



T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İKİ MERKEZLİ COULOMB İNTEGRALİNİN FOURIER
DÖNÜŞÜM METODU İLE HESAPLANMASI**

MERAL MERVE KOŞAR

Tez Danışmanı: : Doç. Dr. Telhat ÖZDOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

RİZE 2012

T.C.

RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANABİLİM DALI

İKİ MERKEZLİ COULOMB İNTEGRALİNİN FOURIER
DÖNÜŞÜM METODU İLE HESAPLANMASI

MERAL MERVE KOŞAR

YÜKSEK LİSANS

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : **02.10.2012**

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 22.10.2012

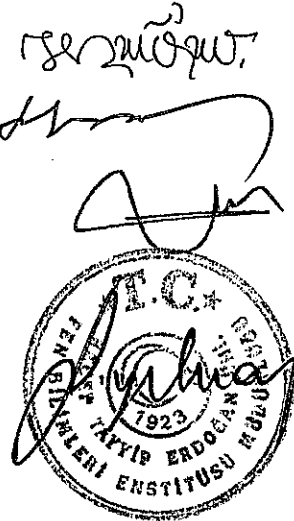
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Telhat ÖZDOĞAN

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Hasan BALTAŞ

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ

Enstitü Müdürü: Doç. Dr. Fatih YILMAZ

RİZE 2012



ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım esnasında bana her türlü kolaylığı sağlayan, karşılaştığım zorluklarda bana yol gösteren, bu çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerinden her zaman yararlanabildiğim, manevi yönden beni destekleyen danışman hocam sayın Doç. Dr. Telhat ÖZDOĞAN'a en içten teşekkürümü bir borç bilirim.

Tezimde manevi yönden beni destekleyen, bana yol gösteren sayın Prof. Dr. Hasan KARABULUT'a çok teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında bana destek veren, çalışkanlıkları, dürüstlükleri ve özverileri ile örnek birer eğitimci olan babam Osman Basri KOŞAR'a ve annem Perihan KOŞAR'a sonsuz teşekkür ederim.

MERAL MERVE KOŞAR

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET	IV
SUMMARY	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
TABLolar DİZİNİ.....	VII
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	VIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2.Hartree Fock-Roothaan Metodu	2
1.3. Moleküler İntegrallerin Sınıflandırılması.....	6
1.4. Yaygın Olarak Kullanılan Baz Fonksiyonları	11
1.5. Moleküler İntegrallerin Hesaplanmasında Karşılaşılan Problemler.....	13
1.6. Moleküler İntegralleri Hesaplama Yöntemleri ve Literatür Özeti	14
1.7. Tezin Amacı	22
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	23
2.1. Giriş	23
2.2. İki Merkezli Coulomb İntegralli.....	23
2.3. Bir-Merkezli Form Faktör İntegrali (Atomik Form Faktör İntegrali).....	24
2.4. STO'lar Cinsinden İki Merkezli Coulomb İntegrallerinin Hesaplanması.....	26
2.5. İki Merkezli Basic Coulomb İntegrali.....	26
2.6. $D_{nl;n'l'}^{0,L}(\alpha, \beta; R)$ Yardımcı Moleküller İntegralleri	27
2.7. $F_{nn'}^{mL}(\alpha, \beta; R)$ Yardımcı Moleküller İntegralleri	27
2.8. $E_{mn}^L(\alpha, R)$ Yardımcı Moleküller İntegralleri.....	28
2.9. $J_{mn}(\alpha, R)$ ve $I_{mn}(\alpha, R)$ Yardımcı Moleküller İntegralleri.....	29
3. BULGULAR	31
3.1. Giriş	31
3.2. $D_{nl;n'l'}^{0,L}(\alpha, \beta; R)$ Yardımcı Moleküller İntegralleri	31
3.3. $F_{nn'}^{mL}(\alpha, \beta; R)$ Yardımcı Moleküller İntegralleri	32

3.4. $E_{mn}^L(\alpha, R)$ Yardımcı Moleküller İntegralleri	33
3.5. $I_{mn}(\alpha, R)$ Yardımcı Moleküller İntegralleri	35
3.6. $J_{mn}(\alpha, R)$ Yardımcı Moleküller İntegralleri	37
3.7. Basic Coulomb İntegrali	39
3.8. İki Merkezli Coulomb İntegralleri	39
4. TARTIŞMA ve SONUÇ	44
5. ÖNERİLER	46
6.KAYNAKLAR	47
EKLER	52
Ek A. STO'ların Fourier Dönüşümü	52
Ek B. $D_{nl}(\alpha, q)$ Yardımcı Moleküller İntegrali	53
Ek C. $U_{nlm}(\alpha, q)$ Fonksiyonunun Sembolik Tablosu	56
Ek D. $f_{nlm}(\alpha, q)$ Fonksiyonunun Sembolik Tablosu	57
ÖZGEÇMİŞ	62

ÖZET

Bu çalışmada; Slater tipli orbitaller (STO) cinsinden iki-merkezli Coulomb integrali için Fourier dönüşümü metodu kullanılarak genel ve analitik bir ifade elde edilmiştir. İki-merkezli Coulomb integrali için elde edilen analitik ifade yapısında binom katsayıları, Gaunt katsayıları ve bazı yardımcı moleküler integraller içermektedir. İki-merkezli Coulomb integrallerinin hassas bir şekilde hesaplanması, özellikle bu yardımcı moleküler integrallerin hassas bir şekilde hesaplanmasına bağlıdır. Bu yüzden, çalışmanın önemli bir kısmı bu yardımcı moleküler integrallerin hassas hesaplanmasına ayrılmıştır. Bu amaçla, karşılaşılan yardımcı moleküler integraller için analitik ve tekrarlama bağıntıları türetilmiştir. Yardımcı moleküler integraller için elde edilen alternatif ifadelerin en iyi çalışma aralıkları da tespit edilmiş ve iki-merkezli Coulomb integrallerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

İki-merkezli Coulomb integrali için elde edilen genel ve analitik ifade ile yapısındaki Gaunt katsayıları ve yardımcı moleküler integrallerin Maple 13 sembolik programlama dilinde programları yazılmıştır. Yazılan bu bilgisayar programı kullanılarak, keyfi kuantum parametreleri için iki-merkezli Coulomb integralleri hesaplanmış ve literatürdeki sonuçlarla karşılaştırmalı bir şekilde tablolar halinde verilmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışmada elde edilen algoritma kullanılarak hesaplanan iki-merkezli Coulomb integrallerinin literatürde var olan sonuçlarla uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: STO, Gaunt katsayısı, yardımcı moleküller integraller, Coulomb integrali, Maple programlama dili.

SUMMARY

In this work; by the use of Fourier transform method, a general and analytical expression have been presented for two-center Coulomb integral over STO's. The analytical expression obtained for two-center Coulomb integral includes binomial coefficients, Gaunt coefficients and some auxiliary molecular integrals. The accurate calculation of two-center Coulomb integrals depends especially on the accurate calculation of these auxiliary molecular integrals. Therefore, the main part of the work has been devoted to the accurate calculation of these auxiliary molecular integrals. In this manner, analytical and recurrence relations have been presented for the appearing auxiliary molecular integrals. The best working ranges of the presented alternative formulae for the auxiliary molecular integrals have been obtained and used in the calculation of two-center Coulomb integrals.

Computer programs for the obtained general and analytical expression of two-center Coulomb integral, Gaunt coefficients and appearing auxiliary molecular integrals have been constructed in Maple 13 symbolic programming language. Using this computer program, two-center Coulomb integrals have been calculated in the case of arbitrary quantum parameters, and listed as tables with comparison of the literature values.

As a result, it is observed that the calculated two-center Coulomb integrals by the use of the algorithm presented in this work, agree well with the available literature values.

Key Words: STO, Gaunt coefficient, auxiliary molecular integral, Coulomb integral, Maple symbolic programming language.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. e^{-r} 'nin grafiği	11
Şekil 1.2. e^{-r^2} 'nin grafiği	12
Şekil 1.3. STO- n GTO açılımı	16

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. Moleküler integrallerin sınıflandırılması	6
Tablo 2. $D_{nl;n'l'}^{0,L}(\alpha, \beta; R)$ yardımcı moleküler integrallerinin hesaplanan bazı değerleri ve nümerik sonuçları ile karşılaştırma.....	31
Tablo 3. $F_{mn'}^{mL}(\alpha, \beta; R)$ yardımcı moleküler integrallerin hesaplanan bazı değerleri ve nümerik sonuçları ile karşılaştırma.....	32
Tablo 4. $E_{mn}^l(\alpha, R)$ yardımcı moleküler integrallerin hesaplanan bazı değerleri ve nümerik sonuçları ile karşılaştırma.....	33
Tablo 5. $I_{mn}(\alpha, R)$ yardımcı moleküler integrallerin bazı sembolik değerleri.....	35
Tablo 6. $J_{mn}(\alpha, R)$ yardımcı moleküler integrallerin bazı sembolik değerleri	37
Tablo 7. İki-merkezli basic Coulomb integralinin hesaplanan bazı değerleri.....	39
Tablo 8. İki-merkezli Coulomb integralinin ve literatür ile karşılaştırma ($\theta = \varphi = 0$ durumu)	40
Tablo 9. İki-merkezli Coulomb integralleri ve literatür ile karşılaştırma (θ ve φ 'nin sıfırdan farklı durumları).....	42

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

H_{ij}	:	Hamiltonyen matris elemanı
ψ	:	Dalga fonksiyonu
S_{ij}	:	Overlap matrisi
HF	:	Hartree-Fock
HFR	:	Hartree-Fock Roothaan
LCAO:		Linear Combination of Atomic Orbitals
STO	:	Slater tipli orbital
GTO	:	Gaussian tipli orbital
BTO	:	Bessel tipli orbital
LTO	:	Laguerre tipli orbital
ERI	:	Elektron repulsion integrali

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Atom çevremizde gördüğümüz bütün yapıların temelindeki parçacıktır. Boşlukta yer kaplayan kütlesi ve eylemsizliği olan her şey maddedir. Maddeler atom ve moleküllerden oluşur. Atom ve moleküler; kuantum mekaniksel sistemler olduğu için yapıları hakkında teorik bilgi sahibi olabilmek için ancak sisteme ait tam Hamiltonyen yazılarak Schrödinger denkleminin çözülmesiyle mümkündür.

İki veya daha çok elektronlu moleküller, kuantum mekaniksel sistemler olduğundan, yapılarını inceleyebilmek için öncelikle sisteme ait tam Hamiltonyen yazılarak Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Schrödinger denklemini Hidrojen ve hidrojene benzer yapılar dışındaki karmaşık sistemler için, bilgisayar teknolojisindeki ve uygulamalı matematiksel tüm gelişmelere rağmen tam olarak çözmek mümkün değildir. Bu denklemleri çözmek için bazı yaklaşık yöntemler önerilerek Schrödinger denklemine çözümler aranmaktadır (Schiff, 1968; Davydov, 1976; Atkins vd., 1997).

Moleküller ve çok elektronlu atomlarda elektronik yapıların hesaplanması için kullanılan yaklaşık yöntemlerden biri Hartree-Fock-Roothaan (HFR) yöntemidir. HFR yönteminde sistemin enerji ve diğer özelliklerinin bulunması, atomik orbitaller bazında Hamiltonyen matrisinin hesaplanmasını gerektirmektedir. Böyle bir matrisin elemanları, atomik orbitaller bazında bir ve iki elektronlu moleküler integrallerden oluşmaktadır ve bu moleküler integraller atomik orbitallerin farklı atom çekirdekleri üzerinde merkezleşmesinden dolayı bir-, iki-, üç- ve dört-merkezli olarak sınıflandırılabilir. Mulliken'in Nobel ödülü konuşmasında da vurguladığı gibi, çok elektronlu atom ve moleküllerin kuantum kimyasal hesaplamalarında ortaya çıkan çok merkezli moleküler integrallerin sayısı oldukça fazla olduğu için, moleküler integraller kuantum kimyasının kalbi kabul edilebilir. Bu yüzden, bu bölümde, ayrıca, literatürde yaygın olarak kullanılan baz fonksiyonlarının ve moleküler integrallerin hesaplama yöntemlerinin avantaj ve dezavantajlı olduğu durumlar hakkında bilgi verilecek ve ayrıntılı bir literatür taraması yapılacaktır.

1.2. Hartree-Fock-Roothaan Metodu

Hidrojen atomunda 3 tane (x_1, y_1, z_1) , Helyum atomda 6 tane $(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2)$ bağımsız parametre (koordinat) sayısı vardır. N parçacıklı bir atomik veya moleküler sistem için bağımsız parametre sayısı $3N$ 'dir. N parçacıklı bir atomik veya moleküler sistem için bağımsız parametre sayısı 3'ten büyük olduğunda Schrödinger denklemini analitik olarak çözmek mümkün değildir ve bu yüzden yaklaşık bir yöntem olan Hartree-Fock metodu kullanılabilir.

Relativistik etkilerin ve spin-yörünge çiftleniminin ihmal edildiği durumda N elektronlu bir sistemin zamandan bağımsız Schrödinger denklemi:

$$\hat{H} \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) = E \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) \quad (1)$$

ile verilir. Bu denklemde $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N)$ N elektronlu sistemi temsil eden dalga fonksiyonu, E toplam enerji ve \hat{H} ise relativistik olmayan toplam Hamiltonyen işlemcisidir. M çekirdekli ve N elektronlu bir atomik veya moleküler sistem için relativistik olmayan Hamiltonyen işlemcisi aşağıdaki ifade ile verilir:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B=A+1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= \hat{T}_e + \hat{T}_\zeta + \hat{V}_{e-\zeta} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{\zeta-\zeta} \end{aligned} \quad (2)$$

Burada;

\hat{T}_ζ : çekirdeklerin toplam kinetik enerji işlemcisi,

\hat{T}_e : elektronların toplam kinetik enerji işlemcisi,

$\hat{V}_{e-\zeta}$: elektron ile çekirdek arasındaki nükleer çekim enerji işlemcisi,

\hat{V}_{e-e} : elektronlar arasındaki Coulomb itme enerji işlemcisi,

$\hat{V}_{\zeta-\zeta}$: çekirdekler arasındaki Coulomb itme enerji işlemcisi,

ile ifade edilir (Schiff 1968; Davydov 1976; Atkins vd., 1997).

Born-Openheimer yaklaşıklığına göre; çekirdeğin kinetik enerjisi elektronların kinetik enerjisi yanında ihmal edilir. Bu yüzden Hamiltonyen işlemcisi sadece elektronik

Hamiltonyen ve sabit olan çekirdekler arası Coulomb itme enerji işlemcisinden oluşur

(Helgaker vd., 2000; Hehre vd., 1986; Diercksen, 1983):

$$\hat{H}_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (3)$$

Burada

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

elektronik Hamiltonyen işlemcisi olarak tanımlanır ve $\hat{V}_{\zeta-\zeta} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$ ise sabit olan

Coulomb itme enerjisidir. Toplam enerji ise elektronik enerji ve sabit olan $\hat{V}_{\zeta-\zeta}$ toplamından oluşur:

$$E = E_{el} + \hat{V}_{\zeta-\zeta} \quad (5)$$

Hartree-Fock metodunda; (1) denkleminde $\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N)$ ile temsil eden dalga fonksiyonu için Slater determinantı kullanılır. Hartree-Fock (HF) metodunda N elektronlu bir sistemin toplam dalga fonksiyonu için Slater determinantı aşağıdaki gibi verilir (Helgaker vd., 2000; Hehre vd., 1986; Diercksen, 1983):

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} U_1(\vec{x}_1) & U_2(\vec{x}_1) & \dots & \dots & U_N(\vec{x}_1) \\ U_1(\vec{x}_2) & U_2(\vec{x}_2) & \dots & \dots & U_N(\vec{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ U_1(\vec{x}_N) & U_2(\vec{x}_N) & \dots & \dots & U_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (6)$$

Burada; $U_i(\vec{x}_i)$ fonksiyonları moleküler spin orbitalleri olarak isimlendirilir ve uzay koordinatlarındaki tek elektronlu dalga fonksiyonları ve spin koordinatlarındaki spin dalga fonksiyonunun çarpımı şeklinde ifade edilir:

$$U_i(\vec{x}_i) = \phi_i(\vec{r}_i) \omega(i) \quad (7)$$

Bu denklemde; $\phi_i(\vec{r}_i)$ uzay koordinatlarındaki tek elektronlu dalga fonksiyonlarıdır, $\omega(i)$ spin dalga fonksiyonudur ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\omega = \begin{cases} \alpha \\ \beta \end{cases} \quad \text{ve} \quad \alpha = \left| \frac{1}{2} \right\rangle, \beta = \left| -\frac{1}{2} \right\rangle \quad (8)$$

(6) denklemde; iki satırın yer değiştirmesi, determinantın işaretini değiştirmesine sebep olur:

$$\Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_m, \dots, \bar{x}_n, \dots, \bar{x}_N) = -\Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n, \dots, \bar{x}_m, \dots, \bar{x}_N) \quad (9)$$

Bu yüzden; Slater determinantı Pauli antisimetriklik ilkesine uyar. (6) denklemde; iki satırın aynı olması, determinantın sıfır olmasına sebep olur:

$$\Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_m, \dots, \bar{x}_m, \dots, \bar{x}_N) = 0 \quad (10)$$

Bu yüzden; Slater determinantı Pauli dışarlama ilkesine uyar.

