} \left[2\alpha \frac{Rr}{R+r} \right]^q K_{\lambda-n+l+p+q+1/2}[\alpha(R+r)]$$

tanımı ile verilir. Bu ifadedeki $K_{n+1/2}(z)$ modifiye Bessel fonksiyonu aşağıdaki gibi tanımlıdır (Gradshteyn ve Ryzhik, 2007):

$$K_{n+1/2}(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} e^{-z} \sum_{i=0}^n \frac{(n+i)!}{i!(n-i)!} (2z)^{-i} \quad (4.4)$$

Modifiye Bessel fonksiyonu için verilen bu tanım (4.3) eşitliği ile verilen ifadede kullanıldığında ve katsayılar düzenlendiğinde, (4.1) eşitliği ile verilen STO'nun ilgili kısmı için taşıma bağıntısı aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\begin{aligned}
r_b^{n-l-1} e^{-\alpha r_b} &= (n-l)! e^{-\alpha(R+r)} \sum_{\lambda=0}^{\infty} (2\lambda+1) \sum_{p=0}^{E[(n-l)/2]} \frac{(-1)^p}{p!(n-l-2p)!} \\
&\sum_{q=0}^{\infty} \frac{(\lambda+q)!}{(2\lambda+q+1)!} \sum_{i=0}^{\lambda-n+l+p+q} \frac{(\lambda-n+l+p+q+i)!}{i!(\lambda-n+l+p+q-i)!} (2\alpha)^{\lambda-p+q-i} \\
&\frac{(Rr)^{\lambda+q}}{(R+r)^{\lambda-n+l+p+q+i+1}} P_{\lambda}(\cos \theta)
\end{aligned} \tag{4.5}$$

Yukarıdaki ifadede $(R+r)^{-(\lambda-n+l+p+q+i+1)}$ terimi doğrusallaştırıldığında, taşıma işleminden sonra elde edilen ifade bir STO'ya dönüştürülebilecektir. Bunun için ise binom açılımı uygun bir doğrusallaştırma yöntemi olabilir. Binom açılımı için genel tanım

$$(1+x)^v = \sum_{s=0}^{\infty} F_s(v) x^s \tag{4.6}$$

şeklinde olup $v \geq 0$ veya $|x| < 1$ durumunda seri yakınsaktır (Weber ve Arfken, 2003).

Bu ifadede $x = a/b$ alındığında ise (Graham vd, 1994)

$$(a+b)^v = \sum_{s=0}^{\infty} F_s(v) a^s b^{v-s} \tag{4.7}$$

şeklinde eşitlik (4.6)'da yer alan terim oluşturulmuş olur. Toplam, s tamsayıları üzerindendir; ancak v , negatif olmayan bir tamsayı olduğunda sonlu bir toplamdır. Çünkü $0 < s < v$ durumu dışında tüm terimler sıfırdır. Öte yandan (4.6) eşitliği ile verilen binom açılımı ifadesi, v negatif olduğunda veya v rastgele gerçekte veya karmaşık bir sayı olduğunda bile geçerlidir. Bu gibi durumlarda toplam gerçekten sonsuzdur ve toplamın mutlak yakınsamasını garanti etmek için $|a/b| < 1$ olmalıdır (Graham vd, 1994). $(R+r)^{-(\lambda-n+l+p+q+i+1)}$ ifadesinde $-(\lambda-n+l+p+q+i+1) < 0$ veya $-(\lambda-n+l+p+q+i+1) > 0$ olabileceği için serinin yakınsaklığı buradan sağlanamaz. Serinin yakınsaklığının sağlanabilmesi için $R < r$ ve $R > r$ için iki ayrı açılım yapılmalıdır.

1. durum: $R < r$ durumunda $|R/r| < 1$ olacaktır ve

$$(R+r)^{-(\lambda-n+l+p+q+i+1)} = \tag{4.8}$$

$$\sum_{s=0}^{\infty} F_s \left(-(\lambda - n + l + p + q + i + 1) \right) R^s r^{-(\lambda - n + l + p + q + i + s + 1)}$$

2. durum: $R > r$ durumunda $|r/R| < 1$ olacaktır ve

$$(R+r)^{-(\lambda-n+l+p+q+i+1)} = \quad (4.9)$$

$$\sum_{s=0}^{\infty} F_s \left(-(\lambda - n + l + p + q + i + 1) \right) r^s R^{-(\lambda - n + l + p + q + i + s + 1)}$$

şeklinde iki binom açılımı yapılır. Bu iki açılım tek bir ifade ile aşağıdaki gibi temsil edilebilir:

$$(R+r)^{-(\lambda-n+l+p+q+i+1)} = \sum_{s=0}^{\infty} F_s \left(-(\lambda - n + l + p + q + i + 1) \right) r_{<}^s r_{>}^{-(\lambda-n+l+p+q+i+s+1)} \quad (4.10)$$

Burada $r_{<} = \min(r, R)$ ve $r_{>} = \max(r, R)$ 'dir. Bunun anlamı; çözümlerin $R < r$ ve $R > r$ durumlarına göre yapılması gerektiğidir. Bu iki durum için (4.5) eşitliği ile verilen ifade aşağıdaki gibi yeniden oluşturulabilir:

$$\begin{aligned} r_b^{n-l-1} e^{-\alpha r_b} &= (n-l)! e^{-\alpha R} \sum_{\lambda=0}^{\infty} (2\lambda+1) \sum_{p=0}^{E[(n-l)/2]} \frac{(-1)^p}{p!(n-l-2p)!} \\ &\quad \sum_{q=0}^{\infty} \frac{(\lambda+q)!}{(2\lambda+q+1)!} \sum_{i=0}^{\lambda-n+l+p+q} \frac{(\lambda-n+l+p+q+i)!}{i!(\lambda-n+l+p+q-i)!} (2\alpha)^{\lambda-p+q-i} \\ &\quad \sum_{s=0}^{\infty} F_s \left(-(\lambda - n + l + p + q + i + 1) \right) \\ &\quad (Rr)^{\lambda+q} r_{<}^s r_{>}^{-(\lambda-n+l+p+q+i+s+1)} P_{\lambda}(\cos \theta) \end{aligned} \quad (4.11)$$

1. durum: $R < r$ durumunda:

$$\begin{aligned} r_b^{n-l-1} e^{-\alpha r_b} &= (n-l)! e^{-\alpha R} \sum_{\lambda=0}^{\infty} (2\lambda+1) \sum_{p=0}^{E[(n-l)/2]} \frac{(-1)^p}{p!(n-l-2p)!} \\ &\quad \sum_{q=0}^{\infty} \frac{(\lambda+q)!}{(2\lambda+q+1)!} \sum_{i=0}^{\lambda-n+l+p+q} \frac{(\lambda-n+l+p+q+i)!}{i!(\lambda-n+l+p+q-i)!} (2\alpha)^{\lambda-p+q-i} \\ &\quad \sum_{s=0}^{\infty} F_s \left(-(\lambda - n + l + p + q + i + 1) \right) \\ &\quad R^{\lambda+q+s} e^{-\alpha r} r^{n-l-p-i-s-1} P_{\lambda}(\cos \theta) \end{aligned} \quad (4.12)$$

2. durum: $R > r$ durumunda:

$$\begin{aligned}
r_b^{n-l-1} e^{-\alpha r_b} &= (n-l)! e^{-\alpha R} \sum_{\lambda=0}^{\infty} (2\lambda+1) \sum_{p=0}^{E[(n-l)/2]} \frac{(-1)^p}{p!(n-l-2p)!} \\
&\sum_{q=0}^{\infty} \frac{(\lambda+q)!}{(2\lambda+q+1)!} \sum_{i=0}^{\lambda-n+l+p+q} \frac{(\lambda-n+l+p+q+i)!}{i!(\lambda-n+l+p+q-i)!} (2\alpha)^{\lambda-p+q-i} \quad (4.13) \\
&\sum_{s=0}^{\infty} F_s(-(\lambda-n+l+p+q+i+1)) \\
&R^{n-l-p-i-s-1} e^{-\alpha r} r^{\lambda+q+s} P_{\lambda}(\cos \theta)
\end{aligned}$$

Yapılan bu taşıma işlemi ile birlikte düzenli katı küresel harmoniğin de taşınması ile STO'ların taşıma işlemi tamamlanmış olacaktır. Düzenli katı küresel harmonik için

$$\begin{aligned}
S_l^m(\theta_b, \phi) &= \sum_{t=m}^l (-1)^{t+m} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{(2t+1)!(2l-2t)!}} \\
&C(t, l-t, l; m, 0, m) R^{l-t} r^t Y_t^m(\theta, \phi) \quad (4.14)
\end{aligned}$$

şeklinde bir taşıma bağıntısı tanımlıdır (Wahl vd, 1964). Burada $C(j_1, j_2, j_3; m_1, m_2, m_3)$ Clebsch-Gordan katsayısı olup bölüm 2.4'te verilmiştir.

STO'ların düzenli katı küresel harmonik ve bunun dışında kalan kısımları için taşıma işlemi yapıldıktan sonra artık karşılaşılan yeni fonksiyon yine bir STO olarak ifade edilebilir. $R < r$ durumu (birinci durum) için (4.12) ve (4.14) eşitlikleri ile verilen taşıma ifadeleri kullanılarak STO oluşturulduğunda ve katsayılar düzenlendiğinde aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\begin{aligned}
\chi_{n,l}^m(\alpha, r_b) &= N_n(\alpha) (n-l)! e^{-\alpha R} \sum_{\lambda=0}^{\infty} (2\lambda+1) \sum_{p=0}^{E[(n-l)/2]} \frac{(-1)^p}{p!(n-l-2p)!} \\
&\sum_{q=0}^{\infty} \frac{(\lambda+q)!}{(2\lambda+q+1)!} \sum_{i=0}^{\lambda-n+l+p+q} \frac{(\lambda-n+l+p+q+i)!}{i!(\lambda-n+l+p+q-i)!} (2\alpha)^{\lambda-p+q-i} \\
&\sum_{s=0}^{\infty} F_s(-(\lambda-n+l+p+q+i+1)) \quad (4.15) \\
&\sum_{t=m}^l (-1)^{t+m} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{(2t+1)!(2l-2t)!}} C(t, l-t, l; m, 0, m) R^{\lambda+q+s+l-t} \\
&e^{-\alpha r} r^{n-l-p-i-s+t-1} P_{\lambda}(\cos \theta) Y_t^m(\theta, \phi)
\end{aligned}$$

Bu ifadedeki Legendre polinomu için $P_\lambda(\cos \theta) = P_\lambda^0(\cos \theta)$ tanımı mevcuttur. Asosiy Legendre polinomu ile küresel harmonikler arasında ise $m=0$ durumu için

$$P_\lambda^0(\cos \theta) = \left(\frac{2\lambda+1}{4\pi} \right)^{-1/2} Y_\lambda^0(\theta, \phi) \quad (4.16)$$

tanımı yapılabilir (Weber ve Arfken, 2003). Bu tanım ile birlikte $P_\lambda(\cos \theta) Y_t^m(\theta, \phi)$ çarpımı oluşturulabilir.

$$P_\lambda(\cos \theta) Y_t^m(\theta, \phi) = \left(\frac{2\lambda+1}{4\pi} \right)^{-1/2} Y_\lambda^0(\theta, \phi) Y_t^m(\theta, \phi) \quad (4.17)$$

İki küresel harmoniğin çarpımı ile ilgili olarak aşağıdaki tanım yapılmıştır (Weniger ve Steinborn, 1983c):

$$Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \phi) Y_{l_2}^{m_2}(\theta, \phi) = \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} \langle l m_1 + m_2 | l_1 m_1 | l_2 m_2 \rangle Y_l^{m_1+m_2}(\theta, \phi) \quad (4.18)$$

Burada toplamın sınırları ise

$$l_{\max} = l_1 + l_2$$

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

şeklinde. Legendre polinomu ile küresel harmoniğin çarpımı için verilen (4.17) eşitliği bu tanıma göre düzenlendiğinde aşağıdaki ifade elde edilir:

$$P_\lambda(\cos \theta) Y_t^m(\theta, \phi) = \left(\frac{2\lambda+1}{4\pi} \right)^{-1/2} \sum_{a=a_{\min}}^{a_{\max}} {}^{(2)} \langle a m | \lambda 0 | t m \rangle Y_a^m(\theta, \phi) \quad (4.19)$$

Elde edilen bu ifade eşitlik (4.15) ile birleştirildiğinde ve katsayılar düzenlendiğinde $R < r$ durumu için bir b -merkezinden a -merkezine taşınmış olan STO aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\chi_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{r}_b) = (n-l)! \sqrt{\frac{4\pi}{(2n)!}} e^{-\alpha R} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{E[(n-l)/2]} \frac{(-1)^p}{p!(n-l-2p)!} \sum_{q=0}^{\infty} \frac{(\lambda+q)!}{(2\lambda+q+1)!}$$

$$\sum_{i=0}^{\lambda-n+l+p+q} \frac{(\lambda-n+l+p+q+i)!}{i!(\lambda-n+l+p+q-i)!} (2\alpha)^{\lambda-p+q-i+n+1/2} \quad (4.20)$$

$$\sum_{s=0}^{\infty} F_s(-(\lambda-n+l+p+q+i+1))$$

$$\sum_{t=m}^l (-1)^{t+m} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{(2t+1)!(2l-2t)!}} C(t, l-t, l; m, 0, m) R^{\lambda+q+s+l-t}$$

$$\sum_{a=a_{\min}}^{a_{\max}} {}^{(2)}\langle am|\lambda 0|tm\rangle e^{-\alpha r} r^{n-l-p-i-s+t-1} Y_a^m(\theta, \varphi)$$

Son olarak eşitlik (4.20) ile verilen ifade, STO'nun tanımı için verilen (2.31) eşitliği yardımıyla, yeni bir STO cinsinden aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\chi_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{r}_b) = e^{-\alpha R} (n-l)! \sqrt{\frac{4\pi(2l+1)!}{(2n)!}} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{E[(n-l)/2]} \frac{(-1)^p}{p!(n-l-2p)!}$$

$$\sum_{q=0}^{\infty} \frac{(\lambda+q)!}{(2\lambda+q+1)!} \sum_{i=0}^{\lambda-n+l+p+q} \frac{(\lambda-n+l+p+q+i)!}{i!(\lambda-n+l+p+q-i)!}$$

$$\sum_{s=0}^{\infty} F_s(-(\lambda-n+l+p+q+i+1))$$

$$\sum_{t=m}^l (-1)^{t+m} C(t, l-t, l; m, 0, m) \sqrt{\frac{[2(n-l-p-i-s+t)]!}{(2t+1)!(2l-2t)!}}$$

$$R^{\lambda+q+s+l-t} (2\alpha)^{\lambda+l+q+s-t} \sum_{a=a_{\min}}^{a_{\max}} {}^{(2)}\langle am|\lambda 0|tm\rangle \chi_{n-l-p-i-s+t,a}^m(\alpha, \mathbf{r}) \quad (4.21)$$

$R > r$ durumu (ikinci durum) için (4.13) ve (4.14) eşitlikleri birleştirilip, karşılaşılan ifadede Legendre polinomu ile küresel harmoniğin çarpımı için (4.19) eşitliği ile verilen tanım kullanıldığında ve katsayılar düzenlendiğinde b -merkezinde tanımlı STO başka bir merkezde tanımlı STO cinsinden aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\chi_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{r}_b) = e^{-\alpha R} (n-l)! \sqrt{\frac{4\pi(2l+1)!}{(2n)!}} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{E[(n-l)/2]} \frac{(-1)^p}{p!(n-l-2p)!}$$

$$\sum_{q=0}^{\infty} \frac{(\lambda+q)!}{(2\lambda+q+1)!} \sum_{i=0}^{\lambda-n+l+p+q} \frac{(\lambda-n+l+p+q+i)!}{i!(\lambda-n+l+p+q-i)!}$$

$$\sum_{s=0}^{\infty} F_s(-(\lambda-n+l+p+q+i+1))$$

$$\sum_{t=m}^l (-1)^{t+m} C(t, l-t, l; m, 0, m) \sqrt{\frac{[2(\lambda+q+s+t+1)]!}{(2t+1)!(2l-2t)!}}$$

$$R^{n-p-t-i-s-1} (2\alpha)^{n-p-i-s-t-1} \sum_{a=a_{\min}}^{a_{\max}} {}^{(2)}\langle am|\lambda 0|tm\rangle \chi_{\lambda+q+s+t+1,a}^m(\alpha, \mathbf{r}) \quad (4.22)$$

Bir b -merkezinden taşınmış STO için verilen (4.21) ve (4.22) eşitlikleri ile verilen ifadelerde

$$\begin{aligned}
Q_{n,l}^m(\alpha, R) = & e^{-\alpha R} (n-l)! \sqrt{\frac{4\pi(2l+1)!}{(2n)!}} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{E[(n-l)/2]} \frac{(-1)^p}{p!(n-l-2p)!} \\
& \sum_{q=0}^{\infty} \frac{(\lambda+q)!}{(2\lambda+q+1)!} \sum_{i=0}^{\lambda-n+l+p+q} \frac{(\lambda-n+l+p+q+i)!}{i!(\lambda-n+l+p+q-i)!} \\
& \sum_{s=0}^{\infty} F_s(-(\lambda-n+l+p+q+i+1)) \\
& \sum_{t=m}^l (-1)^{t+m} C(t, l-t, l; m, 0, m) [(2t+1)!(2l-2t)!]^{-1/2} \\
& \sum_{a=a_{\min}}^{a_{\max}} {}^{(2)}\langle am|\lambda 0|tm\rangle
\end{aligned} \tag{4.23}$$

tanımı yapıldığında ise son durumda bir b -merkezinden a -merkezine taşınmış olan STO aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\chi_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{r}_b) = Q_{n,l}^m(\alpha, R) \begin{cases} \chi_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{r})_{<} , & R < r \text{ için} \\ \chi_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{r})_{>} , & R > r \text{ için} \end{cases} \tag{4.24}$$

Burada

$$\begin{aligned}
\chi_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{r})_{<} = & \sqrt{[2(n-l-p-i-s+t)]!} R^{\lambda+q+s+l-t} \\
& (2\alpha)^{\lambda+l+q+s-t} \chi_{n-l-p-i-s+t,a}^m(\alpha, \mathbf{r})
\end{aligned} \tag{4.25}$$

ve

$$\begin{aligned}
\chi_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{r})_{>} = & \sqrt{[2(\lambda+q+s+t+1)]!} R^{n-p-t-i-s-1} \\
& (2\alpha)^{n-p-i-s-t-1} \chi_{\lambda+q+s+t+1,a}^m(\alpha, \mathbf{r})
\end{aligned} \tag{4.26}$$

şeklindedir.

4.2 Konum Uzayında Moleküler İntegraller

4.2.1 Örtme integrali

Örtme integrali için (3.2) eşitliği ile verilmiş genel tanımdan yararlanılarak aşağıdaki gibi bir ifade edilebilir:

$$S_{n_a l_a m_a}^{n_b l_b m_b}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = \int \chi_{n_a l_a}^{m_a *}(\alpha, \mathbf{r}_a) \chi_{n_b l_b}^{m_b}(\beta, \mathbf{r}_b) d\mathbf{r} \quad (4.27)$$

Örtme integralinin küresel koordinatlarda taşıma bağıntılarının kullanılması yöntemiyle analitik çözümünün yapılmasında (4.24) eşitliği ile tanımlanmış taşınmış STO kullanılır. STO'ların taşınması işleminde koşullu bir durum söz konusu olduğundan örtme integrali belirli aralıklarda tanımlı integrallerin toplamı şeklinde olacaktır. Bu durum analitik olarak şu şekilde ifade edilir:

$$S_{n_a l_a m_a}^{n_b l_b m_b}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = Q_{n_b l_b}^{m_b}(c_b, R) (2\beta R)^{n_b - p - t - i - s - 1} \left\{ \int_{r=0}^R \int_{\Omega} \chi_{n_a l_a}^{m_a *}(\alpha, \mathbf{r}_a) \chi_{n_b l_b}^{m_b}(\beta, \mathbf{r})_{>} d\mathbf{r} + \int_{r=R}^{\infty} \int_{\Omega} \chi_{n_a l_a}^{m_a *}(\alpha, \mathbf{r}_a) \chi_{n_b l_b}^{m_b}(\beta, \mathbf{r})_{<} d\mathbf{r} \right\} \quad (4.28)$$

Oluşan bu ifadede eşitlik (4.25) ve (4.26) ile verilen tanımlar kullanıldığında ise aşağıdaki ifade ile karşılaşılır.

$$S_{n_a l_a m_a}^{n_b l_b m_b}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = Q_{n_b l_b}^{m_b}(c_b, R) \left\{ \sqrt{[2(\lambda + q + s + t + 1)]!} (2\beta R)^{n_b - p - t - i - s - 1} \int_{r=0}^R \int_{\Omega} \chi_{n_a l_a}^{m_a *}(\alpha, \mathbf{r}_a) \chi_{\lambda + q + s + t + 1, a}^{m_b}(\beta, \mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sqrt{[2(n_b - l_b - p - i - s + t)]!} (2\beta R)^{\lambda + l_b + q + s - t} \int_{r=R}^{\infty} \int_{\Omega} \chi_{n_a l_a}^{m_a *}(\alpha, \mathbf{r}_a) \chi_{n_b - l_b - p - i - s + t, a}^{m_b}(\beta, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} \quad (4.29)$$

Burada, b -merkezinde yerleşmiş STO, a -merkezine taşınmıştır ($\mathbf{r}_b \rightarrow \mathbf{r}_a$) ve $\mathbf{r}_a = \mathbf{r}$ alınmıştır. Eşitlik (4.29)'daki integrallerden ilki

$$I_1 = \int_{r=0}^R \int_{\Omega} \chi_{n_a l_a}^{m_a *}(\alpha, \mathbf{r}_a) \chi_{\lambda + q + s + t + 1, a}^{m_b}(\beta, \mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_{n_a}(\alpha) N_u(\beta) \int_{r=0}^R e^{-(\alpha + \beta)r} r^{n_a + u} dr \int_{\Omega} [Y_{l_a}^{m_a}(\theta, \varphi)]^* Y_a^{m_b}(\theta, \varphi) d\Omega \quad (4.30)$$

şeklinde, açısai ve radyal kısımlarına ayrılır. Burada $u = \lambda + q + s + t + 1$ 'dir. Küresel harmonikler ile ilgili integral için eşitlik (2.49) ile verilen tanım kullanıldığında (4.30) eşitliği aşağıdaki gibi olur:

$$I_1 = \delta_{l_a, a} \delta_{m_a, m_b} N_{n_a}(\alpha) N_u(\beta) \int_{r=0}^R e^{-(\alpha+\beta)r} r^{n_a+u} dr \quad (4.31)$$

Buradaki integral için ise birtakım dönüşümler ve düzenlemeler yapıp karşılaşılan integral için kaynak (Magnasco vd, 1999) ile (Magnasco ve Rapallo, 2000)'de ve EK 2'de yer alan yardımcı fonksiyonlar için verilen tanımlardan yararlanıldığında aşağıdaki ifade elde edilir:

$$I_1 = \delta_{l_a, a} \delta_{m_a, m_b} N_{n_a}(\alpha) N_u(\beta) R^{n_a+u+1} A_{n_a+u}^{(0;1)}[(\alpha+\beta)R] \quad (4.32)$$

Burada yardımcı fonksiyonların tanımı gereği $n_a + u \geq 0$ 'dır.