Atomların enerjilerini ve elektron dağılımlarını tam olarak belirleyebilmek için Schrödinger denklemini sayısal olarak çözümlenmenin bir yolunu bulmak gerekir. Schrödinger denklemini sayısal olarak çözümlenmenin bir yolu da varyasyon prensibine dayalı olan öz uyumlu alan (Self Consistent Field, SCF) metodudur. Bu metot atom ve moleküllerin elektronik yapısının belirlenmesi için kullanılan ana yöntemlerden biridir ve elektron değiş-tokuşunun (exchange) etkisini de kapsamak üzere Fock ve Slater tarafından geliştirilmiştir (Helgaker vd., 2000; Hehre vd., 1986; Diercksen, 1983).

Bu yaklaşım diğer tüm elektronların ortalama potansiyellerinin hesaplanması için dalga fonksiyonlarının bilindiğini varsayar. Bu sebeple hesaplamaya elektronların dalga fonksiyonlarının tahmini ile başlanır. Sonra incelenen elektron için Schrödinger denklemi çözülür. Elde edilen dalga fonksiyonu herhangi bir elektron tarafından görülen potansiyelin hesaplanmasında kullanılır ve bu işlem bütün elektronlar için tekrar edilir (Helgaker vd., 2000; Hehre vd., 1986; Diercksen 1983).

LCAO yaklaşımına göre; Slater determinantındaki moleküler orbitaller, atomik orbitallerin lineer toplamı şeklinde yazılabilir (Roothaan, 1952; Roothaan, 1960):

$$\phi_p(\vec{r}) = \sum_i c_{pi} \chi_i(\alpha_i, r) \quad (11)$$

Burada; ϕ_p moleküler orbital, χ_i atomik orbital ve c_{pi} HFR denkleminin çözümünden bulunan ve varyasyonel bir parametre olan linner kombinasyon katsayılarıdır.

Hartree-Fock enerjisi ise

$$E_{\text{var}} = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi dV}{\int \psi^* \psi dV} \quad (12)$$

ile verilir. Bu enerji varyasyonel metotlar uygulanarak minimize edildiğinde aşağıdaki Fock denklemleri elde edilir.

$$\frac{\partial E}{\partial c_{pi}^*} = 0 \Rightarrow \sum_{p=1}^M (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) c_{qi} = 0 \quad (13)$$

Yukarıdaki denklemden, her bir i değeri için aşağıdaki HFR denklemi elde edilir:

$$(F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) c_{qi} = 0 \quad (14)$$

(13) denkleminde S_{pq} örtme integralidir ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$S_{pq} = \int \phi_p^* \phi_q dV \quad (15)$$

F_{pq} ise Fock matrisini temsil eder ve

$$F_{pq} = \langle \phi_p | \hat{h} | \phi_q \rangle + \sum_{j=1}^{N/2} \langle \phi_p | (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) | \phi_q \rangle, \quad (16)$$

olarak ifade edilir. Burada \hat{h} ; kinetik ve potansiyel enerji terimlerinden oluşan bir-elektronlu Hamiltonyen işlemcisidir ve

$$\hat{h} = \hat{T} + \hat{V} \quad (17)$$

şeklinde ifade edilir. (16) denkleminde \hat{J}_j iki-elektronlu Coulomb işlemcisidir ve

$$\hat{J}_j = \int \phi_j^*(2) g(1,2) \phi_j(2) dV_2 \quad (18)$$

ile verilir ve \hat{K}_j ise iki-elektronlu değiş-tokuş işlemcisidir ve

$$\hat{K}_j = \int \phi_j^*(2) g(1,2) \hat{P}(1,2) \phi_j(2) dV_2 \quad (19)$$

şeklinde tanımlanır (Helgaker vd., 2000; Hehre vd., 1986; Diercksen, 1983; Kato, 1957; Agmon, 1982).

1.3. Moleküler İntegrallerin Sınıflandırılması

Atomik veya moleküler sistemlerin HFR hesaplamalarında, baz setinin genişliği M olmak üzere; ortaya çıkan çok merkezli moleküler integral sayısı yaklaşık olarak M^4 tanedir. Çok merkezli moleküller integrallerin çözümünden elde edilen sonuçların doğruluğu ve hesaplama zamanları aranılan fiziksel ya da kimyasal özelliğin güvenilirliğini yakından ilgilendirilmektedir. N -elektronlu sistemin HFR denkleminin çözümünde ortaya çıkan moleküler integraller aşağıdaki tabloda verilmiştir (Helgaker vd., 2000; Hehre vd., 1986; Diercksen, 1983; Kato, 1957; Agmon, 1982).

Tablo 1. Moleküler İntegrallerin Sınıflandırılması

MOLEKÜLER İNTEGRALER			
Bir Elektronlu Moleküler İntegraller		İki Elektronlu Moleküler İntegraller	
Örtme (Overlap) İntegrali	Bir merkezli İki merkezli	Değiş-tokuş (Exchnage) İntegrali	Bir merkezli İki merkezli Üç merkezli Dört merkezli
Kinetik Enerji İntegrali	Bir merkezli İki merkezli	Coulomb İntegrali	
Nükleer Çekim İntegrali	Bir merkezli İki merkezli Üç merkezli	Hibrit İntegrali	

a. Bir-elektronlu Moleküler İntegraller

Bir-elektronlu moleküler integrallerin en genel ifadesi (20) denkleminde verilmiştir. Bir-elektronlu integraller; $\hat{h}(\vec{r}_{Cl})$ işlemcisine göre; örtme, kinetik enerji ve nükleer çekim integralleri olabilir. HFR denkleminin sonucunda ortaya çıkan bir-elektronlu moleküler integraller aşağıdaki gibidir (Helgaker vd., 2000; Hehre vd., 1986; Diercksen, 1983; Kato, 1957; Agmon, 1982):

$$h_{nlm,n'l'm'}(\alpha, \alpha'; \bar{R}_{AB}, \bar{R}_{BC}) = \int \chi_{nlm}^*(\alpha, \bar{r}_{A1}) \hat{h}(\bar{r}_{C1}) \chi_{n'l'm'}(\alpha', \bar{r}_{B1}) dV_1 \quad (20)$$

Bu denklemde: $\hat{h}(\bar{r}_{C1})$ bir-elektronlu işlemcidir. Bir-elektronlu işlemci $\hat{h}(\bar{r}_{C1})$

$$\hat{h}(\bar{r}_{C1}) = \begin{cases} 1 & \text{örtme işlemcisi} \\ -\frac{1}{2} \nabla_{C1}^2 & \text{kinetik enerji işlemcisi} \\ \frac{1}{r_{C1}} & \text{nükleer çekim işlemcisi} \end{cases} \quad (21)$$

ile tanımlanır. Şimdi bu integralleri inceleyelim:

a) Örtme İntegrali $\hat{h}(\bar{r}_{C1}) = 1$

i. İki-merkezli örtme integrali

$A \neq B$ için (1) denklemi iki merkezli örtme integrali olur:

$$h_{nlm,n'l'm'}(\alpha, \alpha'; \bar{R}_{AB}, 0) \equiv S_{nlm,n'l'm'}(\alpha, \alpha'; \bar{R}_{AB}) = \int \chi_{nlm}^*(\alpha, \bar{r}_{A1}) \chi_{n'l'm'}(\alpha', \bar{r}_{B1}) dV_1 \quad (22)$$

ii. Bir-merkezli örtme integrali

$A \rightarrow B$ için (1) denklemi bir-merkezli örtme integrali olur:

$$h_{nlm,n'l'm'}(\alpha, \alpha'; 0, 0) \equiv S_{nlm,n'l'm'}(\alpha, \alpha'; 0) = \int \chi_{nlm}^*(\alpha, \bar{r}_{A1}) \chi_{n'l'm'}(\alpha', \bar{r}_{A1}) dV_1 \quad (23)$$

b) Nükleer Çekim İntegrali $\hat{h}(\bar{r}_{C1}) = \frac{1}{r_{C1}}$

i. Üç-merkezli nükleer çekim integrali

$C \neq B \neq A$ için (20) denklemi üç-merkezli nükleer çekim integrali olur:

$$\begin{aligned} h_{nlm,n'l'm'}(\alpha, \alpha'; \bar{R}_{AB}, \bar{R}_{BC}) &\equiv U_{nlm,n'l'm'}(\alpha, \alpha'; \bar{R}_{AB}, \bar{R}_{BC}) \\ &= \int \chi_{nlm}^*(\alpha, \bar{r}_{A1}) \frac{1}{r_{C1}} \chi_{n'l'm'}(\alpha', \bar{r}_{B1}) dV_1 \end{aligned} \quad (24)$$

ii. İki-merkezli nükleer çekim integrali

$C \rightarrow A$ için (20) denklemi iki-merkezli nükleer çekim integrali olur:

$$h_{nlm,n'l'm'}(\alpha, \alpha'; \bar{R}_{AB}, 0) \equiv U_{nlm,n'l'm'}^{(A)}(\alpha, \alpha'; \bar{R}_{AB}) = \int \chi_{nlm}^*(\alpha, \bar{r}_{A1}) \frac{1}{r_{A1}} \chi_{n'l'm'}(\alpha', \bar{r}_{B1}) dV_1 \quad (25)$$

iii. İki-merkezli nükleer çekim integrali

$C \rightarrow B$ için (20) denklemi iki-merkezli nükleer çekim integrali olur:

$$h_{nlm,n'l'm'}(\alpha, \alpha'; \bar{R}_{AB}, 0) \equiv U_{nlm,n'l'm'}^{(B)}(\alpha, \alpha'; \bar{R}_{AB}) = \int \chi_{nlm}^*(\alpha, \bar{r}_{A1}) \frac{1}{r_{C1}} \chi_{n'l'm'}(\alpha', \bar{r}_{B1}) dV_1 \quad (26)$$

iv. Bir-merkezli nükleer çekim integrali

$C \rightarrow A \rightarrow B$ için (20) denklemi bir-merkezli nükleer çekim integrali olur:

$$h_{nlm,n'l'm'}(\alpha, \alpha'; 0, 0) \equiv U_{nlm,n'l'm'}^{(B)}(\alpha, \alpha'; 0) = \int \chi_{nlm}^*(\alpha, \bar{r}_{A1}) \frac{1}{r_{C1}} \chi_{n'l'm'}(\alpha', \bar{r}_{B1}) dV_1 \quad (27)$$

c) Kinetik enerji integrali $\hat{h}(\bar{r}_{C1}) = -\frac{1}{2} \nabla_{C1}^2$

i. İki-merkezli kinetik enerji integrali

$C \rightarrow B$ için (20) denklemi iki-merkezli kinetik enerji integrali olur:

$$h_{nlm,n'l'm'}(\alpha, \alpha'; \bar{R}_{AB}, 0) \equiv T_{nlm,n'l'm'}(\alpha, \alpha'; \bar{R}_{AB}) = -\frac{1}{2} \int \chi_{nlm}^*(\alpha, \bar{r}_{A1}) \nabla_{B1}^2 \chi_{n'l'm'}(\alpha', \bar{r}_{B1}) dV \quad (28)$$

ii. Bir-merkezli kinetik enerji integrali

$A \rightarrow B$ ve $C \rightarrow B$ için (20) denklemi iki-merkezli kinetik enerji integrali olur:

$$h_{nlm,n'l'm'}(\alpha, \alpha'; 0, 0) \equiv T_{nlm,n'l'm'}(\alpha, \alpha'; 0) = -\frac{1}{2} \int \chi_{nlm}^*(\alpha, \bar{r}_{A1}) \nabla_{A1}^2 \chi_{n'l'm'}(\alpha', \bar{r}_{A1}) dV \quad (29)$$

b. İki-elektronlu Moleküler İntegraller (Elektron Repulsion İntegralleri)

İki-elektronlu moleküler integraller atomik orbital çarpımlarına göre sınıflandırılmaktadır. Bu çarpımlar yük yoğunluğu olarak tanımlanmaktadır. Hamiltonyen'deki iki elektronlu terim $\hat{g}(\bar{r}_{12}) = r_{12}^{-1}$ Coulomb terimi olduğundan farklı iki-elektronlu integraller atomik orbitallerin farklı atomlarda merkezleşmesinden ortaya çıkmaktadır. HFR denklemi sonucunda ortaya çıkan bir ve iki-elektronlu moleküler integraller aşağıdaki gibidir (Helgaker vd., 2000; Hehre vd., 1986; Diercksen, 1983; Kato, 1957; Agmon, 1982):

İki-elektronlu integraller:

$$\begin{aligned} g_{n_1 l_1 m_1, n_1' l_1' m_1'; n_2 l_2 m_2, n_2' l_2' m_2'}(\alpha_1, \alpha_1', \alpha_2, \alpha_2'; \bar{R}_{AB}, \bar{R}_{BD}, \bar{R}_{CD}) = \\ = \iint \mathcal{X}_{n_1 l_1 m_1}^*(\alpha_1, \bar{r}_{A1}) \mathcal{X}_{n_1' l_1' m_1'}(\alpha_1', \bar{r}_{B1}) \widehat{g}(\bar{r}_{12}) \mathcal{X}_{n_2 l_2 m_2}^*(\alpha_2, \bar{r}_{C1}) \mathcal{X}_{n_2' l_2' m_2'}(\alpha_2', \bar{r}_{D1}) dV_1 dV_2 \end{aligned} \quad (30)$$

genel ifadesi ile verilir. Bu denklemde: $\widehat{g}(\bar{r}_{12})$ ise iki-elektronlu işlemcidir ve

$$\widehat{g}(\bar{r}_{12}) = \frac{1}{r_{12}} \quad (31)$$

ile tanımlanır.

a) Bir-merkezli Elektron Repulsion İntegrali

Denklem (30) ile verilen dört-merkezli ERI'leri $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ durumunda bir-merkezli ERI'lerine dönüşür:

$$\begin{aligned} g_{n_1 l_1 m_1, n_1' l_1' m_1'; n_2 l_2 m_2, n_2' l_2' m_2'}(\alpha_1, \alpha_1', \alpha_2, \alpha_2'; 0, 0, 0) = \\ = \iint \mathcal{X}_{n_1 l_1 m_1}^*(\alpha_1, \bar{r}_{A1}) \mathcal{X}_{n_1' l_1' m_1'}(\alpha_1', \bar{r}_{A1}) \frac{1}{r_{12}} \mathcal{X}_{n_2 l_2 m_2}^*(\alpha_2, \bar{r}_{A2}) \mathcal{X}_{n_2' l_2' m_2'}(\alpha_2', \bar{r}_{A2}) dV_1 dV_2 \end{aligned} \quad (32)$$

Bir-merkezli ERI'leri literatürde bir-merkezli Coulomb integrali olarak da adlandırılır.

b) İki-merkezli Elektron Repulsion İntegrali

İki-merkezli ERI'leri bazı özel durumlarda iki-merkezli Coulomb, Hibrit ve değiş-tokuş integrallerine dönüşür.

i. İki-merkezli Coulomb İntegrali

(30) denklemde $A \rightarrow B \neq C \rightarrow D$ durumunda; dört-merkezli ERI, iki-merkezli Coulomb integraline dönüşür:

$$\begin{aligned} g_{n_1 l_1 m_1, n_1' l_1' m_1'; n_2 l_2 m_2, n_2' l_2' m_2'}(\alpha_1, \alpha_1', \alpha_2, \alpha_2'; 0, \bar{R}_{AC}, 0) = \\ = \iint \mathcal{X}_{n_1 l_1 m_1}^*(\alpha_1, \bar{r}_{A1}) \mathcal{X}_{n_1' l_1' m_1'}(\alpha_1', \bar{r}_{A1}) \frac{1}{r_{12}} \mathcal{X}_{n_2 l_2 m_2}^*(\alpha_2, \bar{r}_{C2}) \mathcal{X}_{n_2' l_2' m_2'}(\alpha_2', \bar{r}_{C2}) dV_1 dV_2 \end{aligned} \quad (33)$$

ii. İki-merkezli Değiş-Tokuş İntegrali

(30) denklemde $A \rightarrow C \neq B \rightarrow D$ durumunda; dört-merkezli ERI, iki-merkezli değiş-tokuş integraline dönüşür:

$$\begin{aligned}
& \mathcal{G}_{n_1 l_1 m_1, n'_1 l'_1 m'_1; n_2 l_2 m_2, n'_2 l'_2 m'_2}(\alpha_1, \alpha'_1, \alpha_2, \alpha'_2; \bar{R}_{AB}, 0, 0) = \\
& = \iint \mathcal{X}_{n_1 l_1 m_1}^*(\alpha_1, \bar{r}_{A1}) \mathcal{X}_{n'_1 l'_1 m'_1}(\alpha'_1, \bar{r}_{B1}) \frac{1}{r_{12}} \mathcal{X}_{n_2 l_2 m_2}^*(\alpha_2, \bar{r}_{A2}) \mathcal{X}_{n'_2 l'_2 m'_2}(\alpha'_2, \bar{r}_{B2}) dV_1 dV_2
\end{aligned} \quad (34)$$

iii. İki-merkezli Hibrit İntegrali

(30) denkleminde $A \rightarrow B \rightarrow C \neq D$ durumunda; dört-merkezli ERI, iki-merkezli hibrit integraline dönüşür:

$$\begin{aligned}
& \mathcal{G}_{n_1 l_1 m_1, n'_1 l'_1 m'_1; n_2 l_2 m_2, n'_2 l'_2 m'_2}(\alpha_1, \alpha'_1, \alpha_2, \alpha'_2; 0, \bar{R}_{AD}, 0) = \\
& = \iint \mathcal{X}_{n_1 l_1 m_1}^*(\alpha_1, \bar{r}_{A1}) \mathcal{X}_{n'_1 l'_1 m'_1}(\alpha'_1, \bar{r}_{A1}) \frac{1}{r_{12}} \mathcal{X}_{n_2 l_2 m_2}^*(\alpha_2, \bar{r}_{A2}) \mathcal{X}_{n'_2 l'_2 m'_2}(\alpha'_2, \bar{r}_{D2}) dV_1 dV_2
\end{aligned} \quad (35)$$

c) Üç-merkezli Elektron Repulsion İntegrali

i. Üç-merkezli Değiş-Tokuş İntegrali

(30) denkleminde $A \rightarrow C \neq B \neq D$ durumunda; dört-merkezli ERI, üç-merkezli değiş-tokuş integraline dönüşür:

$$\begin{aligned}
& \mathcal{G}_{n_1 l_1 m_1, n'_1 l'_1 m'_1; n_2 l_2 m_2, n'_2 l'_2 m'_2}(\alpha_1, \alpha'_1, \alpha_2, \alpha'_2; \bar{R}_{AB}, \bar{R}_{AD}, 0) = \\
& = \iint \mathcal{X}_{n_1 l_1 m_1}^*(\alpha_1, \bar{r}_{A1}) \mathcal{X}_{n'_1 l'_1 m'_1}(\alpha'_1, \bar{r}_{B1}) \frac{1}{r_{12}} \mathcal{X}_{n_2 l_2 m_2}^*(\alpha_2, \bar{r}_{A2}) \mathcal{X}_{n'_2 l'_2 m'_2}(\alpha'_2, \bar{r}_{D2}) dV_1 dV_2
\end{aligned} \quad (36)$$

ii. Üç-merkezli Hibrit İntegrali

(30) denkleminde $A \rightarrow B \neq C \neq D$ dönüşümü durumunda; dört-merkezli ERI, üç-merkezli hibrit integraline dönüşür:

$$\begin{aligned}
& \mathcal{G}_{n_1 l_1 m_1, n'_1 l'_1 m'_1; n_2 l_2 m_2, n'_2 l'_2 m'_2}(\alpha_1, \alpha'_1, \alpha_2, \alpha'_2; 0, \bar{R}_{AD}, \bar{R}_{CD}) = \\
& = \iint \mathcal{X}_{n_1 l_1 m_1}^*(\alpha_1, \bar{r}_{A1}) \mathcal{X}_{n'_1 l'_1 m'_1}(\alpha'_1, \bar{r}_{A1}) \frac{1}{r_{12}} \mathcal{X}_{n_2 l_2 m_2}^*(\alpha_2, \bar{r}_{C2}) \mathcal{X}_{n'_2 l'_2 m'_2}(\alpha'_2, \bar{r}_{D2}) dV_1 dV_2
\end{aligned} \quad (37)$$

d) Dört-merkezli Elektron Repulsion İntegrali

(30) denkleminde $A \neq B \neq C \neq D$ durumunda; dört-merkezli ERI oluşur:

$$\begin{aligned}
& \mathcal{G}_{n_1 l_1 m_1, n'_1 l'_1 m'_1; n_2 l_2 m_2, n'_2 l'_2 m'_2}(\alpha_1, \alpha'_1, \alpha_2, \alpha'_2; \bar{R}_{AB}, \bar{R}_{BD}, \bar{R}_{CD}) = \\
& = \iint \mathcal{X}_{n_1 l_1 m_1}^*(\alpha_1, \bar{r}_{A1}) \mathcal{X}_{n'_1 l'_1 m'_1}(\alpha'_1, \bar{r}_{B1}) \frac{1}{r_{12}} \mathcal{X}_{n_2 l_2 m_2}^*(\alpha_2, \bar{r}_{C2}) \mathcal{X}_{n'_2 l'_2 m'_2}(\alpha'_2, \bar{r}_{D2}) dV_1 dV_2
\end{aligned} \quad (38)$$

1.4. Yaygın Olarak Kullanılan Baz Fonksiyonları

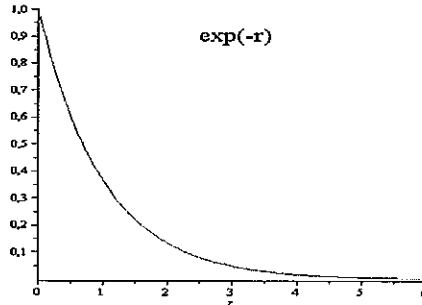
Yukarıda verilen (20)-(38) denklemlerinde kullanılan baz fonksiyonları için literatürde pek çok seçim vardır. Bunlar arasında Slater tipli orbitaller ve Gaussian tipli orbitaller yaygın olarak kullanılanlarıdır.

a. Slater Tipli Orbitaller

Slater tipli orbitaller (STO)

$$\chi_{nlm}(\alpha, \vec{r}) = \frac{(2\alpha)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} \exp(-\alpha r) S_{lm}(\theta, \phi) \quad (39)$$

şeklinde radyal kısım ve açısal kısım olmak üzere iki çarpandan oluşmaktadır (Slater, 1930; Zenner, 1930). Diğer bütün baz fonksiyonlarında olduğu gibi STO'larda da açısal kısım $S_{lm}(\theta, \phi)$ reel veya kompleks küresel harmoniklerle (Gradshteyn, 1995) ifade edilmektedir. STO'ların radyal kısmı aşağıdaki temsili eğilimi gösterirler:



Şekil 1.1. e^{-r} 'in grafiği

STO'ların Avantajları:

- ✓ Çekirdeğe çok yakın ve çok uzak mesafelerde elektron yoğunluğunu doğru verir.
- ✓ Fonksiyonların sayısı arttıkça hızlı bir şekilde yığılma olur (HFR dalga fonksiyonları çok fazla terim içermez).

STO'ların Dezavantajları:

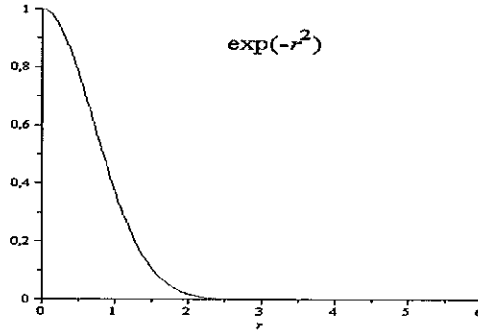
- ✓ Çekirdekler arası sınır bölgesinde elektron yoğunluğu tam olarak ifade edemez.
- ✓ Üç- ve dört-merkezli moleküler integralleri hesaplamak oldukça zordur.

b. Gaussian Tipli Orbitaler

Gaussian tipli orbitaler (GTO)

$$G_{nlm}(\alpha, \vec{r}) = N_n(\alpha) r^{n-1} \exp(-\alpha r^2) S_{lm}(\theta, \phi) \quad (40)$$

şeklinde radyal kısım ve açısal kısım olmak üzere iki çarpandan oluşmaktadır (Boys, 1950; Boys, 1950). Diğer bütün baz fonksiyonlarında olduğu gibi GTO'larda da açısal kısım $S_{lm}(\theta, \phi)$ reel veya kompleks küresel harmoniklerle ifade edilmektedir. GTO'ların radyal kısmı aşağıdaki temsili eğilimi gösterirler:



Şekil 1.2. e^{-r^2} 'in grafiği

GTO'ların Avantajları:

- ✓ A ve B noktalarında merkezleşmiş iki GTO'nun çarpımı C noktasında başka bir GTO'yu verir ve bu da üç ve dört merkezli moleküler integrallerin hesaplanmasını bir ve iki-merkezli integrallere dönüştürerek çözümü kolaylaştırır

$$G_{nlm}(\alpha, \vec{r}_A) G_{n'l'm'}(\beta, \vec{r}_B) = K(\alpha, \beta; \vec{R}_{AB}) G_{NLM}(\alpha + \beta, \vec{r}_C) \quad (41)$$

- ✓ İki-elektronlu Coloumb operatörü GTO'ların integrali cinsinden ifade edilebilir:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\alpha s^2} \sqrt{s} ds \quad (42)$$

- ✓ Bu ifade iki-elektronlu, üç ve dört merkezli integrallerin hesaplanmasını iki-elektronlu, iki-merkezli integrallerin hesaplanmasına indirger.

GTO'ların Dezavantajları:

- ✓ Çekirdeğe yakın ve çekirdekten uzak mesafelerde elektron yoğunluğunu iyi temsil edemezler.
- ✓ İki- elektronlu integraller Boys integraline (Boys, 1950; Boys, 1950) indirgenir

$$F_n(\alpha) = \int_0^1 t^{2n} e^{-\alpha t^2} dt \quad (43)$$

ve Boys integrali de nümerik olarak hesaplanır (Obara, vd., 1986; McMurchie, vd., 1978; Primorac, 1998; Guseniov, vd., 2006; Kara, vd., 2010).

Elektronik yapı hesaplamalarında moleküler orbitallerin genişliği arttıkça, GTO'lar üzerinden çok merkezli moleküler integrallerin sayısı önemli ölçüde artar. Bu artış moleküler özellik hesaplamalarında çalışma zamanını arttıracığı için dezavantajlı bir durumdur.

1.5. Moleküler İntegrallerin Hesaplanmasında Karşılaşılan Problemler (Özdoğan, vd., 2008)

- i.* ERI'lerinde Coloumb operatörü seriye açıldığında birinci ve ikinci çeşit asosiy polinomları oluşur ve bu polinomları içeren integrallerin hassas hesaplanması oldukça zordur.
- ii.* Moleküler integralde merkez sayısının artması moleküler integrallerin analitik ve hassas bir şekilde hesaplanmasını zorlaştırır. Bu yüzden; üç- ve dört-merkezli moleküler integrallerle yarı deneysel yöntemlerde çoğunlukla ihmal edilir.
- iii.* **a.** Birbirine hemen hemen eşit perdeleme sabitleri,
b. Birbirine hemen hemen eşit perdeleme sabitleri ve küçük çekirdekler arasındaki mesafelerde,
c. Birbirinden farklı ve çok uzak çekirdekler arası mesafelerde hassassızlık problemleri problemleri ortaya çıkar.

(1.3)-(1.4) ana başlıklarından görüldüğü üzere; STO cinsinden çok-merkezli moleküler integrallerin (özellikle üç- ve dört- merkezli moleküler integrallerin) keyfi kuantum setleri için çok hassas olarak hesaplanması Kuantum kimyasının çok önemli problemlerinden biridir. Nitekim çok-merkezli moleküler integrallerin çok hassas (doğru)

bir şekilde hesaplanması ile ancak kimyasal hassaslık sınırları içerisinde atomik veya moleküler özellik hesabı mümkün olabilir.

1.6. Moleküler İntegralleri Hesaplama Yöntemleri ve Literatür Özeti

Moleküler integrallerin tarihsel çözüm sürecindeki çalışmaları iki temel yaklaşım altında toplamak mümkündür (Özdoğan, vd., 2008; Hoggan, vd., 2010).

a. Tek Merkez Açılım Metodları

1. Löwdin α -fonksiyon Metodu

Bu metotta; çok merkezli moleküler integrallerin tek merkeze indirgenmesi amaçlanarak bir merkezdeki STO diğer merkezdeki başka STO'lar cinsinden aşağıdaki gibi ifade edilir (Löwdin, 1956; Sharma, 1968; Jones, 1989):

$$\chi_{lm}(\xi, \vec{r} - \vec{R}) = \frac{(-1)^m}{\xi^{n-1}} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1} \frac{(\lambda-m)!}{(\lambda+m)!}} \alpha_{\lambda}^{nlm}(\xi, r, R) S_{\lambda m}(\theta_r, \phi_r) \quad (44)$$

Avantajları:

- ✓ Üç- ve dört-merkezli ERI'leri iki-merkezli Coloumb integrallerine dönüştür.
- ✓ Yığılma diğer tek merkez açılım yöntemlerinden daha iyidir (hızlı yığılma olur).
- ✓ Özellikle sembolik programlama dilinde programlamaya uygundur.

Dezavantajları:

- ✓ Eşit olmayan perdeleme sabitlerinde yığılma oldukça yavaştır.
- ✓ Hesaplama zamanı oldukça uzundur.

2. Zeta Fonksiyon (Barnett-Coulson) Metodu

Bu metotta çok merkezli moleküler integrallerin tek merkeze indirgenmesi amaçlanarak bir merkezdeki STO diğer merkezdeki başka bir STO cinsinden ifade edilir ve aşağıdaki denklemler kullanılır (Barnett, Coulson, 1951):

$$r_b^n P_{nm}(\cos \theta_b) = \sum_{l=m}^n (-1)^{l+m} \frac{(n+m)!}{(l+m)!(n-l)!} R^{n-l} r_a^l P_{lm}(\cos \theta_a) \quad (45)$$

$$r_b^{m-1} e^{-\beta r_b} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n+1)}{\sqrt{r_a R}} P_n(\cos \theta_a) \xi_{nm}(\beta, r_a, R) \quad (46)$$

Burada ξ_{nm} Zeta-fonksiyonu olarak adlandırılır ve T ve D yardımcı moleküler integrallerinin lineer kombinasyonu olarak ifade edilir. Bu T ve D yardımcı moleküler integralleri

$$T(l, m, n) = \int_0^R r^l e^{-\beta r} I_{m+1/2}(gr) I_{n+1/2}(\beta r) dr \quad (47)$$

$$D(l, m, n) = \int_R^\infty r^l e^{-\beta r} I_{m+1/2}(gr) K_{n+1/2}(\beta r) dr \quad (48)$$

şeklinde ifade edilir. (47)-(48) denklemlerinde $I_{m+1/2}(gr)$ silindirik Bessel fonksiyonu, ve $I_{m+1/2}(gr)$ ve $K_{n+1/2}(\beta r)$ ise birinci ve ikinci çeşit Bessel fonksiyonudur (Gradshteyn, 1995).

Avantajları:

- ✓ Üç- ve dört-merkezli ERF'leri, iki merkezli Coloumb integrallerine dönüştür.

Dezavantajları:

- ✓ Özellikle eşit olmayan perdeleme sabitlerinde yığılma oldukça yavaş olur, yani hesaplama zamanı oldukça uzundur.
- ✓ Büyük moleküllerin hesaplamasında virgülden sonraki doğru anlamlı rakam sayısı yeterli değildir.

3. STO'ların Taşınması Metodu

Bu metotta çok merkezli moleküler integrallerin tek merkeze indirgenmesi amaçlanarak bir merkezdeki STO diğer merkezdeki başka bir STO cinsinden aşağıdaki gibi ifade edilir (Smeyers, 1966; Guseinov, 1985):

$$\chi_{nlm}(\xi, \vec{r}_a) = \lim_{Q \rightarrow \infty} \sum_{\mu=1}^Q \sum_{\nu=0}^{\mu-1} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} V_{nlm, \mu\nu\sigma}^Q(\xi, \xi; \vec{R}_{ab}) \chi_{\mu\nu\sigma}(\xi, \vec{r}_b) \quad (49)$$

$$V_{nlm, \mu\nu\sigma}^Q(\xi, \xi; \vec{R}_{ab}) = \sum_{n'=\nu+1}^Q \Omega_{\mu n'}^{\nu}(Q) S_{nlm, n'\nu\sigma}(\xi, \xi; \vec{R}_{ab}) \quad (50)$$

Avantajları:

- ✓ Üç- ve dört-merkezli ERI'leri, iki merkezli Coloumb integralleri ve aynı perdeleme sabitli örtme integralleri cinsinden ifade edilir.
- ✓ Üç-merkezli bir-elektronlu nükleer çekim integralleri eşit perdeleme sabitli örtme integralleri cinsinden ifade edilir.