Örtme integrali için oluşturulan eşitlik (4.29)'da yer alan bir diğer integral ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$\begin{aligned} I_2 &= \int_{r=R}^{\infty} \int_{\Omega} \chi_{n_a, l_a}^{m_a}(\alpha, \mathbf{r}_a) \chi_{n_b, l_b-p-i-s+t, a}^{m_b}(\beta, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= N_{n_a}(\alpha) N_v(\beta) \int_{r=R}^{\infty} e^{-(\alpha+\beta)r} r^{n_a+v} dr \int_{\Omega} [Y_{l_a}^{m_a}(\theta, \varphi)]^* Y_a^{m_b}(\theta, \varphi) d\Omega \end{aligned} \quad (4.33)$$

Burada $v = n_b - l_b - p - i - s + t$ 'dir. I_2 integrali için I_1 integralinde yapılan işlemler tekrarlandığında

$$I_2 = \delta_{l_a, a} \delta_{m_a, m_b} N_{n_a}(\alpha) N_v(\beta) R^{n_a+v+1} A_{n_a+v}^{(1;\infty)}[(\alpha+\beta)R] \quad (4.34)$$

ifadesi elde edilir. Burada yardımcı fonksiyon ile ilgili $n_a + v \geq 0$ ve $n_a + v < 0$ tanımları mevcuttur (Magnasco vd, 1999; Magnasco ve Rapallo, 2000). Yardımcı fonksiyonlar cinsinden elde edilen eşitlik (4.32) ve (4.34) ile verilen integral tanımları, eşitlik (4.29) ile verilen örtme integrali ifadesinde kullanıldığında örtme integrali

$$\begin{aligned} S_{n_a l_a m_a}^{n_b l_b m_b}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) &= Q_{n_b l_b}^{m_b}(c_b, R) \left\{ \sqrt{[2(\lambda + q + s + t + 1)]!} \right. \\ &\quad (2\beta R)^{n_b-p-t-i-s-1} \delta_{l_a, a} \delta_{m_a, m_b} N_{n_a}(\alpha) N_u(\beta) R^{n_a+u+1} A_{n_a+u}^{(0;1)}[(\alpha+\beta)R] \\ &\quad + \sqrt{[2(n_b - l_b - p - i - s + t)]!} (2\beta R)^{\lambda+l_b+q+s-t} \\ &\quad \left. \delta_{l_a, a} \delta_{m_a, m_b} N_{n_a}(\alpha) N_v(\beta) R^{n_a+v+1} A_{n_a+v}^{(1;\infty)}[(\alpha+\beta)R] \right\} \end{aligned} \quad (4.35)$$

şeklinde elde edilir. Bu ifadede Kronecker delta fonksiyonları nedeniyle $l_a = l'_a = a$ ve $m_a = m_b = m$ olacaktır. Diğer katsayılar ile ilgili birtakım düzenlemeler yapıldığında iki-merkezli örtme integrali için aşağıdaki ifade elde edilir:

$$S_{n_a l_a m}^{n_b l_b m}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = \frac{(2\alpha)^{n_a+1/2}}{\sqrt{(2n_a)!}} (2\beta)^{n_b+1/2} R^{n_a+n_b+1} Q_{n_b, l_b}^{m_b}(c_b, R) (2\beta R)^{\lambda+q-p-i} \quad (4.36)$$

$$\left\{ A_{n_a+\lambda+q+s+t+1}^{(0;1)} [(\alpha+\beta)R] + A_{n_a+n_b-l_b-p-s-i+t}^{(1;\infty)} [(\alpha+\beta)R] \right\}$$

4.2.2 Hibrit integrali

Hibrit integrali için (3.5) eşitliği ile verilmiş genel tanımdan yararlanılarak aşağıdaki ifade edilebilir:

$$H_{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b}^{n'_a l'_a m'_a, n'_b l'_b m'_b}(c_a, c'_a, c_a'', c_b; \mathbf{R}) \quad (4.37)$$

$$= \iint \chi_{n_a, l_a}^{m_a*}(c_a, \mathbf{r}_{1a}) \chi_{n'_a, l'_a}^{m'_a}(c'_a, \mathbf{r}_{1a}) \frac{1}{r_{12}} \chi_{n'_b, l'_b}^{m'_b}(c_a'', \mathbf{r}_{2a}) \chi_{n_b, l_b}^{m_b*}(c_b, \mathbf{r}_{2b}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

Hibrit integralinin küresel koordinatlarda taşıma bağıntıları kullanılarak analitik çözümü için başlangıçta üç işlem yapılır. Bunlardan birincisi; kaynak (Özcan ve Öztekin, 2009)'da tanımlanmış aynı merkezli STO'ların çarpımından doğrusallaştırma işlemi vasıtasıyla yeni tek bir STO elde edilmesidir ve

$$\chi_{n_a, l_a}^{m_a*}(c_a, \mathbf{r}_{1a}) \chi_{n'_a, l'_a}^{m'_a}(c'_a, \mathbf{r}_{1a}) = K_{n_a l_a m_a(c_a)}^{n'_a l'_a m'_a(c'_a)} \chi_{N_1, L_1}^{m_a - m'_a}(\alpha, \mathbf{r}_{1a}) \quad (4.38)$$

şeklindeir. Burada $N_1 = n_a + n'_a - 1$, $\alpha = c_a + c'_a$ ve

$$K_{n_a l_a m_a(c_a)}^{n'_a l'_a m'_a(c'_a)} = \frac{N_{n_a}(c_a) N_{n'_a}(c'_a)}{N_{N_1}(\alpha)} \sum_{L_1=L_{1\min}}^{L_{1\max}} (2) \sum_{M_1=-L_1}^{L_1} \langle l_a m_a | l'_a m'_a | L_1 M_1 \rangle A_{m_a m'_a}^{M_1} \quad (4.39)$$

ifadesi tanımlıdır. Görüldüğü gibi $K_{n_a l_a m_a(c_a)}^{n'_a l'_a m'_a(c'_a)}$ katsayısı L_1 ve M_1 üzerinden toplamalar içermektedir. İkincisi; bir b -merkezli STO'nun a -merkezine taşınarak yeni bir STO elde edilmesi ve üçüncüsü ise; oluşan yeni STO ile aynı merkezli STO'nun çarpımından yeni bir STO elde edilmesidir. Eşitlik (4.39)'da $A_{m_a m'_a}^{M_1}$, (2.53) eşitliği ile tanımlı bir katsayıdır. Bu işlemler sırasıyla aşağıdaki gibidir:

$$\chi_{n_b, l_b}^{m_b}(c_b, \mathbf{r}_{2b}) = Q_{n_b, l_b}^{m_b}(c_b, R) \begin{cases} \chi_{n_b, l_b}^{m_b}(c_b, \mathbf{r}_{2a})_{<} , & R < r_{2a} \text{ için} \\ \chi_{n_b, l_b}^{m_b}(c_b, \mathbf{r}_{2a})_{>} , & R > r_{2a} \text{ için} \end{cases} \quad (4.40)$$

Burada

$$\chi_{n_b, l_b}^{m_b}(c_b, \mathbf{r}_{2a})_{<} = \sqrt{[2(n_b - l_b - p - i - s + t)]!} R^{\lambda + q + s + l_b - t} (2c_b)^{\lambda + l_b + q + s - t} \chi_{n_b - l_b - p - i - s + t, a}^{m_b}(c_b, \mathbf{r}_{2a}) \quad (4.41)$$

ve

$$\chi_{n_b, l_b}^{m_b}(\alpha, \mathbf{r}_{2a})_{>} = \sqrt{[2(\lambda + q + s + t + 1)]!} R^{n_b - p - t - i - s - 1} (2c_b)^{n_b - p - i - s - t - 1} \chi_{\lambda + q + s + t + 1, a}^{m_b}(c_b, \mathbf{r}_{2a}) \quad (4.42)$$

şeklindedir. Bu taşıma işleminden sonra (4.37) eşitliğinde yer alan

$\chi_{n_a, l_a}^{m_a}(c_a, \mathbf{r}_{2a}) \chi_{n_b, l_b}^{m_b}(c_b, \mathbf{r}_{2b})$ ifadesi oluşturulur.

$$\chi_{n_a, l_a}^{m_a}(c_a, \mathbf{r}_{2a}) \chi_{n_b, l_b}^{m_b}(c_b, \mathbf{r}_{2b}) = Q_{n_b, l_b}^{m_b}(c_b, R) \begin{cases} \chi_{n_b, l_b}^{m_b}(c_b, \mathbf{r}_{2a})_{<} \chi_{n_a, l_a}^{m_a}(c_a, \mathbf{r}_{2a})_{<} , & R < r_{2a} \text{ için} \\ \chi_{n_b, l_b}^{m_b}(c_b, \mathbf{r}_{2a})_{>} \chi_{n_a, l_a}^{m_a}(c_a, \mathbf{r}_{2a})_{>} , & R > r_{2a} \text{ için} \end{cases} \quad (4.43)$$

Bu ifadede (4.41) ve (4.42) eşitlikleri ile verilen tanımlar kullanılıp, oluşan eşitlikte

$N_2 = n_a + n_b - l_b - p - i - s + t - 1$, $N_3 = n_a + \lambda + q + s + t$ ve $\beta = c_a + c_b$ alınarak (4.38)

eşitliği ile verilen tanım yardımıyla doğrusallaştırma işlemi yapıldığında, taşınmış

STO ile aynı merkezli STO'nun çarpımı aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\chi_{n_a, l_a}^{m_a}(c_a, \mathbf{r}_{2a}) \chi_{n_b, l_b}^{m_b}(c_b, \mathbf{r}_{2b}) = Q_{n_b, l_b}^{m_b}(c_b, R) \begin{cases} \sqrt{[2(n_b - l_b - p - i - s + t)]!} (2c_b R)^{\lambda + l_b + q + s - t} K_{n_b - l_b - p - i - s + t, a, m_b(c_b)}^{n_a, l_a, m_a(c_a)} \chi_{N_2, L_2}^{m_a - m_b}(\beta, \mathbf{r}_{2a}) , & R < r_{2a} \text{ için} \\ \sqrt{[2(\lambda + q + s + t + 1)]!} (2c_b R)^{n_b - p - i - s - t - 1} K_{n_b - l_b - p - i - s + t, a, m_b(c_b)}^{n_a, l_a, m_a(c_a)} \chi_{N_3, L_3}^{m_a - m_b}(\beta, \mathbf{r}_{2a}) , & R > r_{2a} \text{ için} \end{cases} \quad (4.44)$$

Burada $K_{n_b - l_b - p - i - s + t, a, m_b(c_b)}^{n_a, l_a, m_a(c_a)}$ ifadesi (4.39) eşitliğine göre L_2 ve M_2 üzerinden toplamalar

içermektedir. Benzer şekilde $K_{n_b - l_b - p - i - s + t, a, m_b(c_b)}^{n_a, l_a, m_a(c_a)}$ ifadesindeki toplamalar L_3 ve M_3

üzerindendir. Doğrusallaştırma işlemlerinden sonra (4.37) eşitliği ile tanımlanan hibrit integrali, (4.38) ve (4.44) eşitlikleri ile verilen ifadeler kullanılarak oluşturulabilir. Burada $\mathbf{r}_{2a}$ üzerinden alınan integral, taşımadan dolayı eşitlik (4.44)'de verilen aralıklar için oluşturulmalıdır. Yani,

$$H_{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b}^{n_a l_a m_a, n_a l_a m_a} (c_a, c_a', c_a'', c_b; \mathbf{R}) = K_{n_a l_a m_a (c_a)}^{n_a l_a m_a (c_a)} Q_{n_b l_b}^{m_b} (c_b, R) \left[\int_{r_1}^R \int_{r_2=0}^{\Omega_2} \chi_{N_1, L}^{m_a - m_a} (\alpha, \mathbf{r}_{1a}) \frac{1}{r_{12}} \chi_{n_b, l_b}^{m_b *} (c_b, \mathbf{r}_{2a})_> \chi_{n_a, l_a}^{m_a} (c_a'', \mathbf{r}_{2a}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right. \\ \left. + \int_{r_1}^{\infty} \int_{r_2=R}^{\Omega_2} \chi_{N_1, L}^{m_a - m_a} (\alpha, \mathbf{r}_{1a}) \frac{1}{r_{12}} \chi_{n_b, l_b}^{m_b *} (c_b, \mathbf{r}_{2a})_< \chi_{n_a, l_a}^{m_a} (c_a'', \mathbf{r}_{2a}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right] \quad (4.45)$$

şeklinde, $1/r_{12}$ terimi için

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \frac{4\pi}{2\lambda+1} u_{\lambda} (r_{a1}, r_{a2}) Y_{\lambda}^{\mu} (\theta_{a1}, \varphi_1) Y_{\lambda}^{\mu*} (\theta_{a2}, \varphi_2) \quad (4.46)$$

şeklinde bir tanım literatürde mevcuttur (Wahl vd, 1964). Burada $u_{\lambda} (r_{a1}, r_{a2}) = r_{<}^{\lambda} / r_{>}^{\lambda+1}$ olup, $r_{<} = \min(r_{1a}, r_{2a})$ ve $r_{>} = \max(r_{1a}, r_{2a})$ 'dir. Bu tanım $\mathbf{r}_{1a}$ üzerinden alınan integralin uygun aralıklara bölünmesini gerektirir. Tüm koşullar göz önüne alınıp, $\mathbf{r}_{1a} = \mathbf{r}_1$ ve $\mathbf{r}_{2a} = \mathbf{r}_2$ alındığında hibrit integrali için

$$H_{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b}^{n_a l_a m_a, n_a l_a m_a} (c_a, c_a', c_a'', c_b; \mathbf{R}) = K_{n_a l_a m_a (c_a)}^{n_a l_a m_a (c_a)} Q_{n_b l_b}^{m_b} (c_b, R) \sum_{u=0}^{\infty} \sum_{\mu=-u}^u \frac{4\pi}{2u+1} \left\{ \int_{r_2=0}^R \int_{r_1=0}^{\Omega_2} \left[\int_{\Omega_1}^{r_2} \chi_{N_1, L}^{m_a - m_a} (\alpha, \mathbf{r}_1) \frac{r_1^u}{r_2^{u+1}} \chi_{n_b, l_b}^{m_b *} (c_b, \mathbf{r}_{2a})_> \chi_{n_a, l_a}^{m_a} (c_a'', \mathbf{r}_2) Y_u^{\mu} (\theta_1, \varphi_1) Y_u^{\mu*} (\theta_2, \varphi_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right. \right. \\ \left. + \int_{\Omega_1}^{r_2} \int_{r_1=0}^{\Omega_2} \chi_{N_1, L}^{m_a - m_a} (\alpha, \mathbf{r}_1) \frac{r_2^u}{r_1^{u+1}} \chi_{n_b, l_b}^{m_b *} (c_b, \mathbf{r}_{2a})_> \chi_{n_a, l_a}^{m_a} (c_a'', \mathbf{r}_2) Y_u^{\mu} (\theta_1, \varphi_1) Y_u^{\mu*} (\theta_2, \varphi_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right] \\ \left. + \int_{r_2=R}^{\infty} \int_{r_1=0}^{\Omega_2} \left[\int_{\Omega_1}^{r_2} \chi_{N_1, L}^{m_a - m_a} (\alpha, \mathbf{r}_1) \frac{r_1^u}{r_2^{u+1}} \chi_{n_b, l_b}^{m_b *} (c_b, \mathbf{r}_{2a})_< \chi_{n_a, l_a}^{m_a} (c_a'', \mathbf{r}_2) Y_u^{\mu} (\theta_1, \varphi_1) Y_u^{\mu*} (\theta_2, \varphi_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right. \right. \\ \left. + \int_{\Omega_1}^{r_2} \int_{r_1=0}^{\Omega_2} \chi_{N_1, L}^{m_a - m_a} (\alpha, \mathbf{r}_1) \frac{r_2^u}{r_1^{u+1}} \chi_{n_b, l_b}^{m_b *} (c_b, \mathbf{r}_{2a})_< \right. \quad (4.47)$$

$$\left. \chi_{n_a, l_a}^{m_a} (c_a, \mathbf{r}_2) Y_u^\mu (\theta_1, \varphi_1) Y_u^{\mu*} (\theta_2, \varphi_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right\}$$

ifadesi elde edilir. Burada $\chi_{n_b, l_b}^{m_b} (c_b, \mathbf{r}_{2a})_> \chi_{n_a, l_a}^{m_a} (c_a, \mathbf{r}_2)$ ve $\chi_{n_b, l_b}^{m_b} (c_b, \mathbf{r}_{2a})_< \chi_{n_a, l_a}^{m_a} (c_a, \mathbf{r}_2)$ için eşitlik (4.38) ile verilen tanım kullanılıp bazı düzenlemeler yapıldığında

$$\begin{aligned} H_{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b}^{n_a l_a m_a, n_a l_a m_a} (c_a, c_a, c_a, c_b; \mathbf{R}) &= K_{n_a l_a m_a (c_a)}^{n_a l_a m_a (c_a)} Q_{n_b l_b}^{m_b} (c_b, R) \\ &\sum_{u=0}^{\infty} \sum_{\mu=-u}^u \frac{4\pi}{2u+1} \int_{\Omega_1} Y_{L_1}^{m_a'-m_a} (\theta_1, \varphi_1) Y_u^\mu (\theta_1, \varphi_1) d\Omega_1 \\ &\left\{ \sqrt{[2(\lambda+q+s+t+1)]!} (2c_b R)^{n_b-p-i-s-t-1} N_{N_1}(\alpha) \right. \\ &K_{\lambda+q+s+t+1 a m_b (c_b)}^{n_a l_a m_a (c_a)} \int_{\Omega_2} Y_{L_3}^{m_a''-m_b} (\theta_2, \varphi_2) Y_u^{\mu*} (\theta_2, \varphi_2) d\Omega_2 \\ &N_{N_3}(\beta) \left[\int_{r_2=0}^R r_2^{N_3-u} e^{\beta r_2} dr_2 \int_{r_1=0}^{r_2} r_1^{N_1+u+1} e^{\alpha r_1} dr_1 \right. \\ &\quad \left. + \int_{r_2=0}^R r_2^{N_3+u+1} e^{\beta r_2} dr_2 \int_{r_1=r_2}^{\infty} r_1^{N_1-u} e^{\alpha r_1} dr_1 \right] \\ &\left. + \sqrt{[2(n_b-l_b-p-i-s+t)]!} (2c_b R)^{\lambda+l_b+q+s-t} N_{N_1}(\alpha) \right. \\ &K_{n_b-l_b-p-i-s+t a m_b (c_b)}^{n_a l_a m_a (c_a)} \int_{\Omega_2} Y_{L_2}^{m_a''-m_b} (\theta_2, \varphi_2) Y_u^{\mu*} (\theta_2, \varphi_2) d\Omega_2 \\ &N_{N_2}(\beta) \left[\int_{r_2=R}^{\infty} r_2^{N_2-u} e^{\beta r_2} dr_2 \int_{r_1=0}^{r_2} r_1^{N_1+u+1} e^{\alpha r_1} dr_1 \right. \\ &\quad \left. + \int_{r_2=R}^{\infty} r_2^{N_2+u+1} e^{\beta r_2} dr_2 \int_{r_1=r_2}^{\infty} r_1^{N_1-u} e^{\alpha r_1} dr_1 \right] \left. \right\} \end{aligned} \quad (4.48)$$

ifadesi ile karşılaştırılır. Bu ifadede küresel harmonikler ile ilgili integral eşitlik (2.49) ile verilen diklik bağıntısıdır ve $L_3 = L_2 = u = L_1$ ve $m_a'' - m_b = m_a' - m_a = \mu$ olmasını gerektirir. Bu durumda L_3 , L_2 , μ ve u üzerinden toplamalar kalkar. Radyal integrallerin çözümü için ise kaynak (Magnasco vd, 1999; Magnasco ve Rapallo, 2000)'da ve EK 2'de yer alan yardımcı fonksiyonlar için verilen ifadeler yardımıyla

$$\int_{r_2=aR}^{bR} r_2^m e^{-\beta r_2} dr_2 \int_{r_1=cR}^{dR} r_1^n e^{-\alpha r_1} dr_1 = R^{m+n+2} B_{m+n+1, n}^{(a; b)(c; d)} (\alpha R, \beta R) \quad (4.49)$$

şeklinde bir tanım oluşturulabilir. Açısal ve radyal integraller için söz konusu durumlar göz önüne alınıp eşitlik (4.49) ile verilen tanımdan yararlanıldığında hibrit integrali için aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\begin{aligned}
H_{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b}^{n_a' l_a' m_a', n_a'' l_a'' m_a''} (c_a, c_a', c_a'', c_b; \mathbf{R}) &= K_{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b}^{n_a' l_a' m_a' (c_a')} Q_{n_b l_b}^{m_b} (c_b, R) N_{N_1} (\alpha) \\
&\frac{4\pi}{2L_1+1} R^{N_1+3} \left\{ \sqrt{[2(\lambda+q+s+t+1)]!} \right. \\
&R^{N_3} (2c_b R)^{n_b-p-i-s-t-1} K_{\lambda+q+s+t+1 a m_b (c_b)}^{n_a' l_a' m_a' (c_a')} N_{N_3} (\beta) \\
&\left[B_{N_1+N_3+2, N_1+L_1+1}^{(0;1)(0;1)} (\alpha R, \beta R) + B_{N_1+N_3+2, N_1-L_1}^{(0;1)(1;\infty)} (\alpha R, \beta R) \right] \\
&+ \sqrt{[2(n_b-l_b-p-i-s+t)]!} (2c_b R)^{\lambda+l_b+q+s-t} N_{N_1} (\alpha) \\
&K_{n_b-l_b-p-i-s+t a m_b (c_b)}^{n_a'' l_a'' m_a'' (c_a'')} N_{N_2} (\beta) R^{N_2} \\
&\left. \left[B_{N_1+N_2+2, N_1+L_1+1}^{(1;\infty)(0;1)} (\alpha R, \beta R) + B_{N_1+N_2+2, N_1-L_1}^{(1;\infty)(1;\infty)} (\alpha R, \beta R) \right] \right\}
\end{aligned} \tag{4.50}$$