Dezavantajları:

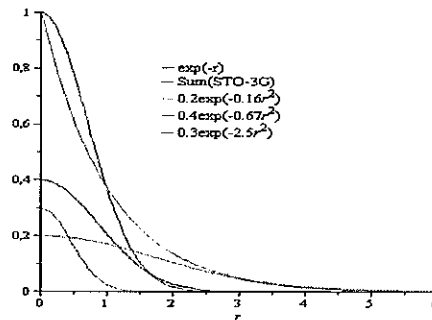
- ✓ Özellikle eşit olmayan perdeleme sabitlerinde yığılma oldukça yavaş olur, yani hesaplama zamanı oldukça uzundur.
- ✓ Büyük moleküllerin hesaplamasında virgülden sonraki doğru anlamlı rakam sayısı yeterli değildir.

b. İntegral Dönüşüm Metodları

1. STO-*n*GTO Açılımı Metodu

STO'lar cinsinden çok-merkezli moleküler integralleri hesaplamak oldukça güç olduğu için bazı yaklaşıklıklar yapılmaktadır. Bunlardan biri olan STO-*n*G açılımı metodu ile STO'lar cinsinden olan çözümü zor moleküler integrallerden kaçınmak için; bir STO, *n* tane GTO'nun toplamından elde edecek aşağıdaki matematiksel ifade elde edilmiştir (Stewart, 1970):

$$\chi_{nlm}(\xi, \vec{r}) \approx \sum_i C_i^{nlm}(\xi) G_{nlm}(\xi, \vec{r}) \quad (51)$$



Şekil 1.3. STO-*n*GTO açılımı.

Bu ifade ile STO'lar cinsinden olan moleküler integraller, GTO'lar cinsinden karşılığı olan çözümü daha kolay olan moleküler integrallere dönüşmektedir.

Avantajları:

- ✓ Üç- ve dört-merkezli ERI'leri, iki merkezli Coloumb integrallerine dönüşür.
- ✓ Üç- ve dört-merkezli nükleer çekim integralleri, iki-merkezli nükleer çekim integrallerine dönüşür.
- ✓ İki-merkezli overlap integralleri, Boys integrallerine indirgenir.

Dezavantajları:

- ✓ Tüm moleküler integraller nümerik olarak hesaplanan Boys integrallerine dönüşür.
- ✓ Boys integralleri ve bir- ve iki-merkezli moleküler integraller nümerik metodlarla hesaplanır.
- ✓ Moleküler integrallerin sayısı önemli ölçüde artar.

2. Gaussian İntegral Dönüşüm Metodu

Bu metotta da yine STO'lar cinsinden hesaplanması zor moleküler integrallerden kaçınmak için bir STO, GTO'ların integrali cinsinden aşağıdaki gibi ifade edilir (Boys, 1950; McWeeny, 1953; Kikuchi, 1954; Silver, 1987; Shavitt, 1987; Shavitt, 1962; Stewart, 1970; Davidson, 1986):

$$e^{-\xi r} = \frac{\xi}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} s^{-3/2} e^{-\frac{\xi^2}{4s^2} - sr^2} ds \quad (52)$$

Bu ifade kullanılarak aşağıdaki örnekte görüldüğü gibi dört merkezli ERI aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$J_{STO} = \langle 1s_a, 1s_b | 1s_c, 1s_d \rangle_{STO} = \iint e^{-\xi_1 r_{a1} - \xi_2 r_{b1}} \frac{1}{r_{12}} e^{-\xi_3 r_{c2} - \xi_4 r_{d2}} dV_1 dV_2 \quad (53)$$

$$J_{STO} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} (s_1 s_2 s_3 s_4)^{-3/2} e^{-\frac{\xi_1^2}{4s_1^2} - \frac{\xi_2^2}{4s_2^2} - \frac{\xi_3^2}{4s_3^2} - \frac{\xi_4^2}{4s_4^2}} \langle 1s_a, 1s_b | 1s_c, 1s_d \rangle_{GTO} ds_1 ds_2 ds_3 ds_4 \quad (54)$$

$$J_{GTO} = \langle 1s_a, 1s_b | 1s_c, 1s_d \rangle_{GTO} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-\xi_1 r_{a1}^2 - \xi_2 r_{b1}^2} \frac{1}{r_{12}} e^{-\xi_3 r_{c2}^2 - \xi_4 r_{d2}^2} dV_1 dV_2 \quad (55)$$

Görüldüğü gibi STO'lar cinsinden olan ERI'leri (aynı zamanda diğer bir elektronlu integraller) GTO'lar cinsinden karşılığı olan moleküler integrallere dönüşür.

Avantajları:

- ✓ Üç- ve dört-merkezli ERF' leri iki merkezli Coloumb integrallerine dönüşür.
- ✓ Üç-merkezli nükleer çekim integralleri, iki merkezli nükleer çekim integrallerine dönüşür.
- ✓ İki-merkezli overlap integralleri, bir-merkezli çözümü basit integrallere dönüşür.

Dezavantajları:

- ✓ Bütün çok merkezli moleküler integraller Boys integrallerine dönüşür, ki Boys integralleri de nümerik olarak hesaplanmak zorundadır (Nümerik olarak hesaplanması dezavantajdır, çünkü istenilen hassaslığın elde edilmesi zordur).
- ✓ Diğer bir- ve iki-merkezli integrallerin hesaplanması için nümerik metotla kullanılmalıdır.
- ✓ Bu dönüşüm ile GTO'lar cinsinden olan moleküler integrallerin sayısı oldukça artar ve bu da bilgisayarda çalışma zamanı olarak negatif etki yapar (yani CPU zamanı artar ki bu da kuantum kimyasal hesaplamalarda arzu edilen bir şey değildir).

3. Eliptik Koordinatlar Metodu

Bu metotta küresel koordinat sistemi ile eliptik koordinat sistemi arasında aşağıdaki dönüşüm denklemleri temel olarak alınır ve moleküler integraller aşağıdaki yardımcı moleküler integraller cinsinden ifade edilir (Mulliken, vd., 1949; Ruedenberg, vd., 1951; Wahl, vd., 1964; Barker, 1953):

$$\cos \theta_a = \frac{(1 + \mu\nu)}{(\mu + \nu)} \quad \cos \theta_b = \frac{(1 - \mu\nu)}{(\mu - \nu)} \quad (56.a)$$

$$\sin \theta_a = \frac{[(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^{1/2}}{(\mu + \nu)} \quad \sin \theta_b = \frac{[(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^{1/2}}{(\mu - \nu)} \quad (56.b)$$

$$dV = \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi \quad 1 \leq \mu < \infty \quad -1 \leq \nu < 1 \quad 0 \leq \phi < 2\pi \quad (56.c)$$

Eliptik Koordinatlar Metodunda Ortaya Çıkan Yardımcı Moleküler İntegraller

$$A_n(\alpha) = \int_1^{\infty} x^n e^{-\alpha x} dx \quad B_n(\alpha) = \int_{-1}^1 x^n e^{-\alpha x} dx \quad (57.a)$$

$$E_n(\alpha) = \int_1^{\infty} x^{-n} e^{-\alpha x} dx \quad D_n(\alpha) = \int_0^1 x^{-n} e^{-\alpha x} dx \quad (57.b)$$

Eliptik Koordinatlar Metodu ile moleküler integrallerin hassas hesabı, bu yardımcı moleküler integrallerin doğru ve hassas bir şekilde hesaplanmasına bağlıdır.

Avantajları:

- ✓ İki-merkezli moleküler integraller; A , B , C ve D yardımcı moleküler integralleri cinsinden ifade edilir.
- ✓ Tüm iki-merkezli, bir- ve iki-elektronlu ve üç-merkezli nükleer çekim integralleri, diğer metodlardan daha hassas bir şekilde hesaplanır.

Dezavantajları:

- ✓ Üç- ve dört-merkezli ERI'lerinin hesabı hala tam olarak çözülemeyen bir problemdir.

4. Fourier Dönüşüm Metodu

Bu metotta konum uzayındaki moleküler integrallerin momentum uzayındaki integrallere dönüşümü amaçlanmaktadır ve bu amaçla her bir STO'nun momentum uzayına dönüşümü ve ters dönüşüm aşağıdaki denklem çifti ile verilmektedir (Silverstone, vd., 1967; Kay, vd., 1969; Harris, 1969; Novosadov, 1983; Niukkanen, 1984):

$$\chi_{nlm}(\xi, \vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} \int e^{i\vec{k}\vec{r}} U_{nlm}(\xi, \vec{k}) d^3k \quad (58)$$

$$U_{nlm}(\xi, \vec{k}) = (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\vec{k}\vec{r}} \chi_{nlm}(\xi, \vec{r}) d^3r \quad (59)$$

Düzlem dalganın küresel harmonikler cinsinden seri açılımı kullanılırsa;

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (-i)^l j_l(kr) S_{lm}(\theta_r, \phi_r) S_{lm}(\theta_k, \phi_k) \quad (60)$$

STO'nun momentum uzayı karşılığı için

$$U_{nlm}(\xi, \vec{k}) = (-i)^l \sqrt{\frac{2}{\pi}} D_{n+1,l}(\xi, k) S_{lm}(\theta_k, \phi_k) \quad (61)$$

ifadesi elde edilir. Burada $D_{nl}(\alpha, k)$ ifadesi aşağıdaki integral ile tanımlanır:

$$D_{nl}(\alpha, k) = \int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x} j_l(kx) dx = \frac{1}{(k^2 + \alpha^2)^n} \sum_s A_{nl}^s(\alpha) k^{l+2s} \quad (62)$$

Burada $j_l(kR)$ küresel Bessel fonksiyonudur. Bu metodla moleküler integrallerin hesaplanması için

$$I_{nm}''(\alpha, \beta; R) = \int_0^{\infty} \frac{k^l}{(\alpha^2 + k^2)^n (\beta^2 + k^2)^m} j_l(kR) dr \quad (63)$$

yardımcı moleküler integralinin hesaplanması gerekir.

Avantajları:

- ✓ İki-merkezli integraller $I_{nm}''(\alpha, \beta; R)$ yardımcı integrale dönüşür.
- ✓ Üç- ve dört-merkezli integraller, örtme integrale dönüşür.
- ✓ Bu metodun doğruluğu yardımcı integrallerin hassas bir şekilde hesaplanmasına bağlıdır.

Dezavantajları:

- ✓ Yardımcı moleküler integraller Bessel fonksiyonlarını içerdiği ve Bessel fonksiyonları da çok değişken fonksiyonlar oldukları için bu metodun başarısı tamamen yardımcı moleküler integrallerin hassas bir şekilde hesaplanabilmesine bağlıdır.

5. Bessel Fonksiyon Metodu

STO'lar cinsinden olan moleküler integralleri çözmek zor olduğu için, bu metotta bir STO'yu başka fonksiyonlar cinsinden, Bessel fonksiyonları cinsinden ifade etmeye dayanmaktadır. Bu amaçla; indirgenmiş Bessel fonksiyonlarının aşağıdaki özellikleri dikkate alınarak

$$k_{N-1/2}(r) = r^{-1} e^{-r} \sum_{p=1}^N \frac{(2N-1)!}{(p-1)!(N-p)!} 2^{p-N} r^p \quad (64)$$

$$x^{n-1} e^{-x} = \sum_q \frac{(-1)^{n-q} n!}{(2q-n)!(2n-2q)!!} k_{q-1/2}(x) \quad (65)$$

bir STO, Bessel tipli orbitaller (BTO) cinsinden aşağıdaki gibi ifade edilir (Steinborn, 1978; Homeier, vd., 1992; Trivedi, vd., 1983):

$$\chi_{nlm}(\alpha, \vec{r}) = \sum_{p=\lfloor (N-l)/2 \rfloor}^{n-l} \gamma_{nl}^p(\alpha) B_{pl}^m(\alpha, \vec{r}) \quad (66)$$

Burada $\gamma_{nl}^p(\alpha)$ binom katsayılarını içeren bir ifadedir ve $B_{pl}^m(\alpha, \vec{r})$ ise Bessel tipli orbital (BTO) olarak isimlendirilir:

$$B_{pl}^m(\alpha, \vec{r}) = (\alpha r)^l k_p(\alpha r) S_{lm}(\theta, \phi) \quad (67)$$

STO'lar cinsinden olan moleküler integraller; bu yöntem ile BTO integralleri cinsinden ifade edilmiş olur. Bu yöntemin en önemli avantajlarından birisi BTO'ların fourier dönüşümünün çok basit olması ve diğeri de iki farklı merkezli BTO' nun çarpımının başka bir merkezde bir BTO cinsinden ifade edilebilir olmasıdır. BTO'lar cinsinden moleküler integraller hesaplandığında aşağıdaki yardımcı moleküler integral ile karşılaşılır:

$$I_{nm}''(\alpha, \beta; R) = \int_0^{\infty} \frac{k^l}{(\alpha^2 + k^2)^n (\beta^2 + k^2)^m} j_l(kR) dr \quad (68)$$

Bu yardımcı moleküler integral ikinci çeşit küresel Bessel fonksiyonu cinsinden ifade edilir.

Avantajları:

- ✓ STO'lara uygulanan tüm yöntemler BTO'lara uygulanabilir.
- ✓ Fourier dönüşümleri çok basit bir matematiksel yapıya sahiptir.
- ✓ Bütün moleküler integraller, iki-merkezli Overlap ve iki-merkezli Coulomb integrallerinin hesaplanmasına indirgenir.
- ✓ Bütün moleküler integraller, iki-merkezli Overlap ve iki-merkezli Coulomb integrallerinin hesaplanmasına indirgenir.
- ✓ Bütün moleküler integraller, iki-merkezli Overlap ve iki-merkezli Coulomb integrallerinin hesaplanmasına indirgenir.

Dezavantajları:

- ✓ Yardımcı moleküler integralleri hassas bir şekilde hesaplamak zordur.
- ✓ STO'ların BTO'lar cinsinden seri açılımından dolayı integral sayısı oldukça fazladır.
- ✓ BTO'lar cinsinden her bir integralin hassas hesabı bu metodun başarısını artırır.

1.7. Tezin Amacı

STO'lar cinsinden İki-elektronlu moleküler integraller hesaplanması oldukça güç moleküler integrallerdir. İki elektronlu moleküler integrallerden iki-merkezli Coulomb integrallerinin sayısı elektronik yapı hesaplamalarında çok olduğu için bu parametrelerin hassas bir şekilde hesaplanması gerekmektedir. Literatürde iki-merkezli Coulomb integrallerinin hesaplanması ile ilgili birkaç yöntem olmasına rağmen bu yöntemlerle elde edilen sonuçlar çoğu zaman hatalı çıkabilmektedir. Bu tür hataların sebepleri Birinci Bölümde tartışılmıştı.

Bu çalışmanın amacı; STO'lar cinsinden iki-merkezli Coulomb integralleri için yukarıda bahsedilen hatalardan etkilenmeyen, literatürdeki çalışmalardan daha hassas, daha hızlı ve bilgisayarda programlanması kolay bir algoritma geliştirmektir. Bu çalışmada STO'lar cinsinden iki-merkezli Coulomb integrallerinin hesaplanması için Fourier dönüşüm metodu kullanılacaktır. Literatürde STO'lar cinsinden iki-merkezli Coulomb integralleri Fourier Dönüşüm metodu ile hesaplanmaktadır. Bu çalışmanın literatürdeki aynı yöntem ile ilgili çalışmalardan farkı, ortaya çıkan yardımcı moleküler integrallerin literatürdekilerden farklı olarak nümerik değil, analitik olarak hesaplanmasıdır.

STO'lar cinsinden iki-merkezli Coulomb integralleri için elde edilecek analitik ifadelerin Maple 13 sembolik programlama dilinde programları yazılacaktır. Bu bilgisayar programı kullanılarak iki-merkezli Coulomb integrali için elde edilecek sonuçlar literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılacaktır.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Giriş

Fourier dönüşüm metodunun, konum uzayındaki çok merkezli moleküler integralleri tek merkeze dönüştürdüğü Birinci Bölüm'de vurgulanmıştır. Bu bölümde; STO'lar cinsinden iki-merkezli Coulomb integralleri, Fourier dönüşüm metodundan faydalanarak, bir-merkezli form faktör integralleri cinsinden ifade edilerek analitik bir şekilde hesaplanacaktır.

2.2. İki-Merkezli Coulomb İntegralli

İki-merkezli Coulomb integrali aşağıdaki gibi verilir:

$$\begin{aligned} J_{n_1 l_1 m_1, n'_1 l'_1 m'_1, n_2 l_2 m_2, n'_2 l'_2 m'_2}(\alpha_1, \alpha'_1; \alpha_2, \alpha'_2; \vec{R}_{AB}) \\ = \iint \chi_{n_1 l_1 m_1}^*(\alpha_1, \vec{r}_{A1}) \chi_{n'_1 l'_1 m'_1}(\alpha_1, \vec{r}_{A1}) \frac{1}{r_{12}} \chi_{n_2 l_2 m_2}^*(\alpha_2, \vec{r}_{B2}) \chi_{n'_2 l'_2 m'_2}(\alpha'_2, \vec{r}_{B2}) dV_1 dV_2 \end{aligned} \quad (69)$$

İki-merkezli Coulomb integrali Fourier dönüşüm metodundan faydalanarak aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\begin{aligned} J_{n_1 l_1 m_1, n'_1 l'_1 m'_1, n_2 l_2 m_2, n'_2 l'_2 m'_2}(\alpha_1, \alpha'_1; \alpha_2, \alpha'_2; \vec{R}_{AB}) \\ = (2\pi^2)^{-1} \int f_{n_1 l_1 m_1, n'_1 l'_1 m'_1}^*(\alpha_1, \alpha'_1; \vec{q}) f_{n_2 l_2 m_2, n'_2 l'_2 m'_2}(\alpha_2, \alpha'_2; -\vec{q}) \frac{e^{-i\vec{q}\vec{R}_{AB}}}{q^2} d^3 q \end{aligned} \quad (70)$$

Burada $f_{nlm, n'l'm'}(\alpha, \beta; \vec{q}, \vec{R})$ bir-merkezli form faktör integrali olarak isimlendirilir ve matematiksel yapısı aşağıdaki gibi verilir:

$$f_{nlm, n'l'm'}(\alpha, \beta; \vec{q}, \vec{R}) = \int \chi_{nlm}^*(\alpha, \vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} \chi_{n'l'm'}(\beta, \vec{r} - \vec{R}) d^3 r \quad (71)$$

(70) denklemi ile verilen iki-merkezli Coulomb integralini hesaplamak için bir-merkezli form faktör integrali (atomik form faktör integrali) için analitik ifadeler elde edilmelidir.

2.3. Bir-Merkezli Form Faktör İntegrali (Atomik Form Faktör İntegrali)

Atomik form faktör integrali

$$f_{nlm,n'l'm'}(\alpha, \beta; \vec{q}) = \int \chi_{nlm}^*(\alpha, \vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} \chi_{n'l'm'}(\beta, \vec{r}) d^3r \quad (72)$$

şeklinde tanımlanır. Burada iki tane aynı merkezli STO'nun çarpımı için (Guseinov, 1997).

$$\chi_{nlm}(\alpha, \vec{r}) \chi_{n'l'm'}(\beta, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} {}^{(2)} \sum_{M=-L}^L W_{nlm,n'l'm';NLM}(\alpha, \beta; Z) \chi_{NLM}(Z, \vec{r}) \quad (73.a)$$

$$N = n + n' - 1; \quad Z = \alpha + \beta \quad (73.b)$$

açılımı kullanılırsa, atomik form faktör integrali için

$$f_{nlm,n'l'm'}(\alpha, \beta; \vec{q}) = \sqrt{2\pi} \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} {}^{(2)} \sum_{M=-L}^L W_{nlm,n'l'm';NLM}(\alpha, \beta; \vec{q}) U_{NLM}(Z, -\vec{q}) \quad (74)$$

ifadesi elde edilir. Burada $U_{NLM}(Z, \vec{q})$ ve $U_{NLM}(Z, -\vec{q})$, sırasıyla, STO'ların Fourier ve ters Fourier dönüşümleridir ve

$$U_{nlm}(\alpha, \pm \vec{q}) = (2\pi)^{-3/2} \int \chi_{nlm}(\alpha, \vec{r}) e^{\pm i\vec{q}\vec{r}} d^3r \quad (75)$$

genel ifadesi ile verilir. (74) denkleminde $W_{nlm,n'l'm';NLM}(\alpha, \beta; Z)$ fonksiyonu bir-merkezli yük yoğunluğu olarak bilinir ve

$$W_{nlm,n'l'm';NLM}(\alpha, \beta; Z) = \frac{Z\sqrt{Z}}{2^N} \frac{F_n(N)}{n} \left\{ \frac{2L+1}{2} \frac{F_N(2N)}{F_n(2n)F_n(2n')} \right\}^{1/2} \times (1+t)^{n+1/2} (1-t)^{n'+1/2} C^{L|M|}(lm, l'm') A_{mm'}^M \quad (76)$$

ile verilir (Guseinov, 1997). Denklem (76)'da verilen $C^{L|M|}(lm, l'm')$ fonksiyonu Gaunt katsayıları ile ilişkilidir ve

$$\int_{\Omega} S_{lm}^*(\Omega) S_{l'm'}(\Omega) S_{LM}^*(\Omega) d\Omega = \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} C^{L|M|}(lm, l'm') A_{mm'}^M \quad (77)$$

$$C^{L|M}(lm, l'm') = \begin{cases} C^L(lm, l'm') & ; |M| = |m - m'| \text{ ise} \\ C^L(lm, l' - m') & ; |M| = |m + m'| \text{ ise} \end{cases} \quad (78)$$

$$C^L(lm, l'm') = \delta_{M, m' - m} \sqrt{\frac{4\pi}{2L+1}} \int_{\Omega} Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) Y_{LM}^*(\theta, \varphi) d\Omega \quad (79)$$

şeklinde ifade edilir (Guseinov, 1970). Burada $C^L(lm, l'm')$ Gaunt katsayısıdır (Guseinov, 1997) ve

$$|l - l'| \leq L \leq (l + l') \quad (80)$$

ile sınırlı L 'nin ikişer adımlarla artan değerlerinden tanımlıdır, diğer L değerlerinde Gaunt katsayıları sıfırdır. (76) ve (77) denklemlerinde verilen $A_{mm'}^M$ fonksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$A_{mm'}^M = \sqrt{2\pi} \int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\varphi) \Phi_{m'}(\varphi) \Phi_M(\varphi) d\varphi \quad (81)$$

$A_{mm'}^M$ fonksiyonu analitik olarak

$$A_{mm'}^M = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ 2 - |\eta_{mm'}^{m-m'}| \right\}^{\frac{1}{2}} \delta_{M, \varepsilon_{mm'} |m-m'|} + \frac{1}{\sqrt{2}} \eta_{mm'}^{m+m'} \delta_{M, \varepsilon_{mm'} |m+m'|} \quad (82)$$

ile verilir. Burada:

$$\varepsilon_{mm'} = \varepsilon_m \varepsilon_{m'} \quad (83.a)$$

$$\varepsilon_m = \begin{cases} +1 & ; m \geq 0 \text{ ise} \\ -1 & ; m < 0 \text{ ise} \end{cases} \quad (83.b)$$

$$\eta_{mm'}^{m \pm m'} = \begin{cases} 0 & ; (m=0), (m'=0) \text{ veya } (m \pm m' = 0) \text{ ise} \\ \varepsilon_m \varepsilon_{m'} \varepsilon_{m \pm m'} & ; \text{diğer durumlarda} \end{cases} \quad (84)$$

şekilde ifade edilir (Guseinov, 1997).

2.4. STO'lar Cinsinden İki Merkezli Coulomb İntegrallerinin Hesaplanması

(70) ile verilen iki-merkezli Coulomb integralini hesaplamak için (74) denklemi ile verilen atomic form faktor integrali tanımı kullanılırsa iki merkezli Coulomb integrali için

$$J_{n_1 l_1 m_1, n_1' l_1' m_1', n_2 l_2 m_2, n_2' l_2' m_2'}(\alpha_1, \alpha_1'; \alpha_2, \alpha_2'; \vec{q}) = \sum_{L=|l_1-l_1'|}^{l_1+l_1'} (2) \sum_{M=-L}^{L_1} W_{n_1 l_1 m_1, n_1' l_1' m_1'; NL_1 M}(\alpha_1, \alpha_1'; Z_1) \quad (85)$$

$$\times \sum_{L=|l_2-l_2'|}^{l_2+l_2'} (2) \sum_{M=-L}^{L_2} W_{n_2 l_2 m_2, n_2' l_2' m_2', N_2 L_2 M_2}(\alpha_2, \alpha_2'; Z_2) C_{N_1 L_1 M, N_2 L_2 M_2}(Z_1, Z_2; \vec{R})$$

ifadesi elde edilir. Burada $N_1 = n_1 + n_1' - 1$, $N_2 = n_2 + n_2' - 1$; $Z_1 = \alpha_1 + \alpha_1'$, $Z_2 = \alpha_2 + \alpha_2'$ ile tanımlanır ve $C_{nlm, n'l'm'}(\alpha, \beta; \vec{R})$ ise İki-merkezli Basic Coulomb integralini ifade eder.

2.5. İki-Merkezli Basic Coulomb İntegrali

İki-merkezli basic Coulomb integrali

$$C_{nlm, n'l'm'}(\alpha, \beta; \vec{R}) = \int U_{nlm}^*(\alpha, \vec{q}) \frac{e^{-i\vec{q}\vec{R}}}{q^2} U_{n'l'm'}(\beta, -\vec{q}) d^3 q \quad (86)$$

şeklinde tanımlanır. Burada $U_{nlm}(\alpha, \vec{q})$ fonksiyonu STO'ların Fourier dönüşümüdür ve Ekler kısmında (Ek A, Ek B) tanımlanmıştır. (86) denklemde yer alan $e^{-i\vec{q}\vec{R}}$ ifadesi bir düzlem dalgadır ve (60) denklemindeki gibi küresel harmonikler cinsinden seriye açılırsa, iki-merkezli basic Coulomb integrali için

$$C_{nlm, n'l'm'}(\alpha, \beta; \vec{R}) = \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} (2) \sum_{M=-L}^L G_{nlm, n'l'm'}^{LM}(\alpha, \beta; R) S_{LM}(\theta, \varphi) \quad (87)$$

ifadesini elde ederiz. Burada $G_{nlm, n'l'm'}^{LM}(\alpha, \beta; R)$ fonksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$G_{nlm, n'l'm'}^{LM}(\alpha, \beta; R) = 8(-1)^{(L+l'+l)/2} N_n(\alpha) N_{n'}(\beta) C^{L|M|}(lm, l'm') A_{mm}^M D_{n+1; n'+1, l'}^{0, L}(\alpha, \beta; R) \quad (88)$$

(88) denkleminde $D_{nl, n'l'}^{0, L}(\alpha, \beta; R)$ yardımcı moleküler integrali aşağıda incelenmiştir.

2.6. $D_{nl;n'l}^{0,L}(\alpha, \beta; R)$ Yardımcı Moleküler İntegrali

$D_{nl;n'l}^{0,L}(\alpha, \beta; R)$ yardımcı moleküler integrali aşağıdaki gibi verilir:

$$D_{nl;n'l}^{0,L}(\alpha, \beta; R) = \int_0^{\infty} D_{nl}(\alpha, q) D_{n'l}(\beta, q) j_L(qR) dq. \quad (89)$$

Burada $j_l(y)$ küresel Bessel fonksiyonu (Gradshteyn, 1995) ve $D_{nl}(\alpha, R)$ ise (B.2) denklemi ile tanımlanan yardımcı bir fonksiyondur. (89) denkleminde $D_{nl}(\alpha, q)$ ifadesi yerine yazılırsa;

$$D_{nl;n'l}^{0,L}(\alpha, \beta; R) = \sum_{s=0}^{E\left(\frac{n-l-1}{2}\right)} A_{nl}^s(\alpha) \sum_{s'=0}^{E\left(\frac{n'-l'-1}{2}\right)} A_{n'l'}^{s'}(\beta) F_{n,n'}^{l+l'+2s+2s',L}(\alpha, \beta; R) \quad (90)$$

ifadesi elde edilir (Nalcacı, vd., 2012). Burada $F_{nn'}^{mL}(\alpha, \beta; R)$ yardımcı moleküler integrali aşağıda incelenmiştir.

2.7. $F_{nn'}^{mL}(\alpha, \beta; R)$ Yardımcı Moleküller İntegrali

$F_{nn'}^{mL}(\alpha, \beta; R)$ yardımcı moleküler integrali

$$F_{nn'}^{mL}(\alpha, \beta; R) = \int_0^{\infty} \frac{q^m}{(\alpha^2 + q^2)^n (\beta^2 + q^2)^{n'}} j_L(qR) dq \quad (91)$$

ile tanımlanır. Burada $j_l(y)$ küresel Bessel fonksiyonudur (Gradshteyn, 1995). Bu yardımcı moleküler integralin hesaplanması için

$$(\alpha^2 + q^2)^{-n} (\beta^2 + q^2)^{-n'} = \sum_{i=0}^{n-1} \gamma_{nn'}^i(\alpha, \beta) (\alpha^2 + q^2)^{-i-1} + \sum_{j=0}^{n'-1} \gamma_{n'n}^j(\beta^2 + q^2)^{-j-1} \quad (92)$$

$$\gamma_{nn'}^i(\alpha, \beta) = (-1)^{-n'} F_{n'-1}^{n+n'-i-2}(\alpha^2 - \beta^2)^{i-(n+n')+1} \quad (93)$$

ifadesi (Özdoğan, 2004) kullanılırsa,

$$F_{nn'}^{mL}(\alpha, \beta; R) = \sum_{i=0}^{n-1} \gamma_{nn'}^i(\alpha, \beta) E_{m,i+1}^L(\alpha, R) + \sum_{j=0}^{n'-1} \gamma_{n'n}^j(\beta, \alpha) E_{m,j+1}^L(\beta, R) \quad (94)$$

elde edilir (Nalcacı, vd., 2012). Bu ifade $\alpha \neq \beta$ durumlarında geçerlidir. $\alpha = \beta$ durumu ayrıca incelenmelidir.

$\alpha = \beta$ özel durumu için (94) denklemi

$$F_{nn'}^{mL}(\alpha, \beta; R) = E_{m,n+n'}^L(\alpha, R) \quad (95)$$

ifadesine indirgenir (Nalcacı, vd., 2012). Burada $E_{mn}^L(\alpha, R)$ yardımcı moleküler integrali aşağıda detaylı bir şekilde incelenmiştir.

2.8. $E_{mn}^L(\alpha, R)$ Yardımcı Moleküler İntegrali

$E_{mn}^L(\alpha, R)$ yardımcı moleküler integrali aşağıdaki gibi tanımlanır (Nalcacı, vd., 2012):

$$E_{mn}^L(\alpha, R) = \int_0^{\infty} \frac{q^m}{(\alpha^2 + q^2)^{i+1}} j_L(qR) dq \quad (96)$$

Burada $j_n(y)$ küresel Bessel fonksiyonudur (Gradshteyn, 1995). $E_{mn}^L(\alpha, R)$ yardımcı moleküler integralinin hesaplanması için küresel Bessel fonksiyonunun

$$j_n(y) = \sum_{k=0}^{n-1} \sum_{m=0}^{n-k} \left\{ A_{n;km} \frac{\cos x}{x^{k+m+1}} + B_{n;km} \frac{\sin x}{x^{k+m+1}} \right\} \quad (97)$$

tanımı kullanılırsa (Özdoğan, 2012),

$$E_{mn}^L(\alpha, R) = \sum_{k=0}^{L-1} \sum_{s=0}^{L-k} \frac{1}{R^{k+s+1}} \{ A_{L;ks} J_{m-k-s-1,n}(\alpha, R) + B_{L;ks} I_{m-k-s-1,n}(\alpha, R) \} \quad (98)$$

ifadesi elde edilir. Burada $A_{n;km}$ ve $B_{n;km}$, $\eta_n^{(\mp)}$ sembolleri

$$A_{n;km} = (-1)^{m+n} (-1)^{\frac{n-m-k-1}{2}} \frac{(n-k)!}{(n-k-m)!} a_{nk} \eta_{n-k-m}^{(-)} \quad (99)$$

$$B_{n,km} = (-1)^{m+n} (-1)^{\frac{n-m-k}{2}} \frac{(n-k)!}{(n-k-m)!} a_{nk} \eta_{n-k-m}^{(+)} \quad (100)$$

ve

$$\eta_n^{(\mp)} = \frac{1}{2} [1 \mp (-1)^n] \quad (101)$$

ile tanımlanırlar. (98) denkleminde $I_{mn}(\alpha, R)$ ve $J_{mn}(\alpha, R)$ yardımcı moleküler integrallerdir ve aşağıda detaylı bir şekilde incelenmişlerdir.

2.9. $I_{mn}(\alpha, R)$ ve $J_{mn}(\alpha, R)$ Yardımcı Moleküler İntegralleri

(98) denkleminde karşımıza çıkan $J_{mn}(\alpha, R)$ ve $I_{mn}(\alpha, R)$ yardımcı moleküler integralleri aşağıdaki gibi tanımlanırlar (Nalcacı, vd., 2012):

$$J_{mn}(\alpha, R) = \int_0^{\infty} \frac{q^m}{(\alpha^2 + q^2)^n} \cos(qR) dq \quad (102)$$

$$I_{mn}(\alpha, R) = \int_0^{\infty} \frac{q^m}{(\alpha^2 + q^2)^n} \sin(qR) dq \quad (103)$$

$J_{mn}(\alpha, R)$ ve $I_{mn}(\alpha, R)$ yardımcı moleküler integrallerinin tanımlı olabilmesi için, q 'nun en yüksek mertebesi, payda kısmındaki q 'nun mertebesinden en az iki eksik olmalıdır.