Yukarıdaki ifadedede $K_{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b}^{n_a' l_a' m_a' (c_a')}$ katsayıları eşitlik (4.39) ile verilen tanım yardımıyla

$$K_{\lambda+q+s+t+1 a m_b (c_b)}^{n_a' l_a' m_a' (c_a')} = \frac{2^{3/2} c_b^{\lambda+q+s+t+3/2} (c_a'')^{n_a'+1/2}}{(c_a'' + c_b)^{\lambda+q+s+t+n_a'+1/2}} \tag{4.51}$$

$$\frac{\sqrt{[2(\lambda+q+s+t+n_a'')!]} }{\sqrt{[2(\lambda+q+s+t)]!} (n_a'')!} \langle l_a'' m_a'' | a m_b | L_1 m_a'' - m_b \rangle A_{m_a'' m_b}^{m_a' - m_b}$$

ve

$$K_{n_b-l_b-p-i-s+t a m_b (c_b)}^{n_a'' l_a'' m_a'' (c_a'')} = \frac{2^{3/2} c_b^{n_b-l_b-p-i-s+t+1/2} (c_a'')^{n_a'+1/2}}{(c_a'' + c_b)^{n_b-l_b-p-i-s+t+n_a'-1/2}} \tag{4.52}$$

$$\frac{\sqrt{[2(n_b-l_b-p-i-s+t+n_a''-1)]!}}{\sqrt{[2(n_b-l_b-p-i-s+t)]!} (n_a'')!} \langle l_a'' m_a'' | a m_b | L_1 m_a'' - m_b \rangle A_{m_a'' m_b}^{m_a' - m_b}$$

şeklinde elde edilir. Eşitlik (4.48)'de $L_1 = L$ alındığında ve tüm katsayılar düzenlendiğinde hibrit integrali aşağıdaki gibi elde edilir:

$$H_{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b}^{n_a' l_a' m_a', n_a'' l_a'' m_a''} (c_a, c_a', c_a'', c_b; \mathbf{R}) = 4\pi \frac{(c_a)^{n_a+1/2} (c_a')^{n_a'+1/2} (c_a'')^{n_a'+1/2}}{\sqrt{(2n_a)! (2n_a')! (2n_a'')!}} \tag{4.53}$$

$$\begin{aligned}
& (2R)^{n_a+n_a'+n_a''+n_b+2} Q_{n_b,l_b}^{m_b}(c_b,R)(2c_bR)^{\lambda+q-p-i} \sum_{L=L_{\min}}^{L_{\max}} (2) \frac{1}{2L+1} \\
& \langle l_a' m_a' | l_a m_a | L m_a' - m_a \rangle \langle l_a'' m_a'' | a m_b | L m_a'' - m_b \rangle A_{m_a' m_b}^{n_a' - m_b} \\
& \left\{ B_{n_a+n_a'+n_a''+\lambda+q+s+t+1, n_a+n_a'+L}^{(0;1)(0;1)} \left[(c_a + c_a') R, (c_a'' + c_b) R \right] \right. \\
& + B_{n_a+n_a'+n_a''+\lambda+q+s+t+1, n_a+n_a'+L-1}^{(0;1)(1;\infty)} \left[(c_a + c_a') R, (c_a'' + c_b) R \right] \\
& + B_{n_a+n_a'+n_a''+n_b-l_b-p-i-s+t+1, n_a+n_a'+L}^{(1;\infty)(0;1)} \left[(c_a + c_a') R, (c_a'' + c_b) R \right] \\
& \left. + B_{n_a+n_a'+n_a''+n_b-l_b-p-i-s+t+1, n_a+n_a'+L-1}^{(1;\infty)(1;\infty)} \left[(c_a + c_a') R, (c_a'' + c_b) R \right] \right\}
\end{aligned}$$

4.2.3 Coulomb integrali

Coulomb integrali için (3.5) eşitliği ile verilmiş genel tanımdan yararlanılarak aşağıdaki ifade edilir:

$$\begin{aligned}
& C_{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b}^{n_a' l_a' m_a', n_b' l_b' m_b'}(c_a, c_a', c_b, c_b'; \mathbf{R}) \\
& = \int \int \chi_{n_a, l_a}^{m_a}{}^*(c_a, \mathbf{r}_{1a}) \chi_{n_a', l_a'}^{m_a'}(c_a', \mathbf{r}_{1a}) \frac{1}{r_{12}} \chi_{n_b, l_b}^{m_b}(c_b, \mathbf{r}_{2b}) \chi_{n_b', l_b'}^{m_b'}{}^*(c_b', \mathbf{r}_{2b}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2
\end{aligned} \tag{4.54}$$

Coulomb integralinin küresel koordinatlarda taşıma bağıntıları kullanılarak analitik çözümü için başlangıçta iki işlem yapılır. Bunlar, aynı merkezli STO'ların çarpımı için kaynak (Özcan ve Öztekin, 2009)'da verilen tanım kullanılarak, bu çarpımlardan yeni birer STO elde etmektir. Yani eşitlik (4.54)'de yer alan aynı merkezli STO'ların çarpımı eşitlik (4.38) yardımıyla aynı merkezli STO'ların çarpımı

$$\chi_{n_a, l_a}^{m_a}{}^*(c_a, \mathbf{r}_{1a}) \chi_{n_a', l_a'}^{m_a'}(c_a', \mathbf{r}_{1a}) = K_{n_a l_a m_a(c_a)}^{n_a' l_a' m_a'(c_a')} \chi_{n_a+n_a'-1, L_1}^{m_a-m_a'}(c_a + c_a', \mathbf{r}_{1a}) \tag{4.55}$$

ve

$$\chi_{n_b, l_b}^{m_b}{}^*(c_b, \mathbf{r}_{2b}) \chi_{n_b', l_b'}^{m_b'}(c_b', \mathbf{r}_{2b}) = K_{n_b l_b m_b(c_b)}^{n_b' l_b' m_b'(c_b')} \chi_{n_b+n_b'-1, L_2}^{m_b-m_b'}(c_b + c_b', \mathbf{r}_{2b}) \tag{4.56}$$

şeklinde yazılır. Bu işlem, STO'ların çarpımının doğrusallaştırılması olarak tanımlanmaktadır. Burada, eşitlik (4.39) ile verilen tanıma göre; $K_{n_a l_a m_a(c_a)}^{n_a' l_a' m_a'(c_a')}$, L_1 ve M_1 üzerinden ve $K_{n_b l_b m_b(c_b)}^{n_b' l_b' m_b'(c_b')}$, L_2 ve M_2 üzerinden toplamalar içeren katsayılardır. Eşitlik (4.55) ve (4.56) ile verilen doğrusallaştırma işleminden sonra Coulomb integrali için aşağıdaki ifade oluşturulabilir:

$$C_{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b}^{n_a' l_a' m_a', n_b' l_b' m_b'}(c_a, c_a', c_b, c_b'; \mathbf{R}) = K_{n_a l_a m_a(c_a)}^{n_a' l_a' m_a'(c_a')} K_{n_b l_b m_b(c_b)}^{n_b' l_b' m_b'(c_b')} \quad (4.57)$$

$$\int \int \chi_{n_a + n_a' - 1, L_1}^{m_a' - m_a}(c_a + c_a', \mathbf{r}_{1a}) \frac{1}{r_{12}} \chi_{n_b + n_b' - 1, L_2}^{m_b' - m_b}(c_b + c_b', \mathbf{r}_{2b}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

Bu ifade işlemlerin daha sade yapılabilmesi açısından aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$C_{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b}^{n_a' l_a' m_a', n_b' l_b' m_b'}(c_a, c_a', c_b, c_b'; \mathbf{R}) = K_{n_a l_a m_a(c_a)}^{n_a' l_a' m_a'(c_a')} K_{n_b l_b m_b(c_b)}^{n_b' l_b' m_b'(c_b')} C_{N_1 L_1 m_a' - m_a}^{N_2 L_2 m_b' - m_b}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) \quad (4.58)$$

Burada $N_1 = n_a + n_a' - 1$, $N_2 = n_b + n_b' - 1$, $\alpha = c_a + c_a'$ ve $\beta = c_b + c_b'$ tanımları yapılmış olup,

$$C_{N_1 L_1 m_a' - m_a}^{N_2 L_2 m_b' - m_b}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = \int \int \chi_{N_1, L_1}^{m_a' - m_a}(\alpha, \mathbf{r}_{1a}) \frac{1}{r_{12}} \chi_{N_2, L_2}^{m_b' - m_b}(\beta, \mathbf{r}_{2b}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4.59)$$

şeklinde tanımlı bir integraldir. Burada b -merkezinde yerleşmiş STO'nun a -merkezine taşınması işlemi eşitlik (4.24) yardımıyla yapılır ve aşağıdaki gibidir:

$$\chi_{N_2, L_2}^{m_b' - m_b}(\beta, \mathbf{r}_{2b}) = Q_{N_2, L_2}^{m_b' - m_b}(\beta, R) \begin{cases} \chi_{N_2, L_2}^{m_b' - m_b}(\beta, \mathbf{r}_{2a})_{<} & R < r_{2a} \\ \chi_{N_2, L_2}^{m_b' - m_b}(\beta, \mathbf{r}_{2a})_{>} & R > r_{2a} \end{cases} \quad (4.60)$$

Bu durumda (4.59) eşitliği ile verilen integral $\mathbf{r}_{1a} = \mathbf{r}_1$ ve $\mathbf{r}_{2a} = \mathbf{r}_2$ olmak üzere r_2 üzerinden şu şekilde kısımlarına ayrılır:

$$C_{N_1 L_1 m_a' - m_a}^{N_2 L_2 m_b' - m_b}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = Q_{N_2, L_2}^{m_b' - m_b}(\beta, R) \left[\int_{r_2=0}^R \int_{\Omega_2} \chi_{N_1, L_1}^{m_a' - m_a}(\alpha, \mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{N_2, L_2}^{m_b' - m_b}(\beta, \mathbf{r}_2)_{>} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right. \\ \left. + \int_{r_2=R}^{\infty} \int_{\Omega_2} \chi_{N_1, L_1}^{m_a' - m_a}(\alpha, \mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{N_2, L_2}^{m_b' - m_b}(\beta, \mathbf{r}_2)_{<} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right] \quad (4.61)$$

r_1 üzerinden tanımlı integraller, eşitlik (4.60) ile verilen tanım göz önüne alınarak aşağıdaki gibi uygun aralıklara bölünür. Bu durumda

$$C_{N_1 L_1 m_a' - m_a}^{N_2 L_2 m_b' - m_b}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = Q_{N_2, L_2}^{m_b' - m_b}(\beta, R) \sum_{u=0}^{\infty} \sum_{\mu=-u}^u \frac{4\pi}{2u+1} \\ \left\{ \int_{\Omega_1} \int_{\Omega_2} Y_u^{\mu}(\theta_1, \varphi_1) [Y_u^{\mu}(\theta_2, \varphi_2)]^* \right. \\ \left. \left[\int_{r_2=0}^R \int_{r_1=0}^{r_2} \chi_{N_1, L_1}^{m_a' - m_a}(\alpha, \mathbf{r}_1) \frac{r_1^u}{r_2^{u+1}} \chi_{N_2, L_2}^{m_b' - m_b}(\beta, \mathbf{r}_2)_{>} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right. \right. \quad (4.62)$$

$$\begin{aligned}
& + \int_{r_2=0}^R \int_{r_1=r_2}^{\infty} \chi_{N_1, L_1}^{m_a' - m_a}(\alpha, \mathbf{r}_1) \frac{r_2^u}{r_1^{u+1}} \chi_{N_2, L_2}^{m_b' - m_b}(\beta, \mathbf{r}_2)_{>} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
& + \int_{r_2=R}^{\infty} \int_{r_1=0}^{r_2} \chi_{N_1, L_1}^{m_a' - m_a}(\alpha, \mathbf{r}_1) \frac{r_1^u}{r_2^{u+1}} \chi_{N_2, L_2}^{m_b' - m_b}(\beta, \mathbf{r}_2)_{<} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
& + \int_{r_2=R}^{\infty} \int_{r_1=r_2}^{\infty} \chi_{N_1, L_1}^{m_a' - m_a}(\alpha, \mathbf{r}_1) \frac{r_2^u}{r_1^{u+1}} \chi_{N_2, L_2}^{m_b' - m_b}(\beta, \mathbf{r}_2)_{<} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Bigg\}
\end{aligned}$$

şeklinde, sınırları değişkenlik gösteren çeşitli integrallerin toplamı ile karşılaşılır.

$\chi_{N_2, L_2}^{m_b' - m_b}(\beta, \mathbf{r}_2)_{<}$ ve $\chi_{N_2, L_2}^{m_b' - m_b}(\beta, \mathbf{r}_2)_{>}$ ile temsil edilen STO'lar eşitlik (4.25) ve (4.26) ile

verilen tanımlar yardımıyla aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\chi_{N_2, L_2}^{m_b' - m_b}(\beta, \mathbf{r}_2)_{<} = \sqrt{[2(N_2 - L_2 - p - i - s + t)]!} (2\beta R)^{\lambda + q + s + L_2 - t} \quad (4.63)$$

$$\chi_{N_2 - L_2 - p - i - s + t, a}^{m_b' - m_b}(\beta, \mathbf{r})$$

$$\chi_{N_2, L_2}^{m_b' - m_b}(\beta, \mathbf{r}_b)_{>} = \sqrt{[2(\lambda + q + s + t + 1)]!} (2\beta R)^{N_2 - p - i - s - t - 1} \quad (4.64)$$

$$\chi_{\lambda + q + s + t + 1, a}^{m_b' - m_b}(\beta, \mathbf{r})$$

Yukarıdaki tanımlar eşitlik (4.62) ile verilen integrale uygulandığında ve oluşan ifadede açışal ve radyal integraller düzenlendiğinde

$$\begin{aligned}
C_{N_1 L_1 m_a' - m_a}^{N_2 L_2 m_b' - m_b}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) &= Q_{N_2, L_2}^{m_b' - m_b}(\beta, R) N_{N_1}(\alpha) \sum_{u=0}^{\infty} \sum_{\mu=-u}^u \frac{4\pi}{2u+1} \\
& \int_{\Omega_1} Y_u^{\mu}(\theta_1, \varphi_1) Y_{L_1}^{m_a' - m_a}(\theta_1, \varphi_1) d\Omega_1 \int_{\Omega_2} Y_u^{\mu*}(\theta_2, \varphi_2) Y_a^{m_b' - m_b}(\theta_2, \varphi_2) d\Omega_2 \\
& \left\{ \sqrt{[2(\lambda + q + s + t + 1)]!} (2\beta R)^{N_2 - p - i - s - t - 1} N_{\lambda + q + s + t + 1}(\beta) \right. \\
& \left[\int_{r_2=0}^R r_2^{\lambda + q + s + t - u + 1} e^{-\beta r_2} dr_2 \int_{r_1=0}^{r_2} r_1^{N_1 + u + 1} e^{-\alpha r_1} dr_1 \right. \\
& \left. \left. + \int_{r_2=0}^R r_2^{\lambda + q + s + t + u + 2} e^{-\beta r_2} dr_2 \int_{r_1=r_2}^{\infty} r_1^{N_1 - u} e^{-\alpha r_1} dr_1 \right] \right. \\
& + \sqrt{[2(N_2 - L_2 - p - i - s + t)]!} (2\beta R)^{\lambda + q + s + L_2 - t} N_{N_2 - L_2 - p - i - s + t}(\beta) \\
& \left[\int_{r_2=R}^{\infty} r_2^{N_2 - L_2 - p - i - s + t - u + 1} e^{-\beta r_2} dr_2 \int_{r_1=0}^{r_2} r_1^{N_1 + u + 1} e^{-\alpha r_1} dr_1 \right. \\
& \left. \left. + \int_{r_2=R}^{\infty} r_2^{N_2 - L_2 - p - i - s + t + u + 2} e^{-\beta r_2} dr_2 \int_{r_1=r_2}^{\infty} r_1^{N_1 - u} e^{-\alpha r_1} dr_1 \right] \right\} \quad (4.65)
\end{aligned}$$

şeklinde, çeşitli radyal integraller ve küresel harmonikleri içeren açısal integraller oluşur. Burada küresel harmonikler ile ilgili integraller, onlar için (2.49) eşitliği ile verilen diklik özelliğidir ve sırasıyla $\delta_{u,L_1} \delta_{\mu,m_a'-m_a}$ ve $\delta_{u,a} \delta_{\mu,m_b-m_b'}$ değerlerine sahiptirler. Bu durumda $u = a = L_1$ ve $\mu = m_a' - m_a = m_b - m_b'$ olmasını gerektirmektedir. Bu koşullar altında u , a ve μ üzerinden toplamalar kalkmaktadır. Radyal integrallerin çözümü için eşitlik (4.49) ile verilen tanımdan yararlanılabilir. Bu durumda eşitlik (4.65) ile verilen integral aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\begin{aligned}
C_{N_1 L_1 m_a' - m_a}^{N_2 L_2 m_b - m_b'}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) &= Q_{N_2 L_2}^{m_b - m_b'}(\beta, R) N_{N_1}(\alpha) \frac{4\pi}{2L_1 + 1} \left\{ \sqrt{2(\lambda + q + s + t + 1)} \right. \\
&\quad (2\beta R)^{N_2 - p - i - s - t - 1} N_{\lambda + q + s + t + 1}(\beta) R^{\lambda + q + s + t + N_1 + 4} \\
&\quad \left[B_{\lambda + q + s + t + N_1 + 3, N_1 + L_1 + 1}^{(0;1)(0;1)}(\alpha R, \beta R) + B_{\lambda + q + s + t + N_1 + 3, N_1 - L_1}^{(0;1)(1;\infty)}(\alpha R, \beta R) \right] \\
&\quad + \sqrt{2(N_2 - L_2 - p - i - s + t)}! (2\beta R)^{\lambda + q + s + L_2 - t} \\
&\quad N_{N_2 - L_2 - p - i - s + t}(\beta) R^{N_2 - L_2 - p - i - s + t + N_1 + 4} \\
&\quad \left[B_{N_2 - L_2 - p - i - s + t + N_1 + 3, N_1 + L_1 + 1}^{(1;\infty)(0;1)}(\alpha R, \beta R) \right. \\
&\quad \left. + B_{N_2 - L_2 - p - i - s + t + N_1 + 3, N_1 - L_1}^{(1;\infty)(1;\infty)}(\alpha R, \beta R) \right] \Big\} \quad (4.66)
\end{aligned}$$

Bulunan bu ifade (4.58) eşitliğinde yerine yazıldığında ise

$$\begin{aligned}
C_{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b}^{n_a' l_a' m_a', n_b' l_b' m_b'}(c_a, c_a', c_b, c_b'; \mathbf{R}) &= K_{n_a l_a m_a}(c_a) K_{n_b l_b m_b}(c_b) N_{N_1}(\alpha) \frac{4\pi}{2L_1 + 1} \\
&\quad Q_{N_2 L_2}^{m_b - m_b'}(\beta, R) \left\{ \sqrt{2(\lambda + q + s + t + 1)} \right. \\
&\quad (2\beta R)^{N_2 - p - i - s - t - 1} N_{\lambda + q + s + t + 1}(\beta) R^{\lambda + q + s + t + N_1 + 4} \\
&\quad \left[B_{\lambda + q + s + t + N_1 + 3, N_1 + L_1 + 1}^{(0;1)(0;1)}(\alpha R, \beta R) + B_{\lambda + q + s + t + N_1 + 3, N_1 - L_1}^{(0;1)(1;\infty)}(\alpha R, \beta R) \right] \\
&\quad + \sqrt{2(N_2 - L_2 - p - i - s + t)}! (2\beta R)^{\lambda + q + s + L_2 - t} \\
&\quad N_{N_2 - L_2 - p - i - s + t}(\beta) R^{N_2 - L_2 - p - i - s + t + N_1 + 4} \\
&\quad \left[B_{N_2 - L_2 - p - i - s + t + N_1 + 3, N_1 + L_1 + 1}^{(1;\infty)(0;1)}(\alpha R, \beta R) \right. \\
&\quad \left. + B_{N_2 - L_2 - p - i - s + t + N_1 + 3, N_1 - L_1}^{(1;\infty)(1;\infty)}(\alpha R, \beta R) \right] \Big\} \quad (4.67)
\end{aligned}$$

şeklinde, daha önce tanımlanmış katsayılar cinsinden elde edilir. Bu ifadedeki katsayılar düzenlendiğinde ise son durumda Coulomb integrali aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\begin{aligned}
C_{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b}^{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b} (c_a, c_a', c_b, c_b'; \mathbf{R}) &= K_{n_a l_a m_a}^{n_a l_a m_a} (c_a) K_{n_b l_b m_b}^{n_b l_b m_b} (c_b) \frac{4\pi}{2L_1 + 1} \\
&\frac{\left(2(c_a + c_a')\right)^{n_a + n_a' - 1/2}}{\sqrt{\left(2(n_a + n_a' - 1)\right)!}} \left(2(c_b + c_b')\right)^{n_b + n_b' - 1/2} R^{n_a + n_a' + n_b + n_b' + 1} \\
Q_{n_b + n_b' - 1, L_2}^{m_b - m_b} (\beta, R) &\left(2(c_b + c_b')R\right)^{\lambda + q - p - i} \left\{ \left(2(c_b + c_b')R\right)^{2t} \right. \\
&\left\{ B_{\lambda + q + s + t + n_a + n_a' + 3, n_a + n_a' + L_1}^{(0;1)(0;1)} \left[(c_a + c_a')R, (c_b + c_b')R \right] \right. \\
&+ B_{\lambda + q + s + t + n_a + n_a' + 3, n_a + n_a' - L_1 - 1}^{(0;1)(1;\infty)} \left[(c_a + c_a')R, (c_b + c_b')R \right] \Big\} \\
&+ R^2 \left\{ B_{n_b + n_b' + n_a + n_a' - L_2 - p - i - s + t + 1, n_a + n_a' + L_1}^{(1;\infty)(0;1)} \left[(c_a + c_a')R, (c_b + c_b')R \right] \right. \\
&+ B_{n_b + n_b' + n_a + n_a' - L_2 - p - i - s + t + 1, n_a + n_a' - L_1 - 1}^{(1;\infty)(1;\infty)} \left[(c_a + c_a')R, (c_b + c_b')R \right] \Big\} \Big\}
\end{aligned} \tag{4.68}$$

4.2.4 Değiş-tokuş integrali

Değiş-tokuş integrali için (3.5) eşitliği ile verilmiş genel tanımdan yararlanılarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\begin{aligned}
E_{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b}^{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b} (c_a, c_a', c_b, c_b'; \mathbf{R}) \\
= \int \int \chi_{n_a l_a}^{m_a *} (c_a, \mathbf{r}_{1a}) \chi_{n_b l_b}^{m_b} (c_b, \mathbf{r}_{1b}) \frac{1}{r_{12}} \chi_{n_a l_a}^{m_a} (c_a', \mathbf{r}_{2a}) \chi_{n_b l_b}^{m_b *} (c_b', \mathbf{r}_{2b}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2
\end{aligned} \tag{4.69}$$