Literatürde bu tip yardımcı moleküler integraller ile ilgili sınırlı sayıda çalışma vardır ve bu çalışmaların çoğu bu yardımcı moleküler integrallerin özel durumlardaki hesaplamalarla ilgilidir. Yani, bu yardımcı moleküler integraller için literatürde genel ve analitik ifadeler mevcut değildir. Bu yardımcı moleküler integralleri çözmek için Rezidü teoremini kullanılarak

$$J_{mn}(\alpha, R) = \pi e^{-\alpha R} \sum_{k=0}^{n-1} F_{n-k-1}(2n-k-2) \sum_{s=0}^k \frac{(-1)^{\frac{m}{2}-s} F_s(m)}{2^{m-s} (k-s)!} (2\alpha)^{k-s+m-2n+1} R^{k-s}, \quad (104)$$

(m : çift, $m \leq n+2$)

ve

$$I_{mn}(\alpha, R) = \pi e^{-\alpha R} \sum_{k=0}^{n-1} F_{n-k-1} (2n-k-2) \sum_{s=0}^{n-k-1} \frac{(-1)^{\frac{3m+1}{2}-s} F_s(m)}{2^{m-s} (k-s)!} (2\alpha)^{k-s+m-2n+1} R^{k-s}, \quad (105)$$

(m : tek, $m \leq n+2$)

ifadeleri elde edilir (Nalcacı, vd., 2012). Bazı durumlarda $I_{-1n}(\alpha, R)$, $J_{0n}(\alpha, R)$ ve $I_{-10}(\alpha, R)$ ifadelerine ihtiyaç duyulur. Bu yardımcı moleküler integraller için Rezidü teoremi aracılığı ile aşağıdaki ifadeler elde edilir (Nalcacı, vd., 2012):

$$J_{0n}(\alpha, R) = \frac{\pi e^{-\alpha R}}{(2\alpha)^{2n-1} (n-1)!} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(2n-k-2)!}{(n-k-1)! k!} (2\alpha R)^k \quad (106)$$

$$I_{-1n}(\alpha, R) = \frac{\pi}{(2\alpha)^{2n-1}} \left[1 - e^{-\alpha R} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(n+k-1)!}{(n-1)! k! 2^{n+k-1}} \sum_{s=0}^{n-k-1} \frac{(\alpha R)^{n-k-s-1}}{(n-k-s-1)!} \right] \quad (107)$$

$$I_{-1,0}(\alpha, R) = \frac{\pi}{2} \quad (108)$$

$J_{mn}(\alpha, R)$ yardımcı moleküler integralinin tekrarlama bağıntısını bulmak için (102) denklemini $(\alpha^2 + q^2)$ ile çarpıp bölünürse:

$$J_{mn}(\alpha, R) = J_{m-2, n-1}(\alpha, R) - \alpha^2 J_{m-2, n}(\alpha, R) \quad (109)$$

tekrarlama bağıntısı elde edilir (Nalcacı, vd., 2012). Bu denklemde başlangıç değeri (106) denklemini ile verilir.

$I_{mn}(\alpha, R)$ yardımcı moleküler integralinin tekrarlama bağıntısı için $J_{mn}(\alpha, R)$ yardımcı moleküler integraline benzer olarak aşağıdaki ifade bulunur (Nalcacı, vd., 2012):

$$I_{mn}(\alpha, R) = I_{m-2, n-1}(\alpha, R) - \alpha^2 I_{m-2, n}(\alpha, R) \quad (110)$$

Bu denklem için sınır şartları (107) ve (108) denklemlerinde verilmiştir.

3. BULGULAR

3.1.Giriş

Bu çalışmada; İki-merkezli Coulomb integrali, bir merkezli yük yoğunluk fonksiyonları ve basic Coulomb integrali cinsinden ifade edilmiştir. Basic Coulomb integrali ise $D_{nl,n'l'}^{0,L}(\alpha, \beta; R)$, $F_{nn'}^{mL}(\alpha, \beta; R)$, $E_{mm}^l(\alpha, R)$, $I_{mm}(\alpha, R)$ ve $J_{mm}(\alpha, R)$ yardımcı moleküler integralleri cinsinden ifade edilmiştir. İki-merkezli Coulomb integralinin doğru ve hassas çalışması, bu yardımcı moleküler integrallerin doğru ve hassas çalışmasına bağlıdır. Bu amaçla; bu bölümde, ortaya çıkan yardımcı moleküler integraller keyfi parametrelerde literatür ve Maple 13 programının sonuçları ile karşılaştırmalı olarak tablolar halinde verilecektir.

3.2. $D_{nl,n'l'}^{0,L}(\alpha, \beta; R)$ Yardımcı Moleküler İntegralleri

İki-merkezli basic Coulomb integralleri için elde edilen (90) denkleminde $D_{nl,n'l'}^{0,L}(\alpha, \beta; R)$ yardımcı fonksiyon cinsinden nümerik değerleri Tablo 2' de Maple 13 programından elde edilen nümerik sonuçlarla karşılaştırmalı tablosu aşağıda verilmiştir.

Tablo 2. $D_{nl,n'l'}^{0,L}(\alpha, \beta; R)$ yardımcı moleküler integrallerin hesaplanan bazı değerleri ve nümerik sonuçlar ile karşılaştırma.

L	n	l	n'	l'	Bu çalışma (Denklem 90)	Nümerik (Maple 13)
0	1	0	1	0	1.66195852060446218377931166050	1.66195852060446218377931166047
	2	0	2	0	8.05192207646852441074954518768	8.05192207646852441074954519181
	2	0	3	0	28.6351561157333613017157382302	28.6351561157333613017157382729
	3	0	3	0	96.6370233395552423671239735680	96.6370233395552423671239662164
	3	0	4	0	477.734296604148650478126285987	477.734296604148650478126776567
	4	0	4	0	2201.74795985125776060170929846	2201.74795985125776060173243023
1	2	0	3	1	1.9992884882682087950621506634	1.99928848826820879506215056890
	3	0	3	1	4.893480115232458071999468985	4.89348011523245807199947189257
	3	0	4	1	24.813132192032714611939846550	24.8131321920327146119402507240
	3	1	4	0	13.111113988813383016865396426	13.1111139888133830168656952788
2	2	0	4	2	1.058422513206274081746211350	1.05842251320627408174624780167
	3	0	4	2	2.02128881587605765730866000	2.02128881587605765731107155666
	3	1	3	1	0.601105103885935838055030267	0.601105103885935838054981410214
	4	0	4	2	4.5348265033964923666392883	4.53482650339649236677611683373
	4	1	4	1	8.3417949549607636901585173	8.34179495496076369028059376518
	4	2	4	2	8.006362086793133606473728	8.00636208679313360632593807407
3	3	1	4	2	0.3188851848268483927392766	0.3188851848268483927544445
	4	1	4	2	0.904503320030481731981879	0.9045033200304817330812593

3.3. $F_{nn'}^{mL}(\alpha, \beta; R)$ Yardımcı Moleküler İntegralleri

$F_{nn'}^{mL}(\alpha, \beta; R)$ yardımcı moleküler integrallerin bazı nümerik değerleri Tablo 3'de Maple 13 programından elde edilen nümerik sonuçlarla karşılaştırmalı tablosu aşağıda verilmiştir.

Tablo 3. $F_{nn'}^{mL}(\alpha, \beta; R)$ yardımcı moleküler integrallerin hesaplanan bazı değerleri ve nümerik sonuçlar ile karşılaştırma.

m	L	n	n'	Bu çalışma (Denklemler 94)	Nümerik (Maple 13)
2	0	1	1	0.36675329799938601028778001843	0.366753297999386010287780018445
2	0	2	2	0.351818289570146902945337594	0.351818289570146902945337592841
2	0	2	3	0.45883448084734601797406458	0.458834480847346017974064596490
2	0	3	3	0.5357276003555212915253282	0.535727600355521291525328372381
2	0	3	4	0.810970118774568580288792	0.810970118774568580288789133421
2	0	4	4	1.03378235412147039445954	1.03378235412147039445950122523
3	1	2	3	0.06592732743109265819872134	0.0659273274310926581987213433804
3	1	3	3	0.0581216900842260024438302	0.0581216900842260024438301951069
3	1	3	4	0.067945969271138223028210	0.0679459692711382230282094266652
4	0	2	3	0.12698939395494735413804595	0.126989393954947354138045940567
4	0	3	3	0.1159688166198123913978544	0.115968816619812391397854438046
4	0	3	4	0.138352242155982687183822	0.138352242155982687183821696319
4	0	4	4	0.14934941213682752783469	0.149349412136827527834708359103
4	2	2	4	0.0096646016458546395918473	0.00966460164585463959184718398416
4	2	3	4	0.00724626342502779073377	0.00724626342502779073376993191813
4	2	3	3	0.008577662132100470981781	0.00857766213210047098178169419644
4	2	4	4	0.0062053277582412059822	0.00620532775824120598208545547656
5	1	3	3	0.0287294457771880166346701	0.0287294457771880166346700185120
5	1	3	4	0.024828165141368273160006	0.0248281651413682731600075760409
5	3	3	4	0.00105134709087383660348	0.00105134709087383660345646655545
5	3	4	4	0.0006749312283837554080	0.000674931228383755407759140733118
6	2	3	4	0.005026993053836853522232	0.00502699305383685352223442755655
6	2	4	4	0.00327485365975341890517	0.00327485365975341890523524041313
6	4	4	4	0.000099802482165358136	0.0000998024821653581335604632266313
7	1	3	4	0.016563644857917562786266	0.0165636448579175627862663062519
7	3	4	4	0.0006193911047082331424	0.000619391104708233142490616486254
8	2	4	4	0.00293108671159466542289	0.00293108671159466542288387369215

3.4. $E_{mn}^l(\alpha, R)$ Yardımcı Moleküler İntegralleri

$F_{mn}^{mL}(\alpha, \beta; R)$ yardımcı moleküler integrallerin karşımıza çıkan $E_{mn}^l(\alpha, R)$ yardımcı molekül integrallerin bazı sembolik değerleri Tablo 4'te Maple 13 programından elde edilen nümerik sonuçlarla karşılaştırmalı tablosu aşağıda verilmiştir.

Tablo 4. $E_{mn}^l(\alpha, R)$ yardımcı moleküler integrallerin hesaplanan bazı değerleri ve nümerik sonuçlar ile karşılaştırma.

l	m	n	Bu Çalışma (Denklem 98)	Nümerik (Maple 13)		
0	2	2	0.320324439313289798029376127316	0.320324439313289798029376127316		
		3	0.265268676306318113993077105433	0.265268676306318113993077105433		
		4	0.248115886505850610159798338201	0.248115886505850610159798338199		
		5	0.259225364607288470319673869554	0.259225364607288470319673869552		
		6	0.293025928819523858082323074955	0.293025928819523858082323074956		
		7	0.350005407661294695693172363663	0.350005407661294695693172363677		
		8	0.435035757363998945250559014441	0.435035757363998945250559014437		
		4	2	0.161077432340397155580486281164	0.161077432340397155580486281165	
	3		0.150552486477246205073806779840	0.150552486477246205073806779838		
	4		0.106474508942573723490806168987	0.106474508942573723490806168986		
	5		0.0822116531571859891552070616807	0.0822116531571859891552070616862		
	6		0.0716887701627932011469871015814	0.0716887701627932011469871015796		
	7		0.0690224679162952528386927622009	0.0690224679162952528386927622031		
	8		0.0715825229483353707328145944414	0.0715825229483353707328145944372		
	1		3	2	0.256259551450631838423500901855	0.256259551450631838423500901853
		3		0.112113553759651429310281644558	0.112113553759651429310281644561	
4		0.061896024471474226598384657934		0.0618960244714742265983846579345		
5		0.043420280138523856777964709188		0.0434202801385238567779647091849		
6		0.036291551045020385844754341733		0.0362915510450203858447543417373		
7		0.034186358362277783442937692071		0.0341863583622777834429376920783		
8		0.0350005407661294695693172363693		0.0350005407661294695693172363678		
5		3		0.184506877044454923664920649338	0.184506877044454923664920649334	
		4	0.0725000980979079242873154634842	0.0725000980979079242873154634825		
		5	0.0341070451828189582604872440538	0.0341070451828189582604872440562		
		6	0.0201936874697108098373219304708	0.0201936874697108098373219304731		
		7	0.0144122816931626044412742188039	0.0144122816931626044412742188072		
		8	0.0117860122719549229185746608177	0.0117860122719549229185746608029		
		2	4	2	0.388050177910956783898444222810	0.388050177910956783898444222804
				3	0.0896908430077211434482253156430	0.0896908430077211434482253156469
4				0.026159829210585333505732383727	0.0261598292105853335057323837292	
5	0.010831804282507989654717315152			0.0108318042825079896547173151368		
6	0.006078839219393339948915059276			0.00607883921939333994891505928389		

<i>l</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	Bu Çalışma (Denklem 98)	Nümerik (Maple 13)	
2	6	3	0.330648038386015252091580020799	0.330648038386015252091580020790	
		4	0.0729485523129465300045565900671	0.0729485523129465300045565900602	
		5	0.0192274744697802201267133020399	0.0192274744697802201267133020416	
		6	0.0069413471820962520874116771915	0.00694134718209625208741167719511	
		7	0.0033690700746984844725067350754	0.00336907007469848447250673510238	
		8	0.0020460873533999335415399942935	0.00204608735339993354153999424253	
3	5	3	0.135817562268834874364455477959	0.135817562268834874364455477985	
		4	0.020927863368468266804585906972	0.0209278633684682668045859069876	
		5	0.004577970111852433363503167206	0.00457797011185243336350316715627	
3	5	6	0.001516452599551118551660424086	0.00151645259955111855166042412340	
		7	0.000709197908929222994040090207	0.000709197908929222994040090254956	
		8	0.000423401428858571168188800808	0.000423401428858571168188800659827	
	7	4	0.122423729713015183609520497534	0.122423729713015183609520497513	
		5	0.0179979624968827094519438800086	0.0179979624968827094519438800076	
		6	0.0036074404481397174904404957148	0.00360744044813971749044049571728	
		7	0.0010625659378364158354747662142	0.00106256593783641583547476636023	
		8	0.0004382209944597374463992580783	0.000438220994459737446399257832642	
4	6	3	0.348439772958159119730697368993	0.348439772958159119730697369137	
		4	0.031690764529394804018372944787	0.0316907645293948040183729448773	
		5	0.00366237608948194669080253398	0.00366237608948194669080253373675	
		6	0.00064091581565934067089044325	0.000640915815659340670890443416759	
		7	0.00017691946994763049769371597	0.000176919469947630497693716164957	
		8	0.00007091979089292229940400979	0.0000709197908929222994040090464449	
		8	4	0.328157683659346445158938684520	0.328157683659346445158938684415
			5	0.029346843832126358136259323314	0.0293468438321263581362593232859
	6		0.003252189967459968661432649970	0.00325218996745996866143264994992	
	7		0.000527687354892857152366464290	0.000527687354892857152366465071193	
	8		0.000131530803776160226075151736	0.000131530803776160226075150375237	

3.5. $I_{mn}(\alpha, R)$ Yardımcı Moleküler İntegralleri

$I_{mn}(\alpha, R)$ yardımcı moleküler integrallerinin bazı sembolik değerleri aşağıda verilmiştir.