Değiş-tokuş integralinin küresel koordinatlarda taşıma bağıntıları kullanılarak analitik çözümü için başlangıçta iki taşıma işlemi yapılır. Bunlardan ilki $1b$ -merkezli STO'nun $1a$ -merkezine taşınması işlemidir. Eşitlik (4.24) yardımıyla bu taşıma işlemi yapıldığında aşağıdaki tanım elde edilir:

$$\chi_{n_b l_b}^{m_b} (c_b, \mathbf{r}_{1b}) = Q_{n_b l_b}^{m_b} (c_b, R) \begin{cases} \chi_{n_b l_b}^{m_b} (c_b, \mathbf{r}_{1a})_< , & R < r_{1a} \text{ için} \\ \chi_{n_b l_b}^{m_b} (c_b, \mathbf{r}_{1a})_> , & R > r_{1a} \text{ için} \end{cases} \tag{4.70}$$

Burada

$$\begin{aligned}\chi_{n_b, l_b}^{m_b}(c_b, \mathbf{r}_{1a})_{<} &= \sqrt{[2(n_b - l_b - p - i - s + t)]!} R^{\lambda + q + s + l_b - t} \\ &\quad (2c_b)^{\lambda + l_b + q + s - t} \chi_{n_b - l_b - p - i - s + t, a}^{m_b}(c_b, \mathbf{r}_{1a})\end{aligned}\quad (4.71)$$

ve

$$\begin{aligned}\chi_{n_b, l_b}^{m_b}(\alpha, \mathbf{r}_{1a})_{>} &= \sqrt{[2(\lambda + q + s + t + 1)]!} R^{n_b - p - t - i - s - 1} \\ &\quad (2c_b)^{n_b - p - i - s - t - 1} \chi_{\lambda + q + s + t + 1, a}^{m_b}(c_b, \mathbf{r}_{1a})\end{aligned}\quad (4.72)$$

şeklindedir. Bu taşıma işlemi ile (4.69) eşitliği ile verilen değiş-tokuş integrali ifadesinde $r_{1a} = r_1$ alınır ve r_1 üzerinden alınan integral tanımlı aralıklar için aşağıdaki gibi düzenlenir:

$$\begin{aligned}E_{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b}^{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b}(c_a, c_a', c_b, c_b'; \mathbf{R}) &= Q_{n_b l_b}^{m_b}(c_b, R) \\ &\quad \left\{ \int_{r_1=0}^R \int_{\Omega_1} \int_{r_2} \chi_{n_a l_a}^{m_a*}(c_a, \mathbf{r}_1) \chi_{n_b l_b}^{m_b}(c_b, \mathbf{r}_1)_{>} \frac{1}{r_{12}} \chi_{n_a l_a}^{m_a'}(c_a', \mathbf{r}_{2a}) \chi_{n_b l_b}^{m_b*}(c_b', \mathbf{r}_{2b}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right. \\ &\quad \left. + \int_{r_1=R}^{\infty} \int_{\Omega_1} \int_{r_2} \chi_{n_a l_a}^{m_a*}(c_a, \mathbf{r}_1) \chi_{n_b l_b}^{m_b}(c_b, \mathbf{r}_1)_{<} \frac{1}{r_{12}} \chi_{n_a l_a}^{m_a'}(c_a', \mathbf{r}_{2a}) \chi_{n_b l_b}^{m_b*}(c_b', \mathbf{r}_{2b}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right\}\end{aligned}\quad (4.73)$$

Bu ifadede Ω katı açı olup, ilgili integral θ ve φ açıları üzerinden iki katlı integrali temsil etmektedir. Değiş-tokuş integrali için (4.69) eşitliği ile verilen genel tanım ifadesinde yapılan bir diğer taşıma işlemi $2b$ -merkezli STO'nun $2a$ -merkezine taşınması işlemidir. Eşitlik (4.24) yardımıyla ilgili STO'nun $2b$ -merkezinden $2a$ -merkezine taşınması sonucunda aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\chi_{n_b l_b}^{m_b}(c_b, \mathbf{r}_{2b}) = Q_{n_b l_b}^{m_b}(c_b, R) \begin{cases} \chi_{n_b l_b}^{m_b'}(c_b', \mathbf{r}_{2a})_{<} , & R < r_{2a} \text{ için} \\ \chi_{n_b l_b}^{m_b'}(c_b', \mathbf{r}_{2a})_{>} , & R > r_{2a} \text{ için} \end{cases}\quad (4.74)$$

Burada

$$\begin{aligned}\chi_{n_b, l_b}^{m_b}(c_b, \mathbf{r}_{2a})_{<} &= \sqrt{[2(n_b - l_b - p - i - s + t)]!} R^{\lambda + q + s + l_b - t} \\ &\quad (2c_b)^{\lambda + l_b + q + s - t} \chi_{n_b - l_b - p - i - s + t, a}^{m_b}(c_b, \mathbf{r}_{2a})\end{aligned}\quad (4.75)$$

ve

$$\begin{aligned}\chi_{n_b, l_b}^{m_b}(\alpha, \mathbf{r}_{2a})_{>} &= \sqrt{[2(\lambda + q + s + t + 1)]!} R^{n_b - p - t - i - s - 1} \\ &\quad (2c_b)^{n_b - p - i - s - t - 1} \chi_{\lambda + q + s + t + 1, a}^{m_b}(c_b, \mathbf{r}_{2a})\end{aligned}\quad (4.76)$$

şeklinde taşınmış STO'lar elde edilir. Bu ifadelerde $r_{2a} = r_2$ alınır ve değiş-tokuş integrali için (4.73) eşitliği ile verilen ifadede r_2 üzerinden alınan integral $(0, r_1)$ ve (r_1, ∞) aralıkları için aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\begin{aligned}
E_{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b}^{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b} (c_a, c_a', c_b, c_b'; \mathbf{R}) &= Q_{n_b l_b}^{m_b} (c_b, R) Q_{n_b l_b}^{m_b'} (c_b', R) \\
&\left\{ \int_{r_1=0}^R \int_{\Omega_1} \int_{r_2=0}^{r_1} \int_{\Omega_2} \chi_{n_a l_a}^{m_a*} (c_a, \mathbf{r}_1) \chi_{n_b l_b}^{m_b} (c_b, \mathbf{r}_1)_{>} \frac{1}{r_{12}} \chi_{n_a l_a}^{m_a'} (c_a', \mathbf{r}_2) \chi_{n_b l_b}^{m_b'*} (c_b', \mathbf{r}_2)_{>} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right. \\
&+ \int_{r_1=0}^R \int_{\Omega_1} \int_{r_2=r_1}^{\infty} \int_{\Omega_2} \chi_{n_a l_a}^{m_a*} (c_a, \mathbf{r}_1) \chi_{n_b l_b}^{m_b} (c_b, \mathbf{r}_1)_{>} \frac{1}{r_{12}} \chi_{n_a l_a}^{m_a'} (c_a', \mathbf{r}_2) \chi_{n_b l_b}^{m_b'*} (c_b', \mathbf{r}_2)_{<} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
&+ \int_{r_1=R}^{\infty} \int_{\Omega_1} \int_{r_2=0}^{r_1} \int_{\Omega_2} \chi_{n_a l_a}^{m_a*} (c_a, \mathbf{r}_1) \chi_{n_b l_b}^{m_b} (c_b, \mathbf{r}_1)_{<} \frac{1}{r_{12}} \chi_{n_a l_a}^{m_a'} (c_a', \mathbf{r}_2) \chi_{n_b l_b}^{m_b'*} (c_b', \mathbf{r}_2)_{>} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\
&\left. + \int_{r_1=R}^{\infty} \int_{\Omega_1} \int_{r_2=r_1}^{\infty} \int_{\Omega_2} \chi_{n_a l_a}^{m_a*} (c_a, \mathbf{r}_1) \chi_{n_b l_b}^{m_b} (c_b, \mathbf{r}_1)_{<} \frac{1}{r_{12}} \chi_{n_a l_a}^{m_a'} (c_a', \mathbf{r}_2) \chi_{n_b l_b}^{m_b'*} (c_b', \mathbf{r}_2)_{<} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right\} \quad (4.77)
\end{aligned}$$

Bu ifadedeki ilk integralde $0 < r_2 < r_1 < R$, ikinci integralde $0 < r_1 < R < r_2 < \infty$, üçüncü integralde $0 < r_2 < R < r_1 < \infty$ ve son integralde $R < r_1 < r_2 < \infty$ 'dur.

Eşitlik (4.75) ile verilen değiş-tokuş integrali ifadesinde, STO'lar için eşitlik (2.31) ve taşınmış STO'lar için eşitlik (4.71), (4.72), (4.75) ve (4.76) ile verilen tanımlar yerine yazılır. Daha sonra $1/r_{12}$ için eşitlik (4.46) ile verilen tanım, eşitlik (4.77)'deki her bir integral için uygun şekilde oluşturulduğunda aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\begin{aligned}
E_{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b}^{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b} (c_a, c_a', c_b, c_b'; \mathbf{R}) &= Q_{n_b l_b}^{m_b} (c_b, R) Q_{n_b l_b}^{m_b'} (c_b', R) N_{n_a} (c_a) N_{n_a'} (c_a') \\
&(2c_b)^{n_b - p - i + \lambda + q + 1/2} (2c_b')^{n_b' - p' - i' + \lambda' + q' + 1/2} R^{n_b - p - i - t - s + n_b' - p' - i' - t' - s' - 2} \\
&\int_{\Omega_1} Y_u^\mu (\theta_1, \varphi_1) Y_{l_a}^{m_a*} (\theta_1, \varphi_1) Y_a^{m_b} (\theta_1, \varphi_1) d\Omega_1 \\
&\int_{\Omega_2} Y_u^{\mu*} (\theta_1, \varphi_1) Y_{l_a'}^{m_a'} (\theta_2, \varphi_2) Y_a^{m_b'*} (\theta_2, \varphi_2) d\Omega_2 \\
&\left\{ \int_{r_1=0}^R \int_{r_2=0}^{r_1} r_1^{n_a + \lambda + q + s + t - u} e^{-(c_a + c_b)r_1} r_2^{n_a' + \lambda' + q' + s' + t' + u + 1} e^{-(c_a' + c_b')r_2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right. \\
&\left. \right\} \quad (4.78)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \int_{r_1=0}^R \int_{r_2=r_1}^{\infty} r_1^{n_a+\lambda+q+s+t+u+1} e^{-(c_a+c_b)r_1} r_2^{n_a'+n_b'-l_b'-p'-i'-s'-t'-u} e^{-(c_a'+c_b')r_2} dr_1 dr_2 \\
& + \int_{r_1=R}^{\infty} \int_{r_2=0}^{r_1} r_1^{n_a+n_b-l_b-p-i-s-t-u-1} e^{-(c_a+c_b)r_1} r_2^{n_a'+\lambda'+q'+s'+t'+u+1} e^{-(c_a'+c_b')r_2} dr_1 dr_2 \\
& + \int_{r_1=R}^{\infty} \int_{r_2=r_1}^{\infty} r_1^{n_a+n_b-l_b-p-i-s-t+u} e^{-(c_a+c_b)r_1} r_2^{n_a'+n_b'-l_b'-p'-i'-s'-t'-u-1} e^{-(c_a'+c_b')r_2} dr_1 dr_2 \Big\}
\end{aligned}$$

Burada açılar üzerinden integraller (2.55) ifadesi ile verilen Gaunt katsayılarıdır. Radyal integraller ise eşitlik (4.49) ile verilen ifade ile tanımlanmıştır. Son durumda değiş-tokuş integrali için aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\begin{aligned}
E_{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b}^{n_a' l_a' m_a', n_b' l_b' m_b'}(c_a, c_a', c_b, c_b'; \mathbf{R}) &= Q_{n_b l_b}^{m_b}(c_b, R) Q_{n_b' l_b'}^{m_b'}(c_b', R) N_{n_a}(c_a) N_{n_a'}(c_a') \\
& (2c_b)^{n_b-p-i+\lambda+q+1/2} (2c_b')^{n_b'-p'-i'+\lambda'+q'+1/2} R^{n_a+n_a'+l_b+l_b'+y+y'-1} \\
& \langle l_a m_a | u \mu | a m_b \rangle \langle l_a' m_a' | u \mu | a' m_b' \rangle \\
& \left\{ R^{x+x'+2} B_{n_a+n_a'+x+x'+2, n_a'+x'+u+1}^{(0;1)(0;1)} \left[(c_a' + c_b') R, (c_a + c_b) R \right] \right. \\
& + R^{x+y'+2} B_{n_a+n_a'+x+y'+2, n_a'+y'-u}^{(0;1)(1;\infty)} \left[(c_a' + c_b') R, (c_a + c_b) R \right] \\
& + R^{x'+y+1} B_{n_a+n_a'+y+x'+1, n_a'+x'+u+1}^{(1;\infty)(0;1)} \left[(c_a' + c_b') R, (c_a + c_b) R \right] \\
& \left. + R^{y+y'} B_{n_a+n_a'+y+y', n_a'+y'-u-1}^{(1;\infty)(1;\infty)} \left[(c_a' + c_b') R, (c_a + c_b) R \right] \right\} \quad (4.79)
\end{aligned}$$

Burada $x = \lambda + q + s + t$, $y = n_b - l_b - p - i - s - t$, $x' = \lambda' + q' + s' + t'$ ve $y' = n_b' - l_b' - p' - i' - s' - t'$ 'dir.

4.3 Momentum Uzayında Hesaplamalar

Moleküler integral hesaplamalarında izlenen yollardan biri de onların momentum uzayında çözümlenmesidir. Bunun için öncelikle hesaplamalarda kullanılan baz fonksiyonlarının bölüm 3.2'de tanımı verilen Fourier dönüşümleri alınır ve hesaplanacak integraller momentum uzayında oluşturulmuş olur. Bu yöntem, hesaplamalarda hem çözümlenen integral sayısı bakımından hem de bu integrallerin sonuçlarının sadeliği açısından avantaj sağlamaktadır. Bu bölümde, Fourier dönüşümü kullanılarak moleküler integrallerin hesaplanması için iki yöntem sunulmuştur. Bunlardan birincisi, moleküler integral hesaplamaları için momentum uzayında

yapılacak olan hesaplamalarda kullanılabilecek bölüm 4.1’de verilen taşınmış STO’nun Fourier dönüşümü ifadesinin oluşturulmasıdır. İkincisi ise yine moleküler integral hesaplamalarında karşılaşılan STO’ların çarpımının Fourier dönüşümü ifadesinin oluşturulmasıdır.

4.3.1 Taşınmış STO’ların Fourier dönüşümü

Bölüm 4.1’de eşitlik (4.1) ile verilen b -çekirdeğinde yerleşmiş olan STO’nun, (4.2), (4.3) ve (4.13) eşitlikleri ile verilen tanımlarının birleştirilmesiyle, bir a -merkezine taşınmış ifadesi oluşturulmuş olur ve bununla ilgili ifade aşağıdaki gibidir:

$$\begin{aligned}
 \chi_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{r}_b) = & \frac{(2\alpha)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} \frac{1}{\sqrt{Rr}} \sum_{\lambda=0}^{\infty} (2\lambda+1) \frac{(n-l)!}{\sqrt{\pi}} \left[2\alpha \frac{Rr}{R+r} \right]^{\lambda+1/2} \\
 & (R+r)^{n-l} \sum_{p=0}^{E[(n-l)/2]} (-1)^p \frac{[2\alpha(R+r)]^{-p}}{p!(n-l-2p)!} \sum_{q=0}^{\infty} \frac{(\lambda+q)!}{(2\lambda+q+1)!} \\
 & \left[2\alpha \frac{Rr}{R+r} \right]^q K_{\lambda-n+l+p+q+1/2} [\alpha(R+r)] P_{\lambda}(\cos \theta) \\
 & \sum_{t=m}^l (-1)^{t+m} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{(2t+1)!(2l-2t)!}} C(t, l-t, l; m, 0, m) \\
 & R^{l-t} r^t Y_t^m(\theta, \phi)
 \end{aligned} \tag{4.80}$$

Burada $r = r_a$ tanımı yapılmıştır. Elde edilen bu ifadede Legendre polinomu ile küresel harmoniğin çarpımı için eşitlik (4.19) ile verilen tanımı kullanıldığında ve katsayılar da çeşitli düzenlemeler yapıldığında

$$\begin{aligned}
 \chi_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{r}_b) = & \frac{(2\alpha)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} (n-l)! \sum_{\lambda=0}^{\infty} 2(2\lambda+1)^{1/2} (2\alpha)^{\lambda+1/2} \\
 & \sum_{p=0}^{E[(n-l)/2]} \frac{(-1)^p}{(2\alpha)^p p!(n-l-2p)!} \sum_{q=0}^{\infty} \frac{(\lambda+q)!}{(2\lambda+q+1)!} (2\alpha)^q \\
 & \sum_{t=m}^l (-1)^{t+m} \left[\frac{(2l+1)!}{(2t+1)!(2l-2t)!} \right]^{1/2} C(t, l-t, l; m, 0, m)
 \end{aligned} \tag{4.81}$$

$$R^{\lambda+q+l-t} \sum_{a=a_{\min}}^{a_{\max}} {}^{(2)}\langle am|\lambda 0|tm\rangle Y_a^m(\theta, \varphi)$$

$$\frac{r^{\lambda+q+t}}{(R+r)^{\lambda+q+p-n+l+1/2}} K_{\lambda+q+p-n+l+1/2} [\alpha(R+r)]$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade, bir b -merkezinde yerleşmiş STO'nun a -merkezine taşınmış halidir. Özellikle iki-elektronlu integrallerde $1/r_{12}$ 'nin (4.46) eşitliği ile verilen tanımı gereği $r_<$ ve $r_>$ gibi ifadelerle karşılaşılmaktadır. Bu da bir moleküler integral hesaplanırken bölüm 4.2'de verildiği gibi çok sayıda integralin oluşmasına neden olmaktadır. Bu nedenle integrallerin çözümü için momentum uzayında çalışmak daha ekonomik olabilir. Bunun için öncelikle moleküler integrallerin içerdiği STO'ların bölüm 3.2'de açıklanan Fourier dönüşümü alınmalıdır.

Taşınmış bir STO için $\chi_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{r}_b) = t\chi_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{r})$ tanımı yapılabilir. Bu durumda

$$t\chi_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{r}) = D_{n,l}^m(\alpha, R) \sum_{a=a_{\min}}^{a_{\max}} {}^{(2)}\langle am|\lambda 0|tm\rangle Y_a^m(\theta, \varphi)$$

$$\frac{r^{\lambda+q+t}}{(R+r)^{\lambda+q+p-n+l+1/2}} K_{\lambda+q+p-n+l+1/2} [\alpha(R+r)] \quad (4.82)$$

olacaktır. Burada

$$D_{n,l}^m(\alpha, R) = \frac{(2\alpha)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} (n-l)! \sum_{\lambda=0}^{\infty} 2(2\lambda+1)^{1/2} (2\alpha)^{\lambda+1/2}$$

$$\sum_{p=0}^{E[(n-l)/2]} \frac{(-1)^p}{(2\alpha)^p p!(n-l-2p)!} \sum_{q=0}^{\infty} \frac{(\lambda+q)!}{(2\lambda+q+1)!} (2\alpha)^q \quad (4.83)$$

$$\sum_{t=m}^l (-1)^{t+m} \left[\frac{(2l+1)!}{(2t+1)!(2l-2t)!} \right]^{1/2} C(t, l-t, l; m, 0, m) R^{\lambda+q+l-t}$$

şeklinde tanımlıdır. Konum uzayında tanımlı bir fonksiyonun Fourier dönüşümü (3.11) eşitliği ile verilmektedir. Buradan yola çıkarak taşınmış bir STO'nun Fourier dönüşümü

$$tU_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{p}) = (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}} t\chi_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.84)$$

şeklinde ifade edilebilir. $e^{-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}}$ için (3.33) eşitliği ile verilen tanımda l' ve m' cinsinden seri toplamalar alındığında ve taşınmış STO bu ifadede yerine yazıldığında aşağıdaki eşitlik ile karşılaşılır:

$$\begin{aligned}
tU_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{p}) &= (2\pi)^{-3/2} 4\pi D_{n,l}^m(\alpha, R) \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} (-i)^{l'} \\
&\sum_{a=a_{\min}}^{a_{\max}} {}^{(2)}\langle am|\lambda 0|tm\rangle Y_{l'}^{m'}(\theta_p, \varphi_p) \\
&\int_0^{\infty} j_{l'}(pr) \frac{r^{\lambda+q+t+2}}{(R+r)^{\lambda+q+p-n+l+1/2}} K_{\lambda+q+p-n+l+1/2}[\alpha(R+r)] dr \\
&\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_a^m(\theta, \varphi) [Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi)]^* \sin\theta d\theta d\varphi
\end{aligned} \tag{4.85}$$

Burada küresel harmonikleri içeren integral, onlar için (2.49) eşitliği ile verilen diklik bağıntısıdır ve integralin sonucunun $\delta_{a,l'} \delta_{m,m'}$ olmasını gerektirir. Böylece, $l' = a$ ve $m' = m$ alınarak l' ve m' üzerinden toplamalar kalkmış olacaktır. Eşitlik (4.85)'te bu ve diğer bazı katsayı düzenlemeleri yapıldığında

$$\begin{aligned}
tU_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{p}) &= \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} D_{n,l}^m(\alpha, R) \sum_{a=a_{\min}}^{a_{\max}} {}^{(2)}(-i)^a \langle am|\lambda 0|tm\rangle Y_a^m(\theta_p, \varphi_p) \\
&\int_0^{\infty} j_a(pr) \frac{r^{\lambda+q+t+2}}{(R+r)^{\lambda+q+p-n+l+1/2}} K_{\lambda+q+p-n+l+1/2}[\alpha(R+r)] dr
\end{aligned} \tag{4.86}$$

ifadesi elde edilir. Buradaki $j_a(pr)$ küresel Bessel fonksiyonu, (3.34) eşitliği ile verilen tanım kullanılarak Bessel fonksiyonu cinsinden yazılabilir. Bu tanım (3.86) eşitliğinde kullanılıp, düzenlemeler yapıldığında taşınmış STO'ların Fourier dönüşümü ifadesi aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\begin{aligned}
tU_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{p}) &= (p)^{-1/2} D_{n,l}^m(\alpha, R) \sum_{a=a_{\min}}^{a_{\max}} {}^{(2)}(-i)^a \langle am|\lambda 0|tm\rangle Y_a^m(\theta_p, \varphi_p) \\
&\int_0^{\infty} J_{a+1/2}(pr) \frac{r^{\lambda+q+t+3/2}}{(R+r)^{\lambda+q+p-n+l+1/2}} K_{\lambda+q+p-n+l+1/2}[\alpha(R+r)] dr
\end{aligned} \tag{4.87}$$

Eşitlik (3.35) ile Bessel fonksiyonu için verilen tanımda $n \rightarrow a-1/2$, $x \rightarrow pr$ ve $s \rightarrow k$ alınıp (4.87) ifadesi tekrar düzenlendiğinde

$$\begin{aligned}
tU_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{p}) &= (p)^{-1/2} D_{n,l}^m(\alpha, R) \sum_{a=a_{\min}}^{a_{\max}} {}^{(2)}(-i)^a \langle am|\lambda 0|tm\rangle Y_a^m(\theta_p, \varphi_p) \\
&\sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \left(\frac{p}{2}\right)^{2k+a+1/2} \frac{1}{k! \Gamma(a+k+3/2)}
\end{aligned} \tag{4.88}$$

$$\int_0^{\infty} \frac{r^{\lambda+q+t+2k+a+2}}{(R+r)^{\lambda+q+p-n+l+1/2}} K_{\lambda+q+p-n+l+1/2} [\alpha(R+r)] dr$$

ifadesi ile karşılaştırılır. Buradaki integral için $R+r=s$ dönüşümü yapıp integralin sınırları bu dönüşüme göre yeniden düzenlendiğinde aşağıdaki integral ile karşılaştırılır:

$$\int_R^{\infty} \frac{(s-R)^m}{s^n} K_n(\alpha s) ds \quad (4.89)$$

Burada, $\lambda + q + t + 2k + a + 2 = m$ ve $\lambda + q + p - n + l + 1/2 = n$ 'dir. Eşitlik (4.89) ile verilen integralde $s = uR$ dönüşümü yapıp integralde gerekli düzenlemeler yapıldığında

$$R^{m-s+1} \int_1^{\infty} (u-1)^m u^{-n} K_n(\alpha Ru) du \quad (4.90)$$

ifadesi oluşmuş olur. Bu integralle ilgili olarak aşağıdaki tanım mevcuttur (Gradshteyn ve Ryzhik, 2007):

$$\int_1^{\infty} (x-1)^{\mu-1} x^{-\nu} K_{\nu}(\alpha x) dx = \sqrt{\pi} \Gamma(\mu) (2\alpha)^{-(\mu+1)/2} e^{-\alpha} W_{-\frac{\mu}{2}, \nu-\frac{\mu}{2}}(2\alpha) \quad (4.91)$$

Burada $W_{\lambda, \mu}(z)$ Whittaker fonksiyonudur ve Confluent hipergeometrik fonksiyonlar ile ilişkilidir. Eşitlik (4.90) ile verilen ifadede, (4.91) eşitliği ile verilen integral tanımı kullanılarak oluşturulan ifade (4.88) eşitliği ile birleştirildiğinde taşınmış STO'ların Fourier dönüşümü ifadesi aşağıdaki gibi elde edilir:

$$tU_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{p}) = \left(\frac{\pi}{p} \right)^{1/2} D_{n,l}^m(\alpha, R) \sum_{a=a_{\min}}^{a_{\max}} {}^{(2)}(-i)^a \langle am | \lambda 0 | tm \rangle Y_a^m(\theta_p, \varphi_p) e^{-\alpha R} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \left(\frac{p}{2} \right)^{2k+a+1/2} \frac{R^{2k+a+t+n-l-p+5/2}}{k! \Gamma(a+k+3/2)} \Gamma(\lambda+q+t+2k+a+3) W_{-\frac{(\lambda+q+t+2k+a+3)}{2}, \frac{(\lambda+q-at)}{2}-(n-l-p+k+1)}(2\alpha) \quad (4.92)$$

4.3.2 STO'ların iki-merkezli çarpımlarının Fourier dönüşümü

Moleküler integral hesaplamalarında, gerek örtme integrali gerekse iki-elektron integrallerinde, farklı atom çekirdeklerinde yerleşmiş baz fonksiyonlarının çarpımı ile karşılaşılmaktadır. $f(\mathbf{r})$ ve $g(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ fonksiyonlarının iki-merkezli convolution (dürülme) integrali bir-merkezli Fourier integraline indirgenebilir (Sneddon, 1972):

$$\int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) g(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \int d\mathbf{p} e^{-i\mathbf{R} \cdot \mathbf{p}} \bar{f}(\mathbf{p}) \bar{g}(\mathbf{p}) \quad (4.93)$$

Bu ifadedeki $\bar{f}(\mathbf{p})$ ve $\bar{g}(\mathbf{p})$ fonksiyonları, (3.6) eşitliği ile verilen konum uzayında tanımlı $f(\mathbf{r})$ ve $g(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ fonksiyonlarının Fourier dönüşümleridir. Eşitlik (4.93) ile verilen integral dönüşümü Fourier dürülme teoremi olarak isimlendirilir ve $f(\mathbf{r})$ ve $g(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ 'nin örtme integrali için aşağıdaki integral dönüşümü ile yakından ilişkilidir (Grotendorst ve Steinborn, 1985):

$$\int d\mathbf{r} f^*(\mathbf{r}) g(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \int d\mathbf{p} e^{-i\mathbf{R} \cdot \mathbf{p}} \bar{f}^*(\mathbf{p}) \bar{g}(\mathbf{p}) \quad (4.94)$$

Aralarında $\mathbf{R}$ mesafesi bulunan iki STO'nun çarpımının Fourier dönüşümünün integral temsili aşağıdaki gibi oluşturulabilir:

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}, \mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}} \chi_{n_1 l_1}^{m_1 *}(\alpha, \mathbf{r}) \chi_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (4.95)$$

Bu integral $k=0$ durumunda iki STO için $S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R})$ olarak temsil edilen örtme integraline indirgenmektedir.

Eşitlik (4.95) ile verilen iki-merkezli Fourier integrali gibi iki-merkezli integrallerin değerlendirilmesi için kullanılan en önemli yöntemlerden biri, Fourier dürülme teoreminin uygulanmasıdır. $f^*(\mathbf{r}) g(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ iki-merkezli çarpımının Fourier dönüşümü (4.93) eşitliği ile verilen integral dönüşümü yardımıyla aşağıdaki gibi ifade edilir (Grotendorst ve Steinborn, 1985):

$$\int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} f^*(\mathbf{r}) g(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \int d\mathbf{p} e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{p}) \cdot \mathbf{R}} \bar{f}^*(\mathbf{p}) \bar{g}(\mathbf{p} + \mathbf{k}) \quad (4.96)$$

tanımı yapılabilir. Bu eşitliğin sağ tarafındaki momentum uzayında tanımlı $\bar{f}(\mathbf{p})$ ve $\bar{g}(\mathbf{p})$ fonksiyonları yerine, STO'ların Fourier dönüşümü için eşitlik (3.45) ile verilen tanım kullanıldığında

$$\begin{aligned} S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}, \mathbf{k}) &= \int d\mathbf{p} e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{p}) \cdot \mathbf{R}} U_{n_1 l_1}^{m_1 *}(\alpha, \mathbf{p}) U_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{p} + \mathbf{k}) \\ &= \frac{2^{n_1 + l_1 + 1} \alpha^{n_1 + 1/2}}{F_{l_1}(n_1) \sqrt{\pi F_{n_1}(2n_1)}} \frac{2^{n_2 + l_2 + 1} \beta^{n_2 + 1/2}}{F_{l_2}(n_2) \sqrt{\pi F_{n_2}(2n_2)}} \end{aligned} \quad (4.97)$$

$$\int d\mathbf{p} \frac{C_{n_1-l_1}^{l_1+1} \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + p^2}} \right) C_{n_2-l_2}^{l_2+1} \left(\frac{\beta}{\sqrt{\beta^2 + (\mathbf{p} + \mathbf{k})^2}} \right)}{(\alpha^2 + p^2)^{(n_1+l_1+1)/2} [\beta^2 + (\mathbf{p} + \mathbf{k})^2]^{(n_2+l_2+1)/2}}$$

$$S_{l_1}^{m_1*}(-i\mathbf{p}) S_{l_1}^{m_1}[-i(\mathbf{p} + \mathbf{k})] e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{p}) \cdot \mathbf{R}}$$

ifadesi ile karşılaştırılır. Burada Gegenbauer polinomları için (3.43) eşitliği ile verilen tanım kullanılıp katsayılar düzenlendiğinde aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}, \mathbf{k}) = 2^{2(n_1+n_2+1)} \alpha^{n_1-l_1+1/2} \beta^{n_2-l_2+1/2} \frac{(n_1-l_1)!(n_2-l_2)!}{\pi \sqrt{(2n_1)!(2n_2)!}}$$

$$\sum_{s=0}^{E[(n_1-l_1)/2]} \sum_{r=0}^{E[(n_2-l_2)/2]} \frac{(-1)^{s+r}}{(2\alpha)^{2s} (2\beta)^{2r}} \frac{(n_1-s)!(n_2-r)!}{s!r!(n_1-l_1-2s)!(n_2-l_2-2r)!} \quad (4.98)$$

$$\int d\mathbf{p} \frac{S_{l_1}^{m_1*}(-i\mathbf{p}) S_{l_2}^{m_2}[-i(\mathbf{p} + \mathbf{k})] e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{p}) \cdot \mathbf{R}}}{(\alpha^2 + p^2)^{n_1-s+1} [\beta^2 + (\mathbf{p} + \mathbf{k})^2]^{n_2-r+1}}$$

Bu ifadedeki katı küresel harmonikler ile $e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{p}) \cdot \mathbf{R}}$ ifadesinin çarpımının EK 3’de detayları verilen küresel harmonik gradyent işlemcileri cinsinden ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$S_{l_1}^{m_1*}(-i\mathbf{p}) S_{l_2}^{m_2}[-i(\mathbf{p} + \mathbf{k})] e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{p}) \cdot \mathbf{R}}$$

$$= (-1)^{l_1} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} S_{l_1}^{m_1*}(\nabla_{\mathbf{R}}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} S_{l_2}^{m_2}(\nabla_{\mathbf{R}}) e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{p}) \cdot \mathbf{R}} \quad (4.99)$$

Küresel gradyent işlemcileri cinsinden verilen ifade, eşitlik (4.98)’de kullanıldığında

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}, \mathbf{k}) = \frac{2^{2(n_1+n_2+1)} \alpha^{n_1-l_1+1/2} \beta^{n_2-l_2+1/2}}{\pi \sqrt{(2n_1)!(2n_2)!}} (n_1-l_1)!(n_2-l_2)!$$

$$\sum_{s=0}^{E[(n_1-l_1)/2]} \sum_{r=0}^{E[(n_2-l_2)/2]} \frac{(-1)^{s+r}}{(2\alpha)^{2s} (2\beta)^{2r}} \frac{(n_1-s)!(n_2-r)!}{s!r!(n_1-l_1-2s)!(n_2-l_2-2r)!} \quad (4.100)$$

$$(-1)^{l_1} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} S_{l_1}^{m_1*}(\nabla_{\mathbf{R}}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} S_{l_2}^{m_2}(\nabla_{\mathbf{R}}) I_{n_1-s+1, n_2-r+1}(\alpha, \beta, \mathbf{k}, \mathbf{R})$$

ifadesi ile karşılaştırılır. Burada $j_1 = n_1 - s + 1$ ve $j_2 = n_2 - r + 1$ olmak üzere

$$I_{j_1, j_2}(\alpha, \beta, \mathbf{k}, \mathbf{R}) = \int d\mathbf{p} \frac{e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{p}) \cdot \mathbf{R}}}{(\alpha^2 + p^2)^{j_1} [\beta^2 + (\mathbf{p} + \mathbf{k})^2]^{j_2}} \quad (4.101)$$

şeklinde bir integral tanımlanmıştır (Grotendorst ve Steinborn, 1985). $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - t\mathbf{k}$, $\alpha^2 + p^2 = a$ ve $(\mathbf{p} + \mathbf{k})^2 + \beta^2 = b$ tanımları altında bu integralin çözümü için aşağıdaki tanımdan faydalanılır (Joachain, 1975)

$$\frac{1}{a^{j_1} b^{j_2}} = \frac{(j_1 + j_2 - 1)!}{(j_1 - 1)!(j_2 - 1)!} \int_0^1 dt \frac{(1-t)^{j_1-1} t^{j_2-1}}{[bt + (1-t)a]^{j_1+j_2}} \quad (4.102)$$

ve karşılaşılan ifadede birtakım düzenlemeler yapılırsa (4.100) eşitliğinde yer alan $I_{n_1-s+1, n_2-r+1}(\alpha, \beta, \mathbf{k}, \mathbf{R})$ integrali

$$I_{j_1, j_2}(\alpha, \beta, \mathbf{k}, \mathbf{R}) = \frac{(j_1 + j_2 - 1)!}{(j_1 - 1)!(j_2 - 1)!} \int_0^1 dt (1-t)^{j_1-1} t^{j_2-1} e^{-i(1-t)\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int d\mathbf{p} \frac{e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}}}{[p^2 + [\gamma(t)]^2]^{j_1+j_2}} \quad (4.103)$$

şeklinde elde edilir. Burada $[\gamma(t)]^2 = k^2 t(1-t) + \alpha^2(1-t) + \beta^2 t$ 'dir. $I_{j_1, j_2}(\alpha, \beta, \mathbf{k}, \mathbf{R})$ integralindeki $\mathbf{p}$ üzerinden tanımlı integralde $e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}}$ için (3.33) eşitliği ile verilen Rayleigh düzlem dalga açılımı yapıp oluşan integral çözümlendiğinde

$$\int d\mathbf{p} \frac{e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}}}{[p^2 + [\gamma(t)]^2]^{j_1+j_2}} = \frac{4\pi^{5/2}}{[\gamma(t)]^{2(j_1+j_2)-3}} B_{j_1+j_2-1,0}^0[\gamma(t), \mathbf{R}] \quad (4.104)$$

şeklinde, genel tanımı (2.28) eşitliği ile verilen Bessel tip orbitaler cinsinden elde edilir. Bu durumda (4.103) eşitliği ile verilen ifade aşağıdaki gibi olur:

$$I_{j_1, j_2}(\alpha, \beta, \mathbf{k}, \mathbf{R}) = 4\pi^{5/2} \frac{(j_1 + j_2 - 1)!}{(j_1 - 1)!(j_2 - 1)!} \int_0^1 dt \frac{(1-t)^{j_1-1} t^{j_2-1} e^{-i(1-t)\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}}{[\gamma(t)]^{2(j_1+j_2)-3}} B_{j_1+j_2-1,0}^0[\gamma(t), \mathbf{R}] \quad (4.105)$$

Eşitlik (4.98) ile verilen ifade ile yukarıdaki integral ifadesi birleştirilip katsayılar düzenlenmesiyle oluşan yeni ifade aşağıdaki gibi olur:

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}, \mathbf{k}) = (-1)^{l_1} \pi^{3/2} \frac{2^{2(n_1+n_2+2)} \alpha^{n_1-l_1+1/2} \beta^{n_2-l_2+1/2}}{\sqrt{(2n_1)!(2n_2)!}} \quad (4.106)$$

$$\begin{aligned}
& (n_1 - l_1)!(n_2 - l_2)! \sum_{s=0}^{[(n_1 - l_1)/2]} \sum_{r=0}^{[(n_2 - l_2)/2]} \frac{(-1)^{s+r}}{(2\alpha)^{2s} (2\beta)^{2r} s! r!} \\
& \frac{(n_1 + n_2 - s - r + 1)!}{(n_1 - l_1 - 2s)!(n_2 - l_2 - 2r)!} e^{-ik \cdot R} S_{l_1}^{m_1^*}(\nabla_R) e^{ik \cdot R} S_{l_2}^{m_2}(\nabla_R) \\
& \int_0^1 dt \frac{(1-t)^{n_1-s} t^{n_2-r} e^{-i(1-t)k \cdot R}}{[\gamma(t)]^{2(n_1+n_2-s-r)+1}} B_{n_1+n_2-s-r+1,0}^0[\gamma(t), \mathbf{R}]
\end{aligned}$$

Yukarıda elde edilen ifadedeki integralin çözülebilmesi için daha basit hale getirilmelidir. Buradaki Bessel tip orbital için

$$f(x) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{f^{(p)}(a)}{p!} (x-a)^p \quad (4.107)$$

şeklinde tanımlı Taylor açılımı (Weber ve Arfken, 2003) yapılabilir. Bu seri $x = a$ durumunda yakınsaktır. Taylor açılımı tanımında $f^{(p)}(a)$, $f(x)$ fonksiyonunun p . türevinin $x = a$ durumundaki karşılığıdır. Eşitlik (4.106)'da yer alan Bessel tip orbital için, $\lambda^2 = \gamma^2(t)$ ve $\delta^2 = \gamma^2(1/2)$ olmak üzere, δ^2 civarında Taylor açılımı yapıldığında

$$B_{n,l}^m(\lambda, \mathbf{r}) = \left(\frac{\lambda}{2}\right)^{2n+l-1} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(n+l+1)_p}{p!} \left[1 - \frac{\lambda^2}{\delta^2}\right]^p B_{n+p,l}^m(\delta, \mathbf{r}) \quad (4.108)$$

tanımı elde edilir (Filter ve Steinborn, 1978). Burada $(n+l+1)_p$, (3.40) eşitliği ile verilen Pochhammer sembolüdür. Bessel tip orbital için (4.108) ifadesi ile verilen Taylor açılımında serinin yakınsaklığı $|1 - \lambda^2 / \delta^2| < 1$ durumunda sağlanmaktadır. Eşitlik (4.108)'de $n = n_1 + n_2 - s - r + 1$, $l = 0$ ve $m = 0$ alınarak oluşturulan ifade (4.106) eşitliğinde yerine yazılıp katsayılar düzenlendiğinde aşağıdaki ifadeye ulaşılır:

$$\begin{aligned}
S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}, \mathbf{k}) &= \frac{(-1)^{l_1} \pi^{3/2} 2^{2(n_1+n_2+2)}}{\sqrt{(2n_1)!(2n_2)!}} \alpha^{n_1-l_1+1/2} \beta^{n_2-l_2+1/2} (n_1-l_1)!(n_2-l_2)! \\
& \sum_{s=0}^{E[(n_1-l_1)/2]} \sum_{r=0}^{E[(n_2-l_2)/2]} \frac{(-1)^{s+r}}{(2\alpha)^{2s} (2\beta)^{2r} s! r!} \frac{(n_1+n_2-s-r+1)!}{(n_1-l_1-2s)!(n_2-l_2-2r)!} \\
& \frac{1}{\delta^{2(n_1+n_2-s-r)+1}} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(n_1+n_2-s-r+2)_p}{p!} e^{-ik \cdot R} S_{l_1}^{m_1^*}(\nabla_R) e^{ik \cdot R} S_{l_2}^{m_2}(\nabla_R)
\end{aligned} \quad (4.109)$$

$$B_{n_1+n_2-s-r+p+1,0}^0(\delta, \mathbf{r}) \int_0^1 dt (1-t)^{n_1-s} t^{n_2-r} \left[1 - \frac{\lambda^2}{\delta^2} \right]^p e^{-i(1-t)\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$$

Yukarıdaki ifadedeki küresel gradiyent işlemcilerinin, ilişkili fonksiyonlara uygulanması sonucunda

$$\begin{aligned} & S_{l_1}^{m_1*}(\nabla_R) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} S_{l_2}^{m_2}(\nabla_R) e^{-i(1-t)\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} B_{n_1+n_2-s-r+p+1,0}^0(\delta, \mathbf{r}) \\ &= (-1)^{l_1} (4\pi)^{3/2} (2l_1+1)!! (2l_2+1)!! \\ & \sum_{l_1'=0}^{l_1} \sum_{m_1'} \frac{\langle l_1 m_1 | l_1' m_1' | l_1 - l_1' m_1 - m_1' \rangle}{(2l_1'+1)!! [2(l_1-l_1')+1]!!} S_{l_1-l_1'}^{m_1-m_1'*} (it\mathbf{k}) \delta^{l_1'} \\ & \sum_{l_2'=0}^{l_2} \sum_{m_2'} \frac{\langle l_2 m_2 | l_2' m_2' | l_2 - l_2' m_2 - m_2' \rangle}{(2l_2'+1)!! [2(l_2-l_2')+1]!!} S_{l_2-l_2'}^{m_2-m_2'} [-i(1-t)\mathbf{k}] (-\delta)^{l_2'} \\ & e^{it\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \sum_{l=l_{\min}}^{l_1+l_2} \binom{2}{l} \langle l_2' m_2' | l_1' m_1' | l m_2 - m_1' \rangle \\ & \sum_{j=0}^{\Delta l} (-1)^j \binom{\Delta l}{j} B_{n_1+n_2-s-r+p-l-j+1,l}^{m_2-m_1'}(\delta, \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (4.110)$$

ifadesi oluşur (Grotendorst ve Steinborn, 1985). Burada $\Delta l = (l_1' + l_2' - l) / 2$ 'dir.