Tablo 5. $I_{mn}(\alpha, R)$ yardımcı moleküler integrallerin bazı sembolik değerleri.

m	n	$I_{mn}(\alpha, R)$ (Denklem 105) ; $p = \alpha R$
1	1	$\frac{\pi}{2}e^{-p}$
	2	$\frac{\pi}{4\alpha^2}Pe^{-p}$
	3	$\frac{\pi}{16\alpha^4}(P+P^2)e^{-p}$
	4	$\frac{\pi}{96\alpha^6}(3P+3P^2+P^3)e^{-p}$
	5	$\frac{\pi}{768\alpha^8}(15+15P+6P^2+P^3)e^{-p}$
	6	$\frac{\pi}{7680\alpha^{11}}(945+945P+420P^2+105P^3+15P^4+P^5)e^{-p}$
	7	$\frac{\pi R}{92160\alpha^{11}}(945+945P+420P^2+105P^3+15P^4+P^5)e^{-p}$
	8	$\frac{\pi R}{1290240\alpha^{13}}(10395+10395P+4725P^2+1260P^3+210P^4+21P^5+P^6)e^{-p}$
3	2	$\frac{\pi}{4}(2-P)e^{-p}$
	3	$\frac{\pi}{16\alpha^2}(3P-P^2)e^{-p}$
	4	$\frac{\pi}{96\alpha^2}(3P+3P^2-P^3)e^{-p}$
	5	$\frac{\pi}{768\alpha^6}(9+9P+2P^2-P^3)e^{-p}$
	6	$\frac{\pi}{7680\alpha^8}(45P+45P^2+15P^3-P^5)e^{-p}$
	7	$\frac{\pi R}{92160\alpha^9}(315+315P+120P^2+15P^3-3P^5)e^{-p}$
	8	$\frac{\pi R}{1290240\alpha^{11}}(2835+2835P+1155P^2-210P^3-7P^5-P^6)e^{-p}$

m	n	$I_{mn}(\alpha, R)$ (Denklem 105) ; $p = \alpha R$
5	3	$\frac{\pi}{16}(8-7P+P^2)e^{-P}$
	4	$\frac{\pi}{96\alpha^2}(15-9P+P^2)e^{-P}$
	5	$\frac{\pi}{768\alpha^5}(9+9P-3P^2-6P^3+P^4)e^{-P}$
	6	$\frac{\pi}{7680\alpha^6}(45P+45P^2+5P^3-10P^4+P^5)e^{-P}$
	7	$\frac{\pi R}{92160\alpha^7}(225+225P+60P^2-15P^3-9P^4+5P^5)e^{-P}$
	8	$\frac{\pi R}{1290240\alpha^7}(1575+1575P+525P^2-42P^4-7P^5+P^6)e^{-P}$
7	4	$\frac{\pi}{96}(48-57P+15P^2-P^3)e^{-P}$
	5	$\frac{\pi}{768\alpha^2}(105P-87P^2+18P^3-P^4)e^{-P}$
	6	$\frac{\pi}{7680\alpha^4}(105P+105P^2-105P^3+20P^4-P^5)e^{-P}$
	7	$\frac{\pi R}{92160\alpha^5}(315+315P-105P^3+21P^4-P^5)e^{-P}$
	8	$\frac{\pi R}{1290240\alpha^7}(1575+1575P+315P^2-210P^3-84P^4-21P^5-P^6)e^{-P}$
9	5	$\frac{\pi}{768}(384-561P+207P^2-26P^3+P^4)e^{-P}$
	6	$\frac{\pi R}{7680\alpha}(945-945P+285P^2-30P^3+P^4)e^{-P}$
	7	$\frac{\pi R}{92160\alpha^3}(945+945P-1260P^2+345P^3-33P^4+P^5)e^{-P}$
	8	$\frac{\pi R}{1290240\alpha^5}(2835+2835P-315P^2-1260P^3+378P^4-35P^5+P^6)e^{-P}$
11	6	$\frac{\pi}{7680}(3840-6555P+3045P^2-545P^3+40P^4-P^5)e^{-P}$
	7	$\frac{\pi R}{92160\alpha}(10395-12645P+4680P^2-705P^3+45P^4-P^5)e^{-P}$
	8	$\frac{\pi R}{1290240\alpha^3}(10395+10395P-17325P^2+6090P^3-840P^4+49P^5-P^6)e^{-P}$

3.6. $J_{mn}(\alpha, R)$ Yardımcı Moleküler İntegralleri

$J_{mn}(\alpha, R)$ yardımcı moleküler integrallerinin bazı sembolik değerleri aşağıda verilmiştir.

Tablo 6. $J_{mn}(\alpha, R)$ yardımcı moleküler integrallerinin bazı sembolik değerleri.

m	n	$J_{mn}(\alpha, R)$ (Denklemler 106) ; $p = \alpha R$
0	1	$\frac{\pi}{2\alpha} e^{-p}$
	2	$\frac{\pi}{4\alpha^3} (1+P)e^{-p}$
	3	$\frac{\pi}{16\alpha^5} (3+3P+P^2)e^{-p}$
	4	$\frac{\pi}{96\alpha^7} (15+15P+6P^2+P^3)e^{-p}$
	5	$\frac{\pi}{768\alpha^9} (105+105P+45P^2+10P^3+P^4)e^{-p}$
	6	$\frac{\pi}{7680\alpha^{11}} (945+945P+420P^2+105P^3+15P^4+P^5)e^{-p}$
	7	$\frac{\pi R}{92160\alpha^{13}} (10395+10395P+4725P^2+1260P^3+P^4+21P^5+P^6)e^{-p}$
	8	$\frac{\pi R}{1290240\alpha^{13}} (135135+135135P+62370P^2+17325P^3+3150P^4+378P^5+28P^6+P^7)e^{-p}$
2	2	$\frac{\pi}{4\alpha} (1-P)e^{-p}$
	3	$\frac{\pi}{16\alpha^3} (1+P-P^2)e^{-p}$
	4	$\frac{\pi}{96\alpha^5} (3+3P-P^2)e^{-p}$
	5	$\frac{\pi}{768\alpha^7} (15+15P+3P^2-2P^3-P^4)e^{-p}$
	6	$\frac{\pi}{7680\alpha^9} (105+105P+30P^2-5P^3-5P^4-P^5)e^{-p}$
	7	$\frac{\pi}{92160\alpha^{11}} (945+945P+315P^2-30P^4-P^5-P^6)e^{-p}$
	8	$\frac{\pi R}{1290240\alpha^{13}} (10395+10395P+3780P^2+315P^3-210P^4-84P^5-14P^6-P^7)e^{-p}$

m	n	$J_{mn}(\alpha, R)$ (Denklem 106) ; $p = \alpha R$
4	3	$\frac{\pi}{16\alpha}(3-5P-P^2)e^{-P}$
	4	$\frac{\pi}{96\alpha^3}(3+3P-6P^2+P^3)e^{-P}$
	5	$\frac{\pi}{768\alpha^5}(9+9P-3P^2-6P^3+P^4)e^{-P}$
	6	$\frac{\pi}{7680\alpha^7}(45+45P-15P^3-10P^4+P^5)e^{-P}$
	7	$\frac{\pi}{92160\alpha^9}(315+315P+45P^2-60P^3-30P^4-3P^5+P^6)e^{-P}$
	8	$\frac{\pi}{1290240\alpha^{11}}(2835+2835P+630P^2-315P^3-210P^4-42P^5+P^7)e^{-P}$
6	4	$\frac{\pi}{96\alpha}(15-33P+12P^2-P^3)e^{-P}$
	5	$\frac{\pi}{768\alpha^3}(15+15P-45P^2+14P^3-P^4)e^{-P}$
	6	$\frac{\pi}{7680\alpha^5}(45+45P-30P^2-45P^3+15P^4-P^5)e^{-P}$
	7	$\frac{\pi}{92160\alpha^7}(225+225P-45P^2-120P^3-30P^4+15P^5-P^6)e^{-P}$
	8	$\frac{\pi}{1290240\alpha^9}(1575+1575P-525P^3-210P^4+14P^6-P^7)e^{-P}$
8	5	$\frac{\pi}{7680\alpha}(105-279P+141P^2-22P^3+P^4)e^{-P}$
	6	$\frac{\pi}{7680\alpha^3}(105+105P-420P^2+185P^3-25P^4+P^5)e^{-P}$
	7	$\frac{\pi}{92160\alpha^5}(315+315P-315P^2-420P^3+210P^4-27P^5+P^6)e^{-P}$
	8	$\frac{\pi}{1290240\alpha^7}(1575+1575P-630P^2-1155P^3+210P^5-28P^6+P^7)e^{-P}$
10	6	$\frac{\pi}{7680\alpha^9}(945-2895P+1830P^2-405P^3+35P^4-P^5)e^{-P}$
	7	$\frac{\pi}{92160\alpha^3}(945+945P-4725P^2+2640P^3+510P^4+39P^5-P^6)e^{-P}$
	8	$\frac{\pi}{1290240\alpha^5}(2835+2835P-3780P^2-4725P^3+3150P^4-588P^5+42P^6-P^7)e^{-P}$

3.7. Basic Coulomb İntegrali

İki-merkezli Basic Coulomb integralinin hesaplanan bazı değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo 7. İki-merkezli Basic Coulomb integralinin hesaplanan bazı değerleri

nlm	$n'l'm'$	α	β	R	θ	φ	$C_{nlm,n'l'm'}(\alpha, \beta; \bar{R})$ (Denklem 87)
100	100	5.8	4.2	0.5	30	135	0.1700225162061525083365307
100	200	2	4	5	30	60	0.2448083800034687992382771
100	300	3	1	12.5	60	120	0.6228365571045259143303782
200	200	7.5	5	6	60	45	0.0348371874502221662149837
200	300	8.2	2.8	10	120	45	0.0637254294582570307569787
211	321	8.5	1.5	8	0	0	-0.0010346714937922856950633
210	100	17	3	10	45	210	0.00005430019237700740726045
210	210	5	5	15	60	120	-0.0000417797207876456029748
210	310	8.5	1.5	30	45	210	0.00000513271661486499068130
300	300	9	1	6	45	0	0.5944032059598333305214046
311	311	5.5	4.5	5	150	225	0.0011074728276747308076446
322	322	4.5	5.5	5	60	120	0.0000448297307839801607943
321	321	3	1	5	20	22.5	0.0049350972867265626220434
320	320	10.8	6.1	1.2	120	360	-0.0023263143852651745240408
322	322	7	3	10	60	120	0.00000248957335224797410385
430	100	6	4	6	60	120	-0.0001526017424819112237382
430	210	9	1	0.2	135	18	0.00011691205550985362408243
432	322	3	2	20	30	60	0.00000132300482992456879542

3.8. İki-merkezli Coulomb İntegrali

STO'lar cinsinden iki-merkezli Coulomb integralleri için elde edilen (85) denklemin Maple 13 sembolik programlama dilinde yapılan programlarından faydalanarak keyfi kuantum sayıları, perdeleme sabitleri ve çekirdekler arası uzaklığa göre hesaplanan değerleri literatürde var olan sonuçlarla karşılaştırılmış ve Tablo 8'de verilmiştir. Bu tabloda literatür ile uyumlu olan basamakların altı çizilmiş, uyumsuz olan integraller ise koyu bir şekilde işaretlenmiştir. Literatür ile uyum ve uyumsuz integral sonuçları Sonuç ve Tartışma Bölümünde detaylı bir şekilde ele alınarak tartışılmıştır.

Tablo 8. İki-merkezli Coulomb integralleri ve literatür ile karşılaştırma ($\theta = \varphi = 0$).

Nu	$n_{1_1}l_1m_1$	$n'_{1_1}l'_1m'_1$	$n_2l_2m_2$	$n'_2l'_2m'_2$	α_1	α'_1	α_2	α'_2	R	θ	φ	Bu Çalışma (Denklemler 85)	Literatür
1	100	100	100	100	0.99	0.99	1.01	1.01	0.01	0	0	0.6249166705830088149834551	0.624916670583 ^a 0.624916671027413 ^b
2	200	200	200	200	0.8	0.9	1.1	1.2	0.2	0	0	0.345983647916610367505	0.3459836479166104 ^a 0.345983611365509 ^b 0.305834662952360448 ^a
3	200	200	200	200	0.8	0.9	1.1	1.2	2	0	0	0.305834662952360447990396584	0.305836618424618 ^b 0.3058347 ^c 0.32475644802549823 ^a
4	210	210	200	200	0.8	0.9	1.1	1.2	2	0	0	0.3247564480254982286578843	0.324756435570093 ^b 0.3247565 ^c
5	210	431	320	321	3.1	2.6	2.5	3	8.5	0	0	-0.1162756580601517586919275315E-04	0.1162756581E-04 ^b
6	210	210	200	200	1	1	1	1	2	0	0	0.3311915559077156871143067	0.3311916 ^c
7	210	210	200	200	0.8	0.9	1.1	1.2	20	0	0	0.04984679637836962590816355	0.498467963783696259E-01 ^a
8	211	211	311	321	4	4	1.5	3	8.5	0	0	-0.6219043699924163312282339528E-02	0.6218171281E-02 ^a
9	322	322	211	211	10	5	6	4	0.8	0	0	0.63382413115238165297595044778	0.633824185990191 ^b
10	322	322	322	322	1.5	1.5	1.5	1.5	1.3	63	57	0.3749731276112572019030881	0.37232271633841 ^c
11	430	100	320	100	0.8	0.9	1.1	1.2	0.01	0	0	0.3343574657111361300224081E-04	0.334357465 71113613E-04 ^a 0.33240386032E-04 ^b

Nu	$n_1 l_1 m_1$	$n'_1 l'_1 m'_1$	$n_2 l_2 m_2$	$n'_2 l'_2 m'_2$	α_1	α'_1	α_2	α'_2	R	θ	φ	Bu Çalışma (Denklem 85)	Literatür
12	430	210	422	432	3.5	3.1	0.5	3	2.5	0	0	0.736773137665388845151512350999E-04	-0.7367731377E-04 ^d
13	430	210	100	200	3.5	3.1	5.2	4.1	2.5	0	0	0.02393948485279454075886967	---
14	432	432	32-2	43-2	4	3	6	2	1.9	120	68	0.00210250431116282217645001487371292	0.203400745467921E-02 ^e
15	432	432	311	311	7.5	2.5	4.6	2.4	6.8	0	0	0.02786012481385140693706705413276812	0.27859969204007E-01 ^b
16	432	432	322	322	17.5	4.5	14.6	4.6	0.08	0	0	0.1121142848590939604038955755040755	0.299470583936663 ^b
17	521	421	421	421	7	5	6	2	2.4	0	0	0.11570787707040283639	1.157 078724960183 ^b
18	532	432	422	422	3	2	8	5	0.4	0	0	0.4124256083905516384575908254	0.412425232214724 ^b

a.H.W. Jones, Int. J. Quantum Chem., 45 (1993) 21;

c.H.W. Jones, J Comp. Chem., 12 (1991) 1222;

e. I.I., Guseinov, B.A., Mamedov, J. Mol. Structure (Theochem), 503 (2000) 179.

b. I.I., Guseinov, B.A., Mamedov, Int. J. Quantum Chem., 78 (2000) 146.

d. V. Magnasco, A. Rapallo, Int. J. Quantum Chem., 79 (2000)91;

Tablo 9. İki-merkezli Coulomb integralleri ve literatür ile karşılaştırma (θ ve φ 'nin sıfırdan farklı durumları).

Nu	$n_1 l_1 m_1$	$n_1' l_1' m_1'$	$n_2 l_2 m_2$	$n_2' l_2' m_2'$	α_1	α_1'	α_2	α_2'	R	θ	φ	Bu Çalışma (Denklemler 85)	Literatür
1	100	100	100	100	0.99	0.99	1.01	1.01	0.01	30	60	0.624916669324106	0.624916670383 ^a 0.624916671027413 ^b
2	200	200	200	200	0.8	0.9	1.1	1.2	0.2	45	60	0.345983647920262	0.3459836479166104 ^a 0.345983611365509 ^b
3	200	200	200	200	0.8	0.9	1.1	1.2	2	20	70	0.305834662952360448 ^a	0.305836618424618 ^b 0.3058347 ^c
4	210	210	200	200	0.8	0.9	1.1	1.2	2	19	87	0.32475644802549823 ^a	0.324756435570093 ^b 0.3247565 ^c
5	210	431	320	321	3.1	2.6	2.5	3	8.5	30	60	0.000207610976041579	0.1162756581E-04 ^d
6	210	210	200	200	1	1	1	1	2	15	105	0.329847607804797	0.3311916 ^c
7	210	210	200	200	0.8	0.9	1.1	1.2	20	180	60	0.498467963780969E-01	0.498467963783696259E-01 ^a
8	211	211	311	321	4	4	1.5	3	8.5	57	63	-0.362754190119589E-02	0.6218171281E-02 ^b
9	322	322	211	211	10	5	6	4	0.8	15	75	0.639998440099388	0.633824185990191 ^b
10	322	322	322	322	1.5	1.5	1.5	1.5	1.3	63	57	0.374973127611057	0.372323271633841 ^e
11	430	100	320	100	0.8	0.9	1.1	1.2	0.01	55	120	-0.150530221952281E-01	0.334357465 71113613E-04 ^a 0.33240386032E-04 ^b

Nu	$n_1 l_1 m_1$	$n_1' l_1' m_1'$	$n_2 l_2 m_2$	$n_2' l_2' m_2'$	α_1	α_1'	α_2	α_2'	R	θ	φ	Bu Çalışma (Denklem 85)	Literatür
12	430	210	422	432	3.5	3.1	0.5	3	2.5	60	30	-0.71495898044230E-04	-0.7367731377E-04 ^d
13	430	210	100	200	3.5	3.1	5.2	4.1	2.5	60	180	-0.00372862699896371	---
14	432	432	32-2	43-2	4	3	6	2	1.9	120	68	0.0064070138211780470828	0.203400745467921E-02 ^c
15	432	432	311	311	7.5	2.5	4.6	2.4	6.8	56	78	0.281382782265446E-01	0.27859969204007E-01 ^b
16	521	421	421	421	7	5	6	2	2.4	54	78	0.115707872496018E+1	1.157 078724960183 ^b
17	532	432	422	422	3	2	8	5	0.4	30	60	0.41125469875587184440	0.412425232214724 ^b

a.H.W. Jones, Int. J. Quantum Chem., 45 (1993) 21;

c.H.W. Jones, J Comp. Chem., 12 (1991) 1222;

e. I.I., Guseinov, B.A., Mamedov, J. Mol. Structure (Theochem), 503 (2000) 179.

b. I.I., Guseinov, B.A., Mamedov, Int. J. Quantum Chem., 78 (2000) 146.

d. V. Magnasco, A. Rapallo, Int. J. Quantum Chem., 79 (2000) 91;

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada; STO'lar cinsinden iki-merkezli Coulomb integralleri, Fourier dönüşüm metodundan faydalanarak form faktör integralleri cinsinden ifade edilerek analitik bir şekilde hesaplanmıştır. STO'lar cinsinden iki-merkezli Coulomb integralleri için elde edilen analitik ifade; binom katsayıları, gaunt katsayıları, $D_{nl,n'l'}^{0,L}(\alpha, \beta : R)$ yardımcı moleküler integralleri ve küresel harmonikleri içermektedir. İki-merkezli Coulomb integralleri için bu çalışmada sunulan algoritmanın hassas bir şekilde hesaplanması, $D_{nl,n'l'}^{0,L}(\alpha, \beta : R)$ yardımcı moleküler integralinin ve yardımcı moleküler integralin hesaplanmasında ortaya çıkan diğer yardımcı moleküler integrallerin hassas bir şekilde hesaplanmasına bağlıdır. Bu yüzden, çalışmanın önemli bir kısmı yardımcı moleküler integrallerin hesaplanmasına ayrılmıştır. Bu amaçla, karşılaşılan yardımcı moleküler integraller için analitik ve tekrarlama bağıntıların sonuçları Maple 13 programlama dilinden elde edilen sonuçlarla karşılaştırması yapılarak doğrulukları ve etkili çalışma sonuçları belirlenmiştir.