(4.110) ifadesi (4.109) denkleminde yerine yazıldığında ve katsayılar ve katı küresel harmonikler ile ilgili bazı düzenlemeler yapıldığında STO'ların çarpımının Fourier dönüşümü ifadesi aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\begin{aligned} S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}, \mathbf{k}) &= \frac{(2\pi)^3 2^{2(n_1+n_2+2)}}{\sqrt{(2n_1)!(2n_2)!}} \alpha^{n_1-l_1+1/2} \beta^{n_2-l_2+1/2} \\ & (n_1-l_1)!(n_2-l_2)!(2l_1+1)!!(2l_2+1)!! \\ & \sum_{s=0}^{E[(n_1-l_1)/2]} \sum_{r=0}^{E[(n_2-l_2)/2]} \frac{(-1)^{s+r}}{(2\alpha)^{2s} (2\beta)^{2r} s!r!} \frac{1}{\delta^{2(n_1+n_2-s-r)+1}} \\ & \frac{(n_1+n_2-s-r+1)!}{(n_1-l_1-2s)!(n_2-l_2-2r)!} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(n_1+n_2-s-r+2)_p}{p!} \\ & \sum_{l_1'=0}^{l_1} \sum_{m_1'} \frac{\langle l_1 m_1 | l_1' m_1' | l_1 - l_1' m_1 - m_1' \rangle}{(2l_1'+1)!! [2(l_1-l_1')+1]!!} S_{l_1-l_1'}^{m_1-m_1'*} (it\mathbf{k}) \delta^{l_1'} \end{aligned} \quad (4.111)$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{l_2=0}^{l_2} \sum_{m_2} \frac{\langle l_2 m_2 | l_2' m_2' | l_2 - l_2' m_2 - m_2' \rangle}{(2l_2' + 1)!! [2(l_2 - l_2') + 1]!!} S_{l_2 - l_2'}^{m_2 - m_2'} [-i(1-t)\mathbf{k}] (-\delta)^{l_2'} \\
& \sum_{l=l_{\min}}^{l_1+l_2'} {}^{(2)} \langle l_2' m_2' | l_1' m_1' | l m_2' - m_1' \rangle \\
& \sum_{j=0}^{\Delta l} (-1)^j \binom{\Delta l}{j} B_{n_1+n_2-s-r+p-l-j+1, l}^{m_2'-m_1'}(\delta, \mathbf{r}) \\
& \int_0^1 dt e^{-i(1-t)\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} (1-t)^{n_1-s+l_2-l_2'} t^{n_2-r+l_1-l_1'} \left[1 - \frac{\gamma^2(t)}{\delta^2} \right]^p
\end{aligned}$$

STO'ların iki-merkezli çarpımının Fourier dönüşümü ifadesindeki integral ifadesi $n_1 - s + l_2 - l_2' = a$, $n_2 - r + l_1 - l_1' = b$ ve $p = c$ olmak üzere aşağıdaki gibidir:

$$I_t = \int_0^1 dt e^{-i(1-t)\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} (1-t)^a t^b \left[1 - \frac{\gamma^2(t)}{\delta^2} \right]^c \quad (4.112)$$

Bu ifadedeki $\left[1 - (\gamma^2(t)/\delta^2) \right]^c$ terimi için (4.6) eşitliği ile verilen binom açılımı yapılır.

$$\left[1 - \frac{\gamma^2(t)}{\delta^2} \right]^c = \sum_{k_1=0}^c \binom{c}{k_1} \frac{(-1)^{k_1}}{\delta^{2k_1}} [\gamma^2(t)]^{k_1} \quad (4.113)$$

Buradaki $[\gamma^2(t)]^{k_1}$ terimi

$$[\gamma^2(t)]^{k_1} = [k^2 t(1-t) + \alpha^2(1-t) + \beta^2 t]^{k_1} \quad (4.114)$$

şeklinde tanımlı olup, onun binom açılımı ise aşağıdaki gibidir:

$$[\gamma^2(t)]^{k_1} = \sum_{k_2=0}^{k_1} \binom{k_1}{k_2} [k^2 t(1-t)]^{k_2} [\alpha^2(1-t) + \beta^2 t]^{k_1-k_2} \quad (4.115)$$

Bu ifadedeki $[\alpha^2(1-t) + \beta^2 t]^{k_1-k_2}$ terimi için tekrar bir binom açılımı yapıldığında

$$[\alpha^2(1-t) + \beta^2 t]^{k_1-k_2} = \sum_{k_3=0}^{k_1-k_2} \binom{k_1-k_2}{k_3} [\alpha^2(1-t)]^{k_3} [\beta^2 t]^{k_1-k_2-k_3} \quad (4.116)$$

elde edilir. Bu ifade (4.113) eşitliğinde yerine yazıldığında ise aşağıdaki ifadeye ulaşılır.

$$[\gamma^2(t)]^{k_1} = \sum_{k_2=0}^{k_1} \sum_{k_3=0}^{k_1-k_2} \binom{k_1}{k_2} \binom{k_1-k_2}{k_3} [k^2 t(1-t)]^{k_2} [\alpha^2(1-t)]^{k_3} [\beta^2 t]^{k_1-k_2-k_3} \quad (4.117)$$

Bu durumda, elde edilen (4.117) eşitliği ile verilen ifade, (4.113) eşitliğinde yerine yazıldığında aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\left[1 - \frac{\gamma^2(t)}{\delta^2}\right]^c = \sum_{k_1=0}^c \sum_{k_2=0}^{k_1} \sum_{k_3=0}^{k_1-k_2} \binom{c}{k_1} \binom{k_1}{k_2} \binom{k_1-k_2}{k_3} \quad (4.118)$$

$$\frac{(-1)^{k_1}}{\delta^{2k_1}} [k^2 t(1-t)]^{k_2} [\alpha^2 (1-t)]^{k_3} [\beta^2 t]^{k_1-k_2-k_3}$$

Bu ifadedeki binom katsayıları faktöriyel fonksiyonları cinsinden yazılıp, katsayılar ve terimlerin üsleri ile ilgili birtakım düzenlemeler yapıldığında aşağıdaki sonuç elde edilir:

$$\left[1 - \frac{\gamma^2(t)}{\delta^2}\right]^c = \sum_{k_1=0}^c \sum_{k_2=0}^{k_1} \sum_{k_3=0}^{k_1-k_2} \frac{(-1)^{k_1}}{\delta^{2k_1}} \frac{c!}{(c-k_1)!k_2!k_3!(k_1-k_2-k_3)!} \quad (4.119)$$

$$k^{2k_2} \alpha^{2k_3} \beta^{2(k_1-k_2-k_3)} t^{k_1-k_3} (1-t)^{k_2+k_3}$$

Yukarıdaki ifade (4.112) eşitliği ile verilen integralde yerine yazılıp birtakım düzenlemeler yapıldığında

$$I_t = \sum_{k_1=0}^c \sum_{k_2=0}^{k_1} \sum_{k_3=0}^{k_1-k_2} \frac{(-1)^{k_1}}{\delta^{2k_1}} \frac{c!k^{2k_2} \alpha^{2k_3} \beta^{2(k_1-k_2-k_3)}}{(c-k_1)!k_2!k_3!(k_1-k_2-k_3)!} \quad (4.120)$$

$$\int_0^1 dt e^{-i(1-t)\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} (1-t)^{a+k_2+k_3} t^{b+k_1-k_3}$$

ifadesi elde edilir. Burada integral içinde yer alan $(1-t)^{a+k_2+k_3}$ terimi için binom açılımı yapılır:

$$(1-t)^{a+k_2+k_3} = \sum_{k_4=0}^{a+k_2+k_3} \binom{a+k_2+k_3}{k_4} (-1)^{k_4} (t)^{k_4} \quad (4.121)$$

Bu ifade (4.120) eşitliğinde yerine yazılır ve bazı düzenlemeler yapılırsa şu şekilde elde edilir:

$$I_t = \sum_{k_1=0}^c \sum_{k_2=0}^{k_1} \sum_{k_3=0}^{k_1-k_2} \sum_{k_4=0}^{a+k_2+k_3} \frac{(-1)^{k_1+k_4} (a+k_2+k_3)!}{\delta^{2k_1} k_4! (a+k_2+k_3-k_4)!} \quad (4.122)$$

$$\frac{c!k^{2k_2} \alpha^{2k_3} \beta^{2(k_1-k_2-k_3)}}{(c-k_1)!k_2!k_3!(k_1-k_2-k_3)!} \int_0^1 dt e^{-i(1-t)\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} t^{b+k_1+k_4-k_3}$$

Yukarıdaki eşitlikte yer alan integral $n = b + k_1 + k_4 - k_3$ olmak üzere aşağıdaki gibi tanımlansın:

$$I_n = \int_0^1 dt e^{-i(1-t)k.R} t^n \quad (4.123)$$

İntegraldeki $e^{-i(1-t)k.R}$ ifadesi için Euler açılımı yapılabilir. Euler açılımı

$$e^{-ix} = \cos x - i \sin x \quad (4.124)$$

şeklinde tanımlıdır (Boas, 1983). Bu tanım $e^{-i(1-t)k.R}$ teriminin Euler açılımı için kullanıldığında ve eşitlik (4.123) ile verilen integralde yerine yazıldığında aşağıdaki integral oluşur:

$$I_n = \int_0^1 dt \left\{ \cos[(1-t)kR] + i \sin[(t-1)kR] \right\} t^n \quad (4.125)$$

Bu integral

$$A_n = \int_0^1 dt \cos[(1-t)kR] t^n \quad (4.126)$$

ve

$$B_n = \int_0^1 dt \sin[(t-1)kR] t^n \quad (4.127)$$

olmak üzere aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$I_n = A_n + iB_n \quad (4.128)$$

Detayları EK 4’de verilmiş olan A_n ve B_n integrallerinin değeri

$$A_n = \frac{n(1-n)}{(kR)^2} (-1 + A_{n-2}) \quad (4.129)$$

$$B_n = \frac{1}{kR} \left(-1 + \frac{n(1-n)}{kR} B_{n-2} \right)$$

şeklinde. A_0 , A_1 ve B_0 , B_1 başlangıç değerleri kullanılarak A_n ve B_n ’in tüm değerleri hesaplanabilmektedir.

4.4 Gaunt Katsayılarının Hesaplanması

Gaunt katsayılarının genel tanımı iki farklı durum için bölüm 2.3’te eşitlik (2.50) ile verilmiştir. Bu tanımlardan biri $M = m_1 + m_2$ durumu için $C_{m_1 m_2 M}^{l_1 l_2 l}$ şeklinde temsil edilen Clebsch-Gordan katsayılarının çarpımı cinsinden aşağıdaki gibidir (Xu, 1996):

$$C^l(m_1, l_1, m_2, l_2) = \left[\frac{(l_1 + m_1)!(l_2 + m_2)!(l - M)!}{(l_1 - m_1)!(l_2 - m_2)!(l + M)!} \right]^{1/2} C_{000}^{l_1 l_2 l} C_{m_1 m_2 M}^{l_1 l_2 l} \quad (4.130)$$

Diğer tanım ise $M = m_1 - m_2$ durumu için

$$C^l(m_1, l_1, m_2, l_2) = \sqrt{\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}{4\pi(2l + 1)}} C_{000}^{l_1 l_2 l} C_{m_1 - m_2 M}^{l_1 l_2 l} \quad (4.131)$$

şeklinde tanımlanmıştır (Biedenharn ve Louck, 1981).

Gaunt katsayılarının (4.130) ve (4.131) eşitlikleri ile verilen tanımlarında yer alan Clebsch-Gordan katsayıları binom katsayıları cinsinden aşağıdaki gibi ifade edilmektedir (Varshalovich vd, 1988):

$$C_{\alpha\beta\gamma}^{abc} = \delta_{\gamma, \alpha+\beta} \left[\frac{F_{J-2c}(2a)F_{J-2c}(2b)}{F_{J-2c}(J+1)F_{a-\alpha}(2a)F_{b-\beta}(2b)F_{c-\gamma}(2c)} \right]^{\frac{1}{2}} \sum_z (-1)^z F_z(J-2c)F_{a-\alpha-z}(J-2b)F_{b+\beta-z}(J-2a) \quad (4.132)$$

Burada $J = a + b + c$ 'dir. Bu tanım, $M = m_1 + m_2$ durumu için (4.130) eşitliği ile verilen ifadede kullanıldığında ve birtakım düzenlemeler yapıldığında Gaunt katsayısı ilgili durum için aşağıdaki gibi elde edilir (Yükçü vd, 2019):

$$C^l(m_1, l_1, m_2, l_2) = \delta_{M, m_1+m_2} \left[\frac{(l_1 + m_1)!(l_2 + m_2)!(l - M)!}{(l_1 - m_1)!(l_2 - m_2)!(l + M)!} \right]^{1/2} \frac{F_{l_1+l_2-l}(2l_1)F_{l_1+l_2-l}(2l_2)}{F_{l_1+l_2-l}(l_1+l_2+l+1)} \left[F_{l_1}(2l_1)F_{l_2}(2l_2)F_l(2l)F_{l_1-m_1}(2l_1)F_{l_2-m_2}(2l_2)F_{l-M}(2l) \right]^{-1/2} \sum_z (-1)^z F_z(l_1+l_2-l)F_{l_1-z}(l_1-l_2+l)F_{l_2-z}(-l_1+l_2+l) \sum_t (-1)^t F_t(l_1+l_2-l)F_{l_1-m_1-t}(l_1-l_2+l)F_{l_2+m_2-t}(-l_1+l_2+l) \quad (4.133)$$

Clebsch-Gordan katsayıları için (4.132) eşitliği ile verilen tanım $M = m_1 - m_2$ durumu için (4.131) eşitliği ile verilen ifadede kullanıldığında Gaunt katsayısı ilgili durum için

$$C^l(m_1, l_1, m_2, l_2) = \delta_{M, m_1-m_2} \sqrt{\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}{4\pi(2l + 1)}} \frac{F_{l_1+l_2-l}(2l_1)F_{l_1+l_2-l}(2l_2)}{F_{l_1+l_2-l}(l_1+l_2+l+1)} \left[F_{l_1}(2l_1)F_{l_2}(2l_2)F_l(2l)F_{l_1-m_1}(2l_1)F_{l_2+m_2}(2l_2)F_{l-M}(2l) \right]^{-1/2} \sum_z (-1)^z F_z(l_1+l_2-l)F_{l_1-z}(l_1-l_2+l)F_{l_2-z}(-l_1+l_2+l) \quad (4.134)$$

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

şeklinde faktöriyel fonksiyonları cinsinden elde edilir (Yükçü vd, 2019).

Gaunt katsayıları için elde edilen bu tanımlar kullanılarak Mathematica (Wolfram, 1998) programlama dilinde EK 5’de verilen program oluşturulmuş ve bazı kuantum durumları için hesaplanan değerler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Gaunt katsayıları için sayısal sonuçlar.

l_1	m_1	l_2	m_2	l	M	Program 1 (EK 5)
1	0	2	-1	1	-1	$1.26156626101008 \times 10^{-1}$
2	1	2	0	2	1	$9.01118757864343 \times 10^{-2}$
3	2	2	2	1	0	$1.84674390922372 \times 10^{-1}$
4	-2	2	-1	6	-3	$1.33596473665471 \times 10^0$
9	-4	3	3	8	-7	$3.50977122436211 \times 10^{-2}$
12	8	5	5	7	3	$-1.25793212337785 \times 10^{-1}$
15	0	6	-3	11	3	$1.46598246853208 \times 10^{-1}$
22	-10	8	-6	24	-4	$-1.22490638221067 \times 10^{-1}$
25	6	20	-6	15	0	$-1.90999397005748 \times 10^{-1}$
35	0	20	12	25	-12	$-6.82283783783518 \times 10^{-2}$
50	-13	45	8	25	-5	$1.45344426948225 \times 10^{-4}$

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Moleküler enerji hesabının HFR yöntemi kullanılarak yapılması hedeflendiğinde, birtakım integrallerle karşılaşmaktadır. Moleküler integraller olarak isimlendirilen bu integraller, bir- ve iki-elektron integralleri olarak sınıflandırılmaktadır. Ayrıca bu integraller; bir-, iki-, üç- veya çok merkezli olabilmektedir. Bu çalışmada, moleküler enerji hesaplamaları sırasında karşılaşılan moleküler integrallerin hesaplanması amaçlanmıştır. Buna uygun olarak ikinci bölümde, hakkında detaylı bilgi verilen STO'lar kullanılarak, üçüncü bölümde tanımlanan moleküler integraller hesaplanmıştır. Dördüncü bölümde verilen bu hesaplamalara, konum uzayında bir b -atom çekirdeğinde yerleşmiş olan küresel koordinatlarda tanımlı STO'nun, kaynaklarda (Bouferguene, 2005) mevcut bir taşıma formülü ile bir a -merkezine taşınması ile başlanmıştır. Bu taşıma işlemi sonucunda elde edilen ifadede $(R+r)^{-k-i-1}$ terimi için binom açılımı yapılmış ve bu açılım koşullu taşınmış STO ifadelerinin oluşmasına neden olmuştur. Konum uzayında ve küresel koordinatlarda yapılan bu taşıma işlemi sonucunda taşınmış STO'lar için sonlu ve sonsuz toplamaları içeren bir tanım elde edilmiştir.

STO'nun taşınmış ifadesinden faydalanılarak, örtme integrali için konum uzayında yapılan hesaplamalar sonucunda binom ve Gaunt katsayılarının, faktöriyel ve yardımcı fonksiyonların sonsuz toplamalarını içeren bir analitik ifade elde edilmiştir.

Hibrit integrali küresel koordinatlarda oluşturulmuş olup, bu integralde yer alan STO'lar için uygun taşıma işlemi ile aynı merkezli STO'ların çarpımı için doğrusallaştırma işlemleri yapılmıştır. Aynı merkezli iki STO'nun çarpımının yeni tek bir STO olarak ifade edilmesini sağlayan ve küresel yük yoğunluğu olarak tanımlanan bu çarpım kullanılarak, oluşturulan yeni hibrit integrali ifadesinde $1/r_{12}$ için verilen bir tanım kullanılmıştır. Hesaplamalar sırasında karşılaşılan integrallerde, integrallerin sınırları içerisinde tanımlı olan STO'lar kullanılmıştır. Sonuç olarak, hibrit integralinin analitik ifadesi, Gaunt ve binom katsayıları ile yardımcı fonksiyonların sonlu ve sonsuz seri toplamaları cinsinden elde edilmiştir.

Coulomb integralinde, hibrit integraline benzer şekilde, aynı merkezli STO'lar tek bir STO olarak ifade edilmiştir. Ancak burada, hibrit integralinden farklı olarak, integralde yer alan dört STO için bu işlem yapılmıştır. Daha sonra oluşan ifadede yer alan bir STO için taşıma işlemi yapılmış ve hibrit integraline benzer adımlar takip edilerek yapılan işlemler sonucunda Coulomb integrali için analitik ifade elde edilmiştir. Değiş-tokuş integralinde ise iki STO için iki taşıma işlemi yapılması ve benzer işlemlerin tekrarlanmasıyla, bu integral için sonlu ve sonsuz toplamlar içeren bir analitik ifade elde edilmiştir.

Moleküler integraller için yapılan hesaplamalar, analitik ve sayısal olarak iki aşamada gerçekleşmektedir. Yukarıda bahsi geçen ve bölüm 4.2'de verilen tüm hesaplamalar moleküler integraller için yapılan analitik hesaplamalardır. Bu hesaplamaların doğruluğu, hesaplamanın her aşamasında doğru yöntem ve yaklaşımların yapılmasına bağlıdır. Kaynaklarda (Magnasco vd, 1999; Magnasco ve Rapallo, 2000) konum uzayında, küresel koordinatlarda taşıma formüllerinin kullanılmasıyla örtme, hibrit, Coulomb ve değiş-tokuş integrali için analitik ifadeler oluşturulmuştur. Bu ifadeler, kullanılan yöntemle ilişkili olarak sonsuz toplamlar içermektedir. Bahsi geçen ve sonsuz toplamlar içeren örtme, hibrit ve Coulomb integrallerinin analitik ifadeleri için Mathematica programlama dili kullanılarak literatürle uyumlu sayısal sonuçlar üretilmiştir (Kurt ve Yükçü, 2016). Sayısal sonuçlar ile ilgili olarak Çizelge 5.1'de ilgili moleküler integral hesabında kullanılan STO'lara ait kuantum sayıları ve perdeleme sabitleri ile Çizelge 5.2'de ilgili moleküler integrale ait çekirdekler arası mesafenin $R = 2.5a_0$ olduğu durum için sayısal değerler verilmiştir.

Çizelge 5.1. Slater tip orbitaller.

Örtme integrali için kuantum sayıları ve perdeleme sabitleri					
Numara	χ_a	c_a	Sembol	χ_b	c_b
1	1 0 0	1.3	a	1 0 0	6.2
2	2 1 -1	2.4	b	2 1 -1	4.1
3	2 1 0	0.6	c	2 1 0	2.3
4	2 1 1	4.2	d	2 1 1	4.2
Hibrit ve Coulomb integrali için kuantum sayıları ve perdeleme sabitleri					
Numara	χ_a	c_a	Sembol	χ_b	c_b
1	1 0 0	5.2	a	2 0 0	4.1
2	2 1 0	3.1	b	2 1 -1	3.1
3	2 1 1	4.0	c	3 1 1	1.5
4	3 2 -2	1.8	d	3 2 0	2.5
5	3 2 -1	2.2	e	3 2 1	3.0
6	10 2 0	0.2	f	4 2 2	0.5

Çizelgede χ_a ile gösterilen a -atom çekirdeğinde yerleşmiş, c_a perdeleme sabitli $(n_a l_a m_a)$ kuantum durumundaki STO'yu temsil etmektedir. Benzer şekilde χ_b de b -atom çekirdeğinde yerleşmiş c_b perdeleme sabitli $(n_b l_b m_b)$ kuantum durumundaki STO'dur.

Çizelge 5.2. Moleküler integraller için sayısal sonuçlar.

Örtme integrali			
$\langle 2 b \rangle$	0.254205622595333 -01	$\langle 3 a \rangle$	0.781284631319712 -01
$\langle 3 c \rangle$	0.176576741874821 -01	$\langle 4 d \rangle$	0.365615206241268 -02
Hibrit integrali			
$(23 2c)$	0.509491953017011 -02	$(41 5c)$	-0.449504639217050 -03
$(62 1d)$	0.597523872977930 -13	$(45 1c)$	-0.238903584677510 -03
Coulomb integrali			
$(14 fe)$	0.231738555400979 -03	$(45 ba)$	0.106997591774134 -01
$(23 bd)$	-0.102467495125640 -04	$(62 ce)$	-0.102344827241520 -11

Moleküler integraller için çizelgede verilen değerler, sonsuz toplam içeren analitik ifadelerin programlanması ile oluşturulmuştur. Örtme integrali için bölüm 3.3'te verilen analitik ifade göz önüne alındığında, bir tane sonsuz toplam ifadesi içerdiği görülmektedir. Ancak bu integralin analitik ifadesinin içerdiği ve EK 2'de bazı özellikleri verilen yardımcı fonksiyonlardan bazılarının da sonsuz toplamlar cinsinden tanımlı olduğu bilinmektedir. Sonsuz toplamlar içeren analitik ifadeler programlanırken, programın bu hesaplamayı yaparken gözeticeği belirli bir hassasiyet ölçüsü belirlenir. Bu ölçü, atom ve molekül fiziği çalışmalarında (ihtiyaca göre) çoğunlukla 10^{-15} mertebesinde alınır. Bunun anlamı, sonsuz toplamın i . terimi için hesaplanan değer ile $(i+1)$. terimi için hesaplanan terim kıyaslanır ve bunlar arasındaki fark belirlenen hassaslık ölçüsü mertebesinde ise $(i+1)$. terim için hesaplanan değer sonsuz toplamın değeri olarak kabul edilir. Eğer aradaki fark bu hassaslık ölçüsünden daha büyük ise, işlem bu ölçüye ulaşıncaya kadar tekrar edilir. Bu işlem, programlanan analitik ifadenin belirlenen hassaslık ölçüsüne göre yakınsadığını ifade etmektedir.

Sonsuz toplamlar içeren bir ifade eğer yakınsak ise yapılan hesaplamalar bir anlam taşımaktadır. Hesabı yapılan analitik ifadenin doğruluğu, bu ifadenin programının yapılıp sayısal sonuçlarının literatürle uyumlu olup olmamasına bağlıdır.

Bazen de sonsuz toplam içeren bir ifadenin yakınsak olduğu bilinir fakat yakınsama hızına bağlı olarak hesaplama süresi uzayabilmektedir. Bu gibi durumlarda literatürde birtakım hızlı yakınsatma teknikleri bulunmaktadır (Shanks, 1955; Weniger, 1989; Weniger, 1991).

Her biri bir tane sonsuz toplam içeren moleküler integraller için oluşturulmuş programların ürettiği ve Çizelge 5.2’de verilen sayısal sonuçların tümü 10^{-15} mertebesinde bir hassaslık ölçüsüne göre hesaplanmıştır. Birden fazla sonsuz toplam söz konusu olduğunda, sayısal hesaplamaların yapılması oldukça zorlaşmaktadır. Bu zorluk, eğer birinci sonsuz toplam m . terimde, ikinci sonsuz toplam n . terimde yakınsıyor ise $m \times n$ tane işlemin yapılma süresi ve bilgisayarların işlem kapasitesi ile ilişkilidir. Hızlı yakınsatma teknikleri ile işlem sayısı $m \times n$ azaltılarak veya yüksek işlem kapasiteli bilgisayarlar (kuantum bilgisayarlar gibi) kullanılarak sonsuz toplamaların hesaplanmasında karşılaşılan güçlükler giderilebilir.

Bu çalışmada moleküler integraller için bölüm 4.2’de elde edilen tüm analitik ifadeler birden fazla sonsuz toplamlar içermektedir. Hesaplamaların her aşamasında oluşan ifadelerin yakınsaklıkları gözetilmiştir. Ancak çalışma; yukarıda bahsedilen, birden fazla sonsuz toplam içeren analitik ifadelerin programlanarak sayısal sonuçlar üretilmesi ile ilgili güçlükler nedeniyle, moleküler integrallerin değerlendirilmesi aşamalarından analitik ifade oluşturulması aşamasında sonlandırılmıştır. Bahsi geçen güçlüklerin giderilerek ve bu konu ile ilgili literatürde yer alan başka çalışmalar göz önüne alınarak bu ifadeler için sayısal hesaplamalar yapılabilir.

Moleküler integralleri hesaplama yöntemlerinden biri de, onlar için momentum uzayında temsiller oluşturmaktır. Bunun için bölüm 3.2’de detayları verilen Fourier dönüşüm yöntemi kullanılarak, hem hesabı yapılacak integralin hem de ilgili integralin içerdiği baz fonksiyonunun momentum uzayında ifade edilmesi gerekmektedir. Kaynaklarda (Guseinov vd, 1996), STO’nun Fourier dönüşüm ifadesi Gegenbauer polinomları cinsinden elde edilmiştir. Bu tez çalışması sırasında, konum uzayında tanımlı HTO’nun, Fourier dönüşümü alınarak momentum uzayında temsiline oluşturulduğu bir çalışma yapılmıştır. Buna göre, HTO’nun Fourier dönüşümü ifadesi, FT-STO ifadesine benzer şekilde, Gegenbauer polinomları veya hipergeometrik fonksiyonlar cinsinden elde edilmiştir (Yükçü ve Yükçü, 2018). Ayrıca bu çalışmada elde edilen bulgulara E. J. Weniger, birtakım yapıcı eleştiri ve önerilerde bulunmuştur (Weniger, 2019).

Bu tez çalışmasında yer alan bir diğer konu ise, taşınmış STO için Fourier dönüşüm ifadesinin oluşturulmasıdır. Bölüm 4.3'te verilen bu ifadenin kullanılması, momentum uzayında yapılacak olan hesaplamalarda, özellikle değiş-tokuş integrali için, konum uzayında taşıma yönteminin kullanılmasından daha ekonomik olabilir. Ayrıca yine bu bölümde momentum uzayında moleküler integral hesaplamalarında karşılaşılan STO'ların iki merkezli çarpımının Fourier dönüşümü ifadesi oluşturulmuştur. Oluşturulan bu ifade ile, momentum uzayında örtme, hibrit, Coulomb ve değiş-tokuş integralleri için konum uzayında yapılan hesaplamalardan daha pratik ve kullanışlı analitik ifadeler elde edilebilir. Bu bölümde yer alan çalışmalar genel olarak ileri çalışmalar için bir başlangıç ve öneri niteliğindedir.

Bu çalışmada ulaşılan son bulgular, moleküler integrallerin hesaplanması sırasında karşılaşılan Gaunt katsayıları ile ilgilidir. Bu katsayıların doğru bir şekilde hesaplanması, moleküler integraller için elde edilen analitik ifadelerden doğru sayısal sonuçlar elde edilmesini sağlamaktadır. Bu da moleküler integral hesaplamalarının da bir parçası olduğu enerji hesaplamalarının doğruluğunu etkilemektedir. Bu çalışmada, Clebsch-Gordan katsayıları ile ilişkili olan Gaunt katsayıları için, yeni ifadeler elde edilmiştir (Yükçü vd, 2019). Ayrıca bu ifadeler için EK 5'te verilen Mathematica programı kullanılarak, Çizelge 4.1'de verilen sayısal sonuçlar üretilmiştir. Üstelik, Mathematica programlama dili kullanılarak oluşturulmuş bu program, Wolfram Research Company'nin resmi web sitesinde *Wolfram Notebook Archive* (Wolfram Notebook Archive, 2020) bölümünde yayımlanmıştır.

KAYNAKLAR

- Ahlrichs, R. 1972. Asymptotic behaviour of atomic bound state wavefunctions. *Chemical Physics Letters*, 15, 609-612.
- Ahlrichs, R. 1973. Asymptotic behaviour of molecular bound state wavefunctions. *Chemical Physics Letters*, 18, 521-524.
- Atkins, P., Paula, J. and Friedman, R. 2009. *Quanta, Matter, and Change*. New York: W. H. Freeman and Company.
- Barnett, M. P. 2000. Symbolic calculation of auxiliary functions for molecular integrals over Slater orbitals. *International Journal of Quantum Chemistry*, 76 (3), 464-472.
- Bayman, B. F. 1978. A generalization of the spherical harmonic gradient formula. *Journal of Mathematical Physics*, 19, 2558-2562.
- Beiser, A. 1982. *Çağdaş Fiziğin Kavramları* (Çev. H. Yıldırım, M. Çetin ve Z. Gülsün) (İkinci Baskı). Diyarbakır: Diyarbakır Üniversitesi Basımevi.
- Biedenharn, I. C. and Louck, J. D. 1981. *Angular Momentum in Quantum Physics*. Massachusetts : AddisonWesley.
- Boas, M. L. 1983. *Mathematical Methods in the Physical Sciences*. Canada: John Wiley & Sons Inc.
- Bouferguene, A. 2005. Addition theorem of Slater type orbitals: a numerical evaluation of Barnett–Coulson/Löwdin functions. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 38 (13), 2899-2916.
- Bouferguene, A. and Rinaldi, D. 1994a. A new single-center method to compute molecular integrals of quantum chemistry in slater-type orbital basis of functions. *International Journal of Quantum Chemistry*, 50, 21-42.
- Bouferguene, A. and Fares, M. 1994b. Some convergence aspects of the one-center expansion methods. *International Journal of Quantum Chemistry*, 51, 345-356.
- Boys, S. F. 1950. Electronic wave functions - I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proceedings of the Royal Society A*, 200, 542-554.
- Bransden, B. H. and Joachain, C. J. 2000. *Quantum Mechanics* (Second edition). England: Pearson Education Limited.
- Buckingham, A. D. 1967. Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces. *Advances in Chemical Physics*, 12, 107-142.
- Crease, R. P. 2015. *Muhteşem Buluşlar: Pisagor'dan Einstein'a Bilimde Çığır Açan Denklemler*. (Çev. R. Gürdilek) Ankara: Akılçelen Kitaplar.
- Crease, R. P. and Goldhaber, A. S. 2016. *Kuantum Dönemi: Planck, Bohr, Einstein ve Heisenberg Belirsizliği Sevmeyi Bize Nasıl Öğretti*. (Çev. V. Arı) İstanbul: İstanbul Bilgi Üniversitesi Yayınları.

- Cruzan, O. R. 1962. Translational addition theorems for spherical vector wave functions. *Quarterly of Applied Mathematics*, 20, 33-40.
- Dorsett, H. and White, A. 2000. *Overview of Molecular Modelling and Ab initio Molecular Orbital Methods Suitable for Use with Energetic Materials*. Salisbury: DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory.
- Dunlap, B. I. 2002. Generalized Gaunt coefficients. *Physical Review A*, 66, 1-7 (32502).
- Dunlap, B. I. 2005. Angular momentum in molecular quantum mechanical integral evaluation. *Computer Physics Communications*, 165, 18-36.
- Dupuis, M., Rys, J. and King, H. F. 1976. Evaluation of molecular integrals over Gaussian basis functions. *The Journal of Chemical Physics*, 65, 111-116.
- Filter, E. and Steinborn, E. O. 1978. Extremely compact formulas for molecular two-center one-electron integrals and Coulomb integrals over Slater-type orbitals. *Physical Review A*, 18 (1), 1-11.
- Filter, E. and Steinborn, E. O. 1980. A matrix representation of the translation operator with respect to a basis set of exponentially declining functions. *Journal of Mathematical Physics*, 21 (12), 2725-2736.
- Gaunt, J. A. 1929. On the triplets of helium. *Philosophical Transactions Royal Society A*, 228, 151-196.
- Geller, M. 1963a. Two-center integrals over solid spherical harmonics. *The Journal of Chemical Physics*, 39 (1), 84-89.
- Geller, M. 1963b. Two electron, one and two center integrals. *The Journal of Chemical Physics*, 39, 853.
- Geller, M. and Griffith, R. W. 1964. Zero-field splitting, one- and two-center Coulomb-type integrals. *The Journal of Chemical Physics*, 40 (8), 2309-2325.
- Gradshteyn, I. S. and Ryzhik, I. M. (Editors: A. Jeffrey and D. Zwillinger) 2007. *Tables of Integrals, Sums, Series and Products* (Seventh edition). Burlington: Academic Press.
- Graham, R. L., Knuth, D. E. and Patashnik, O. 1994. *Concrete Mathematics: A Foundation for Computer Science* (Second edition). New York: Addison-Wesley Publishing Company.
- Grotendorst, J. and Steinborn, E. O. 1985. The fourier transform of a two-center product of exponential-type functions and its efficient evaluation. *Journal of Computational Physics*, 61 (2), 195-217.
- Grotendorst, J. and Steinborn, E. O. 1988. Numerical evaluation of molecular one- and two-electron multicenter integrals with exponential-type orbitals via the Fourier-transform method. *Physical Review A*, 38, 3857-3876.
- Guseinov, I. I. 1995. On the evaluation of multielectron molecular integrals over Slater-type orbitals using binomial coefficients. *Journal of Mol. Struct. (Theochem)*, 336,17-20., 336 (1), 17-20.
- Guseinov, I. I. and Mamedov, B. A. 2005. Algorithm for the storage of Clebsch-Gordan and Gaunt coefficients with the same selection rule and its application

- to multicenter integrals. *Journal of Molecular Structure-Theochem*, 715 (1-3), 177-181.
- Guseinov, I. I., Atav, Ü., Özmen, A., Yüksel, H. and Aliyeva, T. H. 1997. Calculation of rotation coefficients for overlap integrals over arbitrary atomic orbitals. *Turkish Journal of Physics*, 21 (10), 1087-1092.
- Guseinov, I. I., İlik, A. and Allahverdiyev, S. I. 1996. On the evaluation of overlap integrals with the same screening parameters of Slater-type orbitals using binomial coefficients. *International Journal of Quantum Chemistry*, 60, 637-640.
- Guseinov, I. I., Mamedov, B. A., Orbay, M., Özdoğan, T., Rzaeva, A. M. and Gasanov, A. G. 2000. Calculation of electric multipole moment integrals using translation formulas for Slater type orbitals. *Communications in Theoretical Physics*, 33, 27-32.
- Guseinov, I. I., Rzaevaa, A. M., Mamedov, B. A., Orbay, M., Özdoğan, T. and Öner, F. 1999. Computation of molecular integrals over Slater type orbitals. II. Calculation of electric multipole moment integrals using translation formulas. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 465, 7-9.
- Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. R. and Pople, J. 1986. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. New York: Wiley.
- Homeier, H. H. and Steinborn, E. O. 1996. Some properties of the coupling coefficients of real spherical harmonics and their relation to Gaunt coefficients. *Journal of Molecular Structure*, 368, 31-37.
- Jensen, F. 2007. *Introduction to Computational Chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons.
- Joachain, J. C. 1975. *Quantum Collision Theory*. Amsterdam: North-Holland.
- Judd, B. 1975. *Angular Momentum Theory for Diatomic Molecules*. New York: Academic Press.
- Kato, T. 1957. On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics. *Communications on Pure and Applied Mathematics*, 10, 151-177.
- Kuang, J. and Lin, C. D. 1997. Molecular integrals over spherical Gaussian-type orbitals: II. Modified with plane-wave phase. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 30, 2549-2567.
- Kurt, S. A. and Yükcü, N. 2016. Numerical evaluation of two-center integrals over Slater type orbitals. *American Institute of Physics*, 1722, 060005 (1-5).
- Levine, I. N. 2000. *Quantum Chemistry* (Fifth edition). New Jersey: Prentice-Hall.
- Lewars, E. G. 2011. *Computational Chemistry*. London: Springer Dordrecht Heidelberg.
- Lowe, J. P. and Peterson, K. A. 2006. *Quantum Chemistry*. Burlington: Elsevier Academic Press.
- Magnasco, V. and Rapallo, A. 2000. New translation method for STOs and its application to calculation to calculation of two-center two-electron integrals. *International Journal of Quantum Chemistry*, 79 (2), 91-100.

- Magnasco, V., Rapallo, A. and Casanova, N. 1999. New translation method for STOs and its application to calculation of overlap integrals. *International Journal of Quantum Chemistry*, 73 (4), 333-340.
- Magnus, W., Oberhettinger, F. and Soni, R. P. 1966. *Formulas and Theorems for the Special Functions of Mathematical Physics*. Berlin: Springer-Verlag.
- McQuarrie, D. A. 2008. *Quantum chemistry* (Second edition). California: University science books.
- Mekelleche, S. M. and Baba-Ahmed, A. 1997. Calculation of the one-electron two-center integrals over Slater- type orbitals by means of the ellipsoidal coordinates method. *International Journal of Quantum Chemistry*, 63, 843-852.
- Messiah, A. 1961. *Quantum Mechanics*. Amsterdam,: North-Holland.
- Orbay, M. and Özdoğan, T. 2001. Electric multipole moments for some first row diatomic hydride molecules. *Communication in Theoretical Physics*, 34, 585-588.
- Özcan, S. and Öztekin, E. 2009. Analytical evaluation for two-center nuclear attraction integrals over Slater type orbitals by using Fourier transform method. *Journal of Mathematical Chemistry*, 45, 1153–1165.
- Özdoğan, T. 2002. Higher electric multipole moments for some polyatomic molecules from accurate SCF calculations. *Communications in Theoretical Physics*, 38, 489-492.
- Özdoğan, T. 2004. Evaluation of multicenter electric multipole moment integrals over integer and noninteger n-STOs. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 51, 13-18.
- Öztekin, E. and Özcan, S. 2007. Overlap integrals between irregular solid harmonics and STOs via the Fourier transform methods. *Journal of Mathematical Chemistry*, 42 (3), 337-351.
- Pinchon, D. and Hoggan, P. E. 2007. New index functions for storing Gaunt coefficients. *International Journal of Quantum Chemistry*, 107, 2186-2196.
- Pople, J. A. and Beveridge, D. L. 1970. *Approximate molecular orbital theory*. New York: McGraw-Hill.
- Prosser, F. P. and Blanchard, C. H. 1962. On the evaluation of two-center integrals. *Journal of Chemical Physics*, 36, 1112-1113.
- Roothaan, C. C. 1951a. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of Modern Physics*, 23 (2), 69-89.
- Roothaan, C. C. 1951b. A study of two-center integrals useful in calculations on molecular structure. *The Journal of Chemical Physics*, 19 (12), 1445-1459.
- Safouhi, H. and Bouferguene, A. 2005. Numerical evaluation of two-center overlap integrals over Slater-type orbitals and convergence properties. *Internet Electronic Journal of Molecular Design*, 4, 413-422.
- Schiff, L. 1949. *Quantum Mechanics*. New York: McGraw-Hill Book Company.
- Schulten, K. and Gordon, R. G. 1976. Recursive evaluation of 3j and 6j coefficients. *Computer Physics Communications*, 11, 269-278.

- Shanks, D. 1955. Non-linear transformations of divergent and slowly convergent sequences. *Journal of Mathematics and Physics*, 34, 1-42.
- Shavitt, I. 1963. The Gaussian Function in Calculations of Statistical Mechanics and Quantum Mechanics. B. Alder, S. Fernbach and M. Rotenberg, *Methods in Computational Physics* (s. 1-45). New York: Academic Press.
- Slater, J. C. 1930. Atomic shielding constants. *Physical Review*, 36, 57-64.
- Slater, J. C. 1932. Analytic atomic wave functions. *Physical Review*, 42, 33-43.
- Sneddon, I. N. 1972. *The Use of Integral Transforms*. New York: McGraw-Hill,.
- Steinborn, E. O. and Filter, E. 1975. Translations of fields represented by spherical-harmonic expansions for molecular calculations. *Theoretica Chimica Acta*, 38, 273-281.
- Steinborn, E. O. and Ruedenberg, K. 1973. Rotation and Translation of Regular and Irregular Solid Spherical Harmonics. *Advances in Quantum Chemistry*, 7, 1-81.
- Susskind, L. and Friedman, A. 2018. *Kuantum Mekaniği : Kuantum Fiziğine Kuramsal Başlangıç (Çev. Z. Aydın) (İkinci Baskı)*. İstanbul: Alfa Basım Yayım Dağıtım San. ve Tic. Ltd. Şti.
- Szabo, A. and Ostlund, N. S. 1996. *Modern Quantum Chemistry*. New York: Dover Pub.
- Taylor, J., Zafiratos, C. D. and Dubson, M. A. 2008. *Modern Fizik (Çev. B. Karaoğlu) (İkinci Baskı)*. Ankara: Okutman Yayıncılık.
- Thijssen, J. M. 1999. *Computational Physics*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Trivedi, H. P. and Steinborn, E. O. 1983. Fourier transform of a two-center product of exponential-type orbitals. Application to one- and two-electron multicenter integrals. *Physical Review A*, 27, 670-679.
- Varshalovich, D. A., Moskalev, A. N. and Khersons, V. K. 1988. *Quantum Theory of Angular Momentum*. Singapore: World Scientific.
- Wahl, C. A., Cade, E. P. and Roothaan, C. C. 1964. Study of two-center integrals useful in calculations on molecular structure. V. General Methods for diatomic integrals applicable digital computers. *The Journal of Chemical Physics*, 41(9), 2578-2599.
- Watson, G. A. 1922. *Theory of Bessel Functions*. London: Cambridge University Press.
- Weber, H. J. and Arfken, G. B. 2003. *Mathematical Methods for Physicist (Altıncı Baskı)*. London.: Academic Press.
- Weniger, E. J. 1989. Nonlinear sequence transformations for the acceleration of convergence and the summation of divergent series. *Computer Physics Reports*, 10, 189-371.
- Weniger, E. J. 1991. On the derivation of iterated sequence transformations for the acceleration of convergence and the summation of divergent series. *Computer Physics Communications*, 64, 19-45.

- Weniger E. J. 2019. Comment on "Fourier transform of hydrogen-type atomic orbital". *Canadian Journal of Physics*, 97, 1349-1360.
- Weniger, E. J. and Steinborn, E. O. 1982. Programs for the coupling of spherical harmonics. *Computer Physics Communications*, 25(2), 149-157.
- Weniger, E. J. and Steinborn, E. O. 1983a. The Fourier transforms of some exponentialtype basis functions and their relevance to multicenter problems. *Journal of Chemical Physics*, 78(10), 6121-6132.
- Weniger, E. J. and Steinborn, E. O. 1983b. Numerical properties of the convolution theorems of B functions. *Physical Review A*, 28, 2026-2041.
- Weniger, E. J. and Steinborn, E. O. 1983c. New representations for the spherical tensor gradient and the spherical delta function. *Journal of Mathematical Physics*, 24 (11), 2553-2563.
- Weniger, E. J., Grotendorst, J. and Steinborn, E. O. 1986. Unified analytical treatment of overlap, two-center nuclear attraction and Coulomb integrals of B functions via the Fourier-transform method. *Physical Review A*, 33(6), 3688-3705.
- Wolfram, S. 1998. *A system for doing mathematics by computer*. United Kingdom: Addison Wesley.
- Wolfram Notebook Archive, 2020. Sılay Aytaç Yükçü, Niyazi Yükçü, Emin Öztekin, "Gaunt Coefficient" from the Notebook Archive (2019). <https://notebookarchive.org/2020-01-39h2ja8> (Erişim tarihi: 24.04.2020)
- Xu, Y. L. 1996. Fast evaluation of Gaunt coefficients. *Mathematics of Computation*, 65 (216), 1601-1612.
- Xu, Y. L. 1997. Fast evaluation of Gaunt coefficients: recursive approach. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 85, 53-65.
- Yavuz, M., Yükçü, N., Öztekin, E., Yılmaz, H. and Döndür, S. 2005. On the evaluation overlap integrals with the same and different screening parameters over Slater type orbitals via the Fourier-transform method. *Communications in Theoretical Physics*, 43(1), 151-158.
- Yükçü, N. and Öztekin, E. 2013. Reducing and solving electric multipole moment integrals. *Advances in Quantum Chemistry*, 67, 231-243.
- Yükçü, N. and Yükçü, S. A. 2018. Fourier transform of hydrogen-type atomic orbitals. *Canadian Journal of Physics*, 96, 724-726.
- Yükçü, N., Senlik, I. and Öztekin, E. 2012. Calculation of electric multipole moment integrals with the different screening parameters via the Fourier transform method. *International Journal of Quantum Chemistry*, 112, 414-425.
- Yükçü, S. A. and Yükçü, N. 2017. Computation of overlap integrals over STOs with mathematica. *American Institute of Physics*, 1815, 030021 (1-4).
- Yükçü, S. A., Yükçü, N. and Öztekin, E. 2019. New representations for Gaunt coefficients. *Chemical Physics Letters*, 735(UNSP 136769), 1-3.

EKLER

EK 1 KÜRESEL KOORDİNAT SİSTEMİ

EK 2 YARDIMCI FONKSİYONLAR

EK 3 KÜRESEL HARMONİK GRADİYENT İŞLEMCİSİ

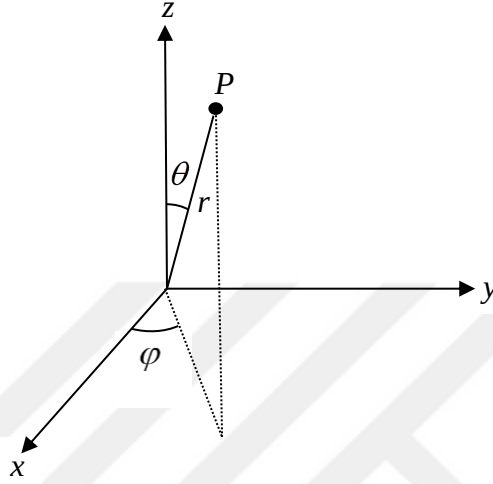
EK 4 A_n VE B_n İNTEGRALLERİ

EK 5 GAUNT KATSAYILARI İÇİN OLUŞTURULMUŞ PROGRAM



EK 1 KÜRESEL KOORDİNAT SİSTEMİ

Kartezyen kordinat sisteminde tanımlı bir $P(x,y,z)$ noktası küresel koordinatlarda $P(r,\theta,\varphi)$ noktasına karşılık gelmektedir.



Küresel koordinat sistemi.

Kartezyen koordinat sistemindeki x , y ve z eksenlerinin küresel koordinatlardaki karşılıkları Şekil 3.1 yardımıyla aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$x = r \sin\theta \cos\varphi$$

$$y = r \sin\theta \sin\varphi$$

$$z = r \cos\theta$$

Kartezyen koordinatlardaki hacim elemanı $d\mathbf{r} = dx dy dz$ ise küresel koordinatlarda $d\mathbf{r} = r^2 \sin\theta d\theta d\varphi dr$ ve değişkenlerin aralıkları tüm uzay tarandığında $0 \leq r \leq \infty$, $0 \leq \theta \leq \pi$ ve $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ 'dir.

EK 2 YARDIMCI FONKSİYONLAR

Bölüm 3’te, kaynaklarda yer alan bir örtme integrali ifadesinin hesaplanması ile ilgili detaylar verilirken ve bölüm 4’te konum uzayında moleküler integraller hesaplanırken bazı integrallerle karşılaşmıştır. Bu integralleri $A_n^{(0;1)}(\rho)$ ve $A_n^{(1;\infty)}(\rho)$ şeklinde ifade edilen yardımcı fonksiyonlar temsil etmektedir. Bu fonksiyonlar

$$A_n^{(0;1)}(\rho) = \int_0^1 dt t^n e^{-\rho t} \quad (\text{E1})$$

ve

$$A_n^{(1;\infty)}(\rho) = \int_1^\infty dt t^n e^{-\rho t} \quad (\text{E2})$$

şeklinde integral tanımlarına sahiptir (Magnasco vd, 1999). İfadelerdeki n negatif olmayan bir tam sayı ve ρ pozitif bir gerçekte sayıdır. Bu fonksiyonların açık hali ise $n \geq \rho$ durumu için

$$A_n^{(0;1)}(\rho) = n! e^{-\rho} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\rho^k}{(n+1+k)!} \quad (\text{E3})$$

ve $n < \rho$ durumu için ise aşağıdaki gibi verilmiştir (Magnasco ve Rapallo, 2000):

$$A_n^{(0;1)}(\rho) = \frac{n! - \Gamma(n+1, \rho)}{\rho^{n+1}} \quad (\text{E4})$$

Burada $\Gamma(n+1, \rho)$ tamamlanmamış gama fonksiyonudur (Weber ve Arfken, 2003). Bu fonksiyon için

$$\Gamma(a, x) = x^{a-1} e^{-x} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(n-a)!}{(-a)!} \frac{1}{x^n} \quad (\text{E5})$$

şeklinde bir tanım mevcuttur (Weber ve Arfken, 2003). Diğer yardımcı fonksiyonun açık ifadesi (Magnasco vd, 1999)

$$A_n^{(1;\infty)}(\rho) = \frac{n!}{\rho^{n+1}} e^{-\rho} \sum_{j=0}^n \frac{\rho^j}{j!} \quad (\text{E6})$$

şeklinde olup $A_n^{(0;1)}(\rho)$ fonksiyonu ile $n \geq \rho$ olmak üzere

$$A_n^{(1;\infty)}(\rho) = \frac{n!}{\rho^{n+1}} - A_n^{(0;1)}(\rho) \quad (\text{E7})$$

ilişkisi bulunmaktadır (Magnasco ve Rapallo, 2000). Ayrıca $A_n^{(1;\infty)}(\rho)$ fonksiyonu için $n < \rho$ olmak üzere aşağıdaki tanım yapılmıştır (Magnasco ve Rapallo, 2000):

$$A_n^{(1;\infty)}(\rho) = \frac{\Gamma(n+1, \rho)}{\rho^{n+1}} \quad (\text{E8})$$

İki-elektron integrallerinin hesaplanması sırasında yukarıda verilen integrallerin yanı sıra birtakım integrallerle karşılaşmaktadır. Bu integraller de yardımcı fonksiyonlar olarak isimlendirilmektedir. n ve m pozitif veya negatif tam sayı, ρ ve μ pozitif gerçel sayılar olmak üzere bu fonksiyonların integral tanımları aşağıdaki gibidir (Magnasco ve Rapallo, 2000):

$$B_{n,m}^{(0;1)(0;1)}(\rho, \mu) = \int_0^1 dx x^n e^{-\mu x} A_m^{(0;1)}(\rho x) \quad (\text{E9})$$

$$B_{n,m}^{(0;1)(1;\infty)}(\rho, \mu) = \int_0^1 dx x^n e^{-\mu x} A_m^{(1;\infty)}(\rho x) \quad (\text{E10})$$

$$B_{n,m}^{(1;\infty)(1;\infty)}(\rho, \mu) = \int_1^\infty dx x^n e^{-\mu x} A_m^{(1;\infty)}(\rho x) \quad (\text{E11})$$

$$B_{n,m}^{(1;\infty)(0;1)}(\rho, \mu) = \int_1^\infty dx x^n e^{-\mu x} A_m^{(0;1)}(\rho x) \quad (\text{E12})$$

İntegral tanımları verilen bu fonksiyonların kaynak (Magnasco ve Rapallo, 2000)'de detayları verilen açık ifadeleri ise aşağıdaki gibidir:

$$B_{n,m}^{(0;1)(0;1)}(\rho, \mu) = m! \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\rho^k}{(m+1+k)!} A_{n+k}^{(0;1)}(\rho + \mu) \quad (\text{E13})$$

$$B_{n,m}^{(0;1)(1;\infty)}(\rho, \mu) = \frac{m!}{\rho} \sum_{j=0}^m \frac{A_{n-j-1}^{(0;1)}(\rho + \mu)}{(m-j)! \rho^j} \quad (\text{E14})$$

$$B_{n,m}^{(1;\infty)(1;\infty)}(\rho, \mu) = \frac{m!}{\rho^{m+1}} \sum_{j=0}^m \frac{\rho^j}{j!} A_{n-m-1+j}^{(1;\infty)}(\rho + \mu) \quad (\text{E15})$$

$$B_{n,m}^{(1;\infty)(0;1)}(\rho, \mu) = A_{n-m-1}^{(1;\infty)}(\mu) A_m^{(0;1)}(\rho) + \quad (\text{E16})$$

$$\frac{(n-m-1)!}{\mu} \sum_{j=0}^{n-m-1} \frac{A_{n-j-1}^{(1;\infty)}(\rho + \mu)}{\mu^j (n-m-1-j)!}$$

EK 3 KÜRESEL HARMONİK GRADİYENT İŞLEMCİSİ

Küresel harmonik gradiyent işlemcisi $S_l^m(\nabla_R)$ 'nin bir $\Phi(\mathbf{R})$ fonksiyonuna etkisi

$$S_l^m(\nabla_R)\Phi(\mathbf{R}) = \left[\left(\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \right)^l \Phi(R) \right] S_l^m(R) \quad (\text{E17})$$

şeklinde tanımlanmıştır (Weniger ve Steinborn, 1983c). Burada $S_l^m(\mathbf{r})$ düzenli katı küresel harmoniktir. $\Phi(\mathbf{R}) = e^{-i(k+p) \cdot \mathbf{R}}$ alınıp, küresel gradiyent işlemcisi $S_{l_1}^{m_1^*}(\nabla_R)$ 'nin bu fonksiyona uygulanması ile aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$S_{l_1}^{m_1^*}(\nabla_R)\Phi(\mathbf{R}) = \left[\left(\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \right)^l \Phi(R) \right] S_{l_1}^{m_1^*}(R) \quad (\text{E18})$$

Eşitliğin her iki tarafındaki $\Phi(\mathbf{R})$ fonksiyonunun soldan $e^{ik \cdot \mathbf{R}}$ ile çarpılması sonucu

$$S_{l_1}^{m_1^*}(\nabla_R)e^{ik \cdot \mathbf{R}}\Phi(\mathbf{R}) = \left[\left(\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \right)^l e^{ik \cdot \mathbf{R}} e^{-i(k+p) \cdot \mathbf{R}} \right] R^l Y_{l_1}^{m_1^*}(\theta, \varphi) \quad (\text{E19})$$

Buradaki türev işlemi yapıldığında ve bazı düzenlemeler yapıldığında

$$S_{l_1}^{m_1^*}(\nabla_R)e^{ik \cdot \mathbf{R}}\Phi(\mathbf{R}) = (-1)^{l_1} S_{l_1}^{m_1^*}(-i\mathbf{p})e^{-ip \cdot \mathbf{R}} \quad (\text{E20})$$

ifadesi elde edilir. Kompleks eşlenik olmayan katı küresel harmonik için ise aşağıdaki tanım yapılmıştır (Bayman, 1978):

$$S_{l_1}^{m_1}(\nabla_R)e^{ik \cdot \mathbf{R}} = S_{l_1}^{m_1}(i\mathbf{p})e^{-ip \cdot \mathbf{R}} \quad (\text{E21})$$

(E20) ile verilen ifade soldan $e^{-ik \cdot \mathbf{R}}$ ile çarpıldığında ise

$$e^{-ik \cdot \mathbf{R}} S_{l_1}^{m_1^*}(\nabla_R)e^{ik \cdot \mathbf{R}}\Phi(\mathbf{R}) = (-1)^{l_1} S_{l_1}^{m_1^*}(-i\mathbf{p})e^{-i(k+p) \cdot \mathbf{R}} \quad (\text{E22})$$

şeklinde, eşitliğin sağ tarafında $\Phi(\mathbf{R})$ fonksiyonu oluşturulmuş olur. Bu ifadedeki $\Phi(\mathbf{R})$ fonksiyonuna $S_{l_2}^{m_2}(\nabla_R)$ küresel gradiyent işlemcisi uygulandığında aşağıdaki ifade ile karşılaşılır:

$$e^{-ik \cdot \mathbf{R}} S_{l_1}^{m_1^*}(\nabla_R)e^{ik \cdot \mathbf{R}} S_{l_2}^{m_2}(\nabla_R)\Phi(\mathbf{R})$$

$$= (-1)^{l_1} S_{l_1}^{m_1*}(-i\mathbf{p}) \left[\left(\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \right)^{l_2} e^{ik \cdot \mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{p}) \cdot \mathbf{R}} \right] S_{l_2}^{m_2}(\mathbf{R}) \quad (\text{E23})$$

Son olarak ilgili türev işlemi yapıлып, elde edilen ifadede bazı düzenlemeler yapıldığında $\Phi(\mathbf{R})$ fonksiyonuna düzenli katı küresel harmonikler $S_{l_1}^{m_1*}(-i\mathbf{p})$ ve $S_{l_2}^{m_2}[-i(\mathbf{p}+\mathbf{k})]$ 'in uygulanması sonucu aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\begin{aligned} & (-1)^{l_1} S_{l_1}^{m_1*}(-i\mathbf{p}) S_{l_2}^{m_2}[-i(\mathbf{p}+\mathbf{k})] \Phi(\mathbf{R}) \\ &= (-1)^{l_1} e^{-ik \cdot \mathbf{R}} S_{l_1}^{m_1*}(\nabla_{\mathbf{R}}) e^{ik \cdot \mathbf{R}} S_{l_2}^{m_2}(\nabla_{\mathbf{R}}) \Phi(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (\text{E24})$$

EK 4 A_n VE B_n İNTEGRALLERİ

Bölüm 4.3.2' de tanımlanan A_n ve B_n integralleri

$$A_n = \int_0^1 dt \cos[(1-t)kR] t^n \quad (\text{E25})$$

$$B_n = \int_0^1 dt \sin[(t-1)kR] t^n \quad (\text{E26})$$

şeklindedir. Burada $\cos(1-t) = \cos(t-1)$ 'dir. A_n integralinde $t^n = u$, $nt^{n-1}dt = du$, $\cos[(t-1)kR]dt = dv$ ve $(1/kR)\sin[(t-1)kR] = v$ dönüşümleri yapılır ve

$$A_n = uv - \int v du \quad (\text{E27})$$

integrali çözüldüğünde A_n için bir değer elde edilir. Bu integral çözümlendiğinde

$$A_n = \frac{-n}{kR} B_{n-1} \quad (\text{E28})$$

elde edilir. Buna benzer şekilde B_n integralinde $t^n = u$, $nt^{n-1}dt = du$, $\sin[(t-1)kR]dt = dv$ ve $(-1/kR)\cos[(t-1)kR] = v$ dönüşümleri yapıldığında

$$B_n = \frac{1}{kR}(-1 + A_{n-1}) \quad (\text{E29})$$

sonucu elde edilir. Bu ifade kullanılarak B_{n-1} terimi oluşturulup (E28)'de yerine yazıldığında aşağıdaki ifade elde edilir:

$$A_n = \frac{n(1-n)}{(kR)^2}(-1 + A_{n-2}) \quad (\text{E30})$$

Burada $n > 2$ 'dir. Eşitlik (E28) yardımıyla A_{n-1} terimi oluşturulup eşitlik (E29)'da yerine yazıldığında ise aşağıdaki ifade elde edilir:

$$B_n = \frac{1}{kR} \left(-1 + \frac{n(1-n)}{kR} B_{n-2} \right) \quad (\text{E31})$$

Burada da $n > 2$ 'dir. A_n ve B_n 'in tüm değerlerinin hesaplanabilmesi için A_0 , A_1 ve B_0 , B_1 başlangıç değerleri bilinmelidir.

A_0 'ın değeri için (E25) eşitliği ile verilen genel tanımda $n=0$ alınarak oluşturulan integral çözümlenir ve aşağıdaki gibi elde edilir:

$$A_0 = \frac{\sin kR}{kR} \quad (\text{E32})$$

Benzer şekilde, B_0 'ın değeri (E26) eşitliği ile verilen genel tanımdan yararlanılarak oluşturulur ve integral çözümlenirse

$$B_0 = -\frac{1}{kR}(1 - \cos kR) \quad (\text{E33})$$

şeklinde elde edilir. Eşitlik (E28) kullanılarak B_0 değerinden A_1 değeri elde edilirken, eşitlik (E29) kullanılarak A_0 değerinden B_1 değeri elde edilir. A_n ve B_n 'e ait diğer tüm değerler ise (E30) ve (E31) eşitliklerinden elde edilir.

EK 5 GAUNT KATSAYILARI İÇİN OLUŞTURULMUŞ PROGRAM

Burada verilen program, bölüm 4.4.3'teki (4.133) ve (4.134) eşitlikleri kullanılarak oluşturulmuş olup, Çizelge 4.1'de verilen sayısal sonuçlar bu program ile üretilmiştir. Program içinde yer alan $l1$, $m1$, $l2$, $m2$, l ve m kuantum sayılarını temsil etmektedir.

Program 1:

```

in[17]:= l1 = 10;
m1 = 0;
l2 = 8;
m2 = 0;
l = 6;
m = 0;
lmin = If[EvenQ[l1 + l2 + Max[Abs[l1 - l2], Abs[m2 - m1]]],
  Max[Abs[l1 - l2], Abs[m2 - m1]], Max[Abs[l1 - l2], Abs[m2 - m1]] + 1];
If[And[l ≤ l1 + l2, l ≥ lmin],
  If[m == m1 + m2,
    zup = Max[l1 + l2 - 1, l1, l2, l2 - 1, l1 - 1];
    tup = Max[l1 + l2 - 1, l1 - m1, l2 + m2, l2 - m1 - 1, l1 + m2 - 1];

    gaunt =  $\sqrt{\frac{(2 l1 + 1) (2 l2 + 1)}{4 \text{ Pi } (2 l + 1)}} \left( \frac{(l1 + m1)! (l2 + m2)! (l - m)!}{(l1 - m1)! (l2 - m2)! (l + m)!} \right)^{\frac{1}{2}}$ 

    ((Binomial[2 l1, l1 + l2 - 1] Binomial[2 l2, l1 + l2 - 1]) /
     Binomial[l1 + l2 + 1, l1 + l2 - 1])
    (Binomial[2 l1, l1] Binomial[2 l2, l2] Binomial[2 l, l]
     Binomial[2 l1, l1 - m1] Binomial[2 l2, l2 - m2] Binomial[2 l, l - m])^{-\frac{1}{2}}

    \sum_{z=0}^{zup} (-1)^z \text{Binomial}[l1 + l2 - 1, z] \text{Binomial}[l1 - l2 + 1, l1 - z]

    \text{Binomial}[-l1 + l2 + 1, l2 - z] \sum_{t=0}^{tup} (-1)^t \text{Binomial}[l1 + l2 - 1, t]

    \text{Binomial}[l1 - l2 + 1, l1 - m1 - t] \text{Binomial}[-l1 + l2 + 1, l2 + m2 - t],

  If[m == m1 - m2,
    zup = Max[l1 + l2 - 1, l1, l2, l2 - 1, l1 - 1];
    tup = Max[l1 + l2 - 1, l1 - m1, l2 - m2, l2 - m1 - 1, l1 - m2 - 1];
    gaunt =

     $\sqrt{\frac{(2 l1 + 1) (2 l2 + 1)}{4 \text{ Pi } (2 l + 1)}} \left( \frac{(\text{Binomial}[2 l1, l1 + l2 - 1] * \text{Binomial}[2 l2, l1 + l2 - 1])}{\text{Binomial}[l1 + l2 + 1, l1 + l2 - 1]} \right)$ 

    (Binomial[2 l1, l1] Binomial[2 l2, l2] Binomial[2 l, l]
     Binomial[2 l1, l1 - m1] Binomial[2 l2, l2 + m2] Binomial[2 l, l - m])^{-\frac{1}{2}}

    \sum_{z=0}^{zup} (-1)^z \text{Binomial}[l1 + l2 - 1, z] \text{Binomial}[l1 - l2 + 1, l1 - z]

    \text{Binomial}[-l1 + l2 + 1, l2 - z] \sum_{t=0}^{tup} (-1)^t \text{Binomial}[l1 + l2 - 1, t] \text{Binomial}[

    [l1 - l2 + 1, l1 - m1 - t] \text{Binomial}[-l1 + l2 + 1, l2 - m2 - t], gaunt = 0]]];
Print["Gaunt Coefficient = ", ScientificForm[N[gaunt, 15]]],
Print["Non-Physical State"]];

Gaunt Coefficient= 1.1031901185664410-1

```


ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Sılay Aytaç YÜKÇÜ
Doğum Yeri : Samsun
Doğum Tarihi : 22/11/1986
Yabancı Dili : İngilizce - 60/100 (ÜDS 2011)

Eğitim Durumu

Lise : Samsun Mithat Paşa Lisesi (2004)
Lisans : Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü (2010)
Yüksek Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı (Şubat 2011– Haziran 2014)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

-

A. Uluslararası SCI (Science Citation Index) Dergilerde, Diğer Uluslararası Hakemli Dergi ve Kitaplarda Yayımlanan Makaleler

- 1) S. A. Kurt, N. Yükçü, “Numerical evaluation of two-center integrals over Slater type orbitals”, American Institute of Physics (AIP) Conference Proceedings 1722, doi: 10.1063/1.4944150, 060005,1-4, (2016).
- 2) S. A. Yükçü, N. Yükçü, “Computation of overlap integrals over STOs with Mathematica”, American Institute of Physics (AIP) Conference Proceedings 1815, doi: 10.1063/1.4976369, 030021, 1-4, (2017).
- 3) S. A. Yükçü, N. Yükçü, “Fourier transform of hydrogen-type atomic orbitals”, Canadian Journal of Physics (CJP), 96, 724–726, doi: 10.1139/cjp-2017-0728 (2018).
- 4) S. A. Yükçü, N. Yükçü, E. Öztekin “New representations for Gaunt coefficients”, Chemical Physics Letters, Vol. 735, UNSP 136769, doi: 10.1016/j.cplett.2019.136769 (2019).

B. Uluslararası Hakemli Konferanslarda Sözlü Olarak Sunulan Bildiriler

- 1) S. A. Yükçü, N. Yükçü, “Evaluation of Molecular Integrals via the Fourier Transform Method over Bessel Type Functions”, Turkish Physical Society 35th International Physics Congress-(TPS33), 4-8 September, Herodot Culture Center, Bodrum/Muğla, (2019).
- 2) N. Yükçü, S. A. Yükçü, “Multipole Moments and Nikola Tesla's Contributions to Electromagnetism”, Turkish Physical Society 35th International Physics Congress-(TPS35), 4-8 September, Herodot Culture Center, Bodrum/Muğla, (2019).
- 3) S. A. Yükçü, N. Yükçü, “Beta Functions In Molecular Integral Calculations”, Turkish Physical Society 34th International Physics Congress-(TPS34), 5-9 September, Herodot Culture Center, Bodrum/Muğla, (2018).

- 4) N. Yükcü, S. A. Yükcü, “Computational Methods for Gaunt Coefficients in Quantum Mechanics”, Turkish Physical Society 34th International Physics Congress-(TPS34), 5-9 September, Herodot Culture Center, Bodrum/Muğla, (2018).
- 5) S. A. Yükcü, N. Yükcü, “Evaluation of Molecular Energy via the Hartree-Fock Self Consistent Field Iteration Method”, Turkish Physical Society 33rd International Physics Congress-(TPS33), 6-10 September, Herodot Culture Center, Bodrum/Muğla, (2017).
- 6) S. A. Yükcü, N. Yükcü, “Computation of Kinetic Energy and Nuclear Attraction Integrals”, Turkish Physical Society 33rd International Physics Congress-(TPS33), 6-10 September, Herodot Culture Center, Bodrum/Muğla, (2017).
- 7) N. Yükcü, S. A. Yükcü, “Fourier Transform of Hydrogen Type Atomic Orbitals”, Turkish Physical Society 33rd International Physics Congress-(TPS33), 6-10 September, Herodot Culture Center, Bodrum/Muğla, (2017).
- 8) N. Yükcü, S. A. Yükcü, “Calculation of Gaunt Coefficients”, Turkish Physical Society 33rd International Physics Congress-(TPS33), 6-10 September, Herodot Culture Center, Bodrum/Muğla, (2017).
- 9) S. A. Yükcü, N. Yükcü, “Computation of Overlap Integrals over STOs with Mathematica”, Turkish Physical Society 32nd International Physics Congress-(TPS32), 6-9 September, Herodot Culture Center, Bodrum/Muğla, (2016).
- 10) S. A. Kurt, S. Akdemir, E. Öztekin, “Numerical evaluation of two-center integrals over Slater type orbitals”, 9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union (BPU-9), 24-27 August, İstanbul University, İstanbul, (2015).