STO'lar cinsinden iki-merkezli coulomb integralleri için elde edilen analitik ifadenin Maple 13 sembolik programlama dilinde programı yazılmış ve bu program kullanılarak keyfi kuantum setleri için hesaplanan iki merkezli Coulomb integralleri literatürde varolan sonuçlarla karşılaştırılmıştır. (Tablo 8 ve Tablo 9). Tablo 8'de $\theta = \varphi = 0$ durumları ve Tablo 9'de ise diğer durumlar listelenmiştir. Tablo 8'de iki-merkezli Coulomb integralleri için hesapladığımız değerler Jones (Jones, 1993), Guseinov (Guseinov, vd., 2000; Jones, 1991; Magnasco, vd., 2000; Guseinov, 2000) ve Magnasco (Magnasco, vd., 2000)'nun sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Tablo 8'de görüldüğü gibi; iki-merkezli Coulomb integralleri için elde ettiğimiz sonuçlar Jones'in (Jones, 1993) ve Magnasco'nun (Magnasco, vd., 2000) sonuçları ile en az 11 basamak uymakta iken Guseinov'un sonuçları (Guseinov, vd., 2000; Jones, 1991; Magnasco, vd., 2000; Guseinov, 2000) ile en az 6 basamak uyum gözlemlenmiştir. Ancak Magnasco'nun sonuçları ile sonuçlarımız arasında işaret farklarının olduğu ve 16 ile 17 nolu integraller için hesapladığımız sonuçların literatürden tamamen farklı olduğu görülmektedir. Magnasco'nun sonuçları (Magnasco, vd., 2000) ile hesapladığımız değerler arasındaki işaret farklılığının sebebinin yazım yanlışından kaynaklandığı, makalenin yazarlar ile özel görüşmemizden öğrenmiş bulunmaktayız. Guseinov'un sonuçları (Guseinov, vd., 2000; Jones, 1991; Magnasco, vd., 2000; Guseinov, 2000) ile hesapladığımız sonuçlar arasındaki

uyumsuzluk ise yazarların çalışmalarında ortaya çıkan yardımcı moleküler integraller için tekrarlama bağıntılarını kullanmaları ve bu tekrarlama bağıntılarının başlangıç değerlerindeki hatanın sonucu etkilemesinden kaynaklandığı düşünülebilir. Nitekim, Guseinov'un çalışmalarında yaptığı benzer hatalar Bernett tarafından dijital erezyon olarak isimlendirilmiş ve detaylı bir şekilde eleştirilmiştir (Barnett, 2002).

Tablo 9'den görüldüğü gibi; θ ve φ 'nin sıfırdan farklı durumları için STO'lar cinsinden 4 ve 11 nolu integraller hariç iki-merkezli Coulomb integrallerinin değerleri Jones'in sonuçları ile en az 8 basamak gösterirken, Magnasco (Magnasco, vd., 2000) ve Guseinov'un (Guseinov, vd., 2000; Jones, 1991; Magnasco, vd., 2000; Guseinov, 2000) çalışmaları ile elde edilen uyum azdır. Sonuçlarımızın, Guseinov'un sonuçlarıyla (Guseinov, vd., 2000; Jones, 1991; Magnasco, vd., 2000; Guseinov, 2000) az uyum göstermesi önceki paragrafta tartışılmıştı. Ancak θ ve φ 'nin sıfırdan farklı durumları için Magnasco'nun sonuçlarıyla (Magnasco, vd., 2000) uyumun az olmasının sebebi bulunamamıştır. Ancak Magnasco'nun çalışmasındaki metot sonsuz seriler içerdiğinden sonuçlarının hatalı olabileceğini söyleyebiliriz.

Sonuç olarak; STO'lar cinsinden iki-merkezli Coulomb integralleri için elde edilen analitik ifadenin literatürdeki ifadelerden daha hızlı ve daha doğru çalıştığını düşünmekteyiz. Bu çalışmada STO'lar cinsinden iki-merkezli Coulomb integralleri için elde edilen ifadeler elektronik yapı hesaplamalarında kullanılabilir.

5. ÖNERİLER

STO'lar cinsinden iki-merkezli Coulomb integralleri için bu çalışmada kullanılan metottan faydalanılarak,

- a. Üç- ve dört-merkezli ERI'leri
- b. Üç-merkezli nükleer çekim integralleri
- c. Üç- ve dört-elektronlu integraller

hesaplanabilir.

6. KAYNAKLAR

- Agmon S. 1982. Lectures on Exponential Decay of Solutions of Second-Order Elliptic Equations: Bounds of Eigenfunctions of N-Body Schrödinger Operators, Princeton Univ. Press, Princeton.
- Atkins PW and Friedman RS. 1997. Molecular Quantum Mechanics, 3rd Press, Oxford Univ. Press, New York.
- Barker RS, Eyring H. 1953. A Study of Three-Center Integrals Useful in Molecular Quantum Mechanics J. Chem. Phys., 21:912-918.
- Barnett MP and Coulson CA. 1951. Evaluation of Integrals Occurring in the Theory of Molecular Structure, Part I: Basic Functions, Phil. Trans. A, 243:221-233.
- Barnett MP. 2002. Digital erosion in the evaluation of molecular integrals, Theor. Chem. Acc., 107: 241-245.
- Boys SF. 1950. Electronic Wave Functions. II. A Calculation for the Ground state of Beryllium Atom, Proc. Roy. Soc., London, 201:125-137.
- Boys SF. 1950. Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of any Molecular System, Proc. Roy. Soc., London, 200: 542-554.
- Davidson ER and Feller D. 1986. Basis Set Selection for Molecular Calculations, Chem. Rev., 86: 681-690.
- Davydov AS. 1976. Quantum Mechanics, Pergamon Press, Oxford.
- Diercksen GF. and Wilson S. 1983. Methods in Computational Molecular Physics, Riedel, Dordrecht, Holland.
- Gaunt JA. 1959. The Triplets of Helium, Phil. Trans. Roy. Soc. (London), A228:151-160.
- Gradshteyn IS and Ryzhik IM. 1995. Tables of Integrals, Series and Products, Academic Press, New York.
- Guseinov II, Mamedov BA. 2000. On the Calculation of Arbitrary Multielectron Molecular Integrals over Slater-Type Orbitals using Recurrence Relations for Overlap Integrals I. Single-Center Expansion Method, Int. J. Quantum Chem., 78:146.
- Guseinov II, Mamedov BA. 2000. Computation of Molecular Integrals over Slater-Type Orbitals. IV. Calculation of Multicenter Electron-Repulsion Integrals using Recurrence Relations for Overlap Integrals, J. Mol. Structure (Theochem), 503: 179.

- Guseinov II. 1970. Analytical Evaluation of Two-center Coulomb, Hybrid and One-electron Integrals for Slater-Type Orbitals, *J. Phys. B*, 3:1399-1412.
- Guseinov II. 1985. Expansion of Slater Type Displaced Center and the Evaluation of Multicenter Electron-Repulsion Integrals *Phys. Rev. A*, 31:2851-2853.
- Guseinov II. 1997. Evaluation of Multielectron Integrals over Slater-type Orbitals using Binomial Coefficients, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 417:117-121.
- Guseinov II, Mamedov BA. 2006. Evaluation of the Boys functions using Analytical Relations, *J. Math. Chem.*, 40:179-183.
- Harris FE. 1969. Rapid Evaluation of Coulomb Integrals, *J. Chem. Phys.*, 51: 4770-4779.
- Hehre WJ, Radom L Schleyer PR. and Pople JA. 1986. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley & Sons Press.
- Helgaker T, Jorgensen P and Olsen J. 2000. *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley, New York.
- Hoggan PE, Ruiz MB and Özdoğan T. 2010. *in: Quantum Frontiers of Atoms and Molecules*, (Ed. Putz, M.V.), Chapter 4, Nova Science Pub. Inc., Cairo, Egypt & New York, USA.
- Homeier HHH and Steinborn EO. 1992. On the Evaluation of Overlap Integrals with Exponential Type Basis Functions, *Int. J. Quantum Chem.*, 42:761-778.
- Jones HW. 1993. Benchmark Values for Two-Center Coulomb Integrals over Slater-Type Orbitals, *Int. J. Quantum Chem.*, 45:21.
- Jones HW. 1989. The Löwdin α Function and its Application to the Multi-center Molecular Integral Problem over Slater-Type Orbitals., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 199:233-243.
- Jones HW. 1991. Analytic Löwdin Alpha-Function Method for Two-Center Electron-Repulsion Integrals over Slater-Type Orbitals, *J. Comp. Chem.*, 12: 1222.
- Kara M, Nalcacı A, Özdoğan T. 2010. Efficient Calculation of Boys Integrals, *Int. J. Phys.*, 5:1939-1941.
- Kato T. 1957. On the Eigenfunctions of many-particle Systems in Quantum Mechanics, *Commun. Pure Appl. Math.*, 10:151-177.
- Kay KG. and Silverstone HJ. 1969. Analytical Evaluation of Multicenter Integrals of r_{12}^{-1} with Slater-Type Atomic Orbitals. V. Four-Center Integrals by Fourier-Transform Method, *J. Chem. Phys.*, 51:4287-4309.

- Kikuchi R. 1954. Infrared Absorption Spectra of Complex Cobalt Salts, *J. Chem Phys.* 22:148-149.
- Lowdin PO. 1956. Quantum Theory of Cohesive Properties of Solids, *Advan. Phys.*, 5:1-171.
- Magnasco V, Rapallo A. 2000. New Translation Method for Slater-Type Orbitals and It's Application to Calculation of Two-Center Two-Electron Integrals, *Int. J. Quantum Chem.*, 79 : 91-100.
- McMurphie LE, Davidson ER. 1978. One and two-electron integrals over Cartesian Gaussian functions, *J. Comp. Phys.* 26:218-231.
- McWeeny R. 1953. X-ray Scattering by Aggregates of Banded Atoms, *Acta Crystallogr.*, 6:631-637.
- Mulliken RS, Rieke CA, Orloff D, Orloff HJ. 1949. Formulas and Numerical Tables for Overlap Integrals, *J. Chem. Phys.*, 17:1248-1268.
- Nalcacı A, Kurt SA, Koşar MM, Özdoğan T. 2012. Calculation of Two-Center Overlap Integrals Over Slater-type Orbitals via Fourier Transform Convolution Theorem, *Molecular El. Str. at Troy*, 63.
- Niukkanen AW. 1984. Fourier-Transforms of Atomic Orbitals. II. Convolution Theorems, *Int. J. Quantum Chem.*, 15: 957-964.
- Novosadov BK. 1983. Hydrogen Like Atomic Orbitals: Additional and Expansion Theorems, *Int. J. Quantum Chem.*, 24:1-18.
- Obara S, Saika A. 1986. Efficient Recursive Computation of Molecular Integrals over Cartesian Gaussian functions, *J.Chem. Phys.*, 84:3963-3974.
- Özdoğan T. 2004. Evaluation of Two-center Overlap Integrals over Slater-type Orbitals using Fourier Transform Convolution Theorem, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 69:279-291.
- Özdoğan T. 2012. Analytical formula for higher derivatives $\frac{d^n}{dx^n}[x^m f(x)]$ and application to spherical Bessel and Hankel functions, *Hazırlanıyor*.
- Özdoğan T. and Ruiz MB. 2008. Recent Advances in Computational Chemistry: Molecular Integrals Over Slater Orbitals, *Transworld Research Network, Kerala, India*.
- Primorac M. 1998. New expansion of the Boys functions, *Int. J. Quantum Chem.*, 68:305-315.

- Roothaan CCJ. 1952. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.*, 23:69-89.
- Roothaan CCJ. 1960. Correlated Orbitals for the Ground State of Helium-like Systems, *Rev. Mod. Phys.*, 32:194-205.
- Ruedenberg K. 1951. A Study of the Two-Center Exchange Integrals in Molecular Problems, *J. Chem. Phys.*, 19:1459-1477.
- Schiff LI. 1968. *Quantum Mechanics*, 3rd Press, McGraw-Hill, New York.
- Sharma RR. 1968 Alpha-function Technique for Two-Center Integrals, *J. Math. Phys.*, 9:505-509.
- Shavitt I. and Karplus M. 1962. Multicenter Integrals in Molecular Quantum Mechanics, *J. Chem. Phys.*, 36:550-552.
- Shavitt I. and Karplus M. 1965. Gaussian-Transform Method for Molecular Integrals. I. Formulation for Energy Integrals, *J. Chem. Phys.*, 43:398-415.
- Silver D. 1987. Atomic Orbital Basis Sets for Molecular Interactions, Quantum Theory Project, Departments of Chemistry and Phys., University of Florida.
- Silverstone HJ. 1967. Expansion about an Arbitrary Point of Three-Dimensional Functions Involving Spherical Harmonics by the Fourier-Transform Convolution Theorem, *Chem. Phys.*, 47:537-541.
- Slater JC. 1930. Stomic Shielding Constants, *Phys. Rev.*, 36:57-64.
- Smeyers YG. 1966. About Evaluation of Many-center Molecular Integrals, *Theor. Chim. Acta (Berl.)*, 4:452-459.
- Steinborn EO. 1978. Extremely Compact Formulas for Molecular one-electron Integrals and Coulomb Integrals over Slater-Type Orbitals, *Phys. Rev. A*, 18:1-18.
- Stewart RF. 1970. Small Gaussian Expansions of Atomic Orbitals: Second-Row Atoms, *J. Chem. Phys.*, 52:431-438.
- Stewart RF. 1970. Small Gaussian Expansions of Slater-Type Orbitals, *J. Chem. Phys.*, 52:431-439.
- Trivedi HP, Steinborn EO. 1983. Fourier Transform of a Two-Center Product of Exponential-Type Orbitals. Application to One- and Two-Electron Multicenter Integrals, *Phys. Rev. A* 27:670-679.

Wahl AC, Cade PE and Roothaan CCJ. 1964. Study of Two-Center Integrals useful in Calculations on Molecular Structure. V. General Methods for Diatomic Integrals Applicable to Digital Computers. J. Chem. Phys. 41:2578-2599.

Zener C. 1930. Analytic Atomic Wave Functions, Phys. Rev., 36:51-56.

EKLER

Ek A. STO'ların Fourier Dönüşümü

Fourier dönüşüm metoduna göre; konum uzayında verilen bir STO'in momentum uzayındaki karşılığı

$$U_{nlm}(\alpha, \vec{q}) = (2\pi)^{-3/2} \int \chi_{nlm}(\alpha, \vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d^3r \quad (\text{A.1})$$

ifadesi ile verilir. (A.1) dekleminde yer alan $e^{-i\vec{q}\vec{r}}$ düzlem dalgasının küresel harmonikler cinsinden seriye açılımı (A.2) denkleminde aşağıdaki gibi verilir:

$$e^{\pm i\vec{q}\vec{r}} = 4\pi \sum_{L=0}^{\infty} (\pm i)^L \sum_{M=-L}^L j_L(qr) S_{LM}^*(\hat{q}) S_{LM}(\hat{r}) \quad (\text{A.2})$$

(A.1) denkleminde (A.2) denkelmini yerine yazılırsa

$$U_{nlm}(\zeta, \vec{q}) = (-i)^l \sqrt{\frac{2}{\pi}} D_{n+1,l}(\zeta, q) S_{lm}(\theta, \varphi) N_n(\alpha) \quad (\text{A.3})$$

elde edilir.

$$\int_{\Omega} S_{lm}^*(\theta, \varphi) S_{l'm'}(\theta, \varphi) d\Omega = 1 \quad (\text{A.4})$$

$D_{nl}(\alpha, R)$ yardımcı fonksiyonları aşağıda incelenmiştir.

Ek B. $D_{nl}(\alpha, R)$ YARDIMCI MOLEKÜLER İNTEGRALI

$D_{nl}(\alpha, R)$ fonksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilen bir integraldir:

$$D_{nl}(\alpha, \bar{q}) = \int r^n e^{-\alpha r} j_l(qr) dr \quad (\text{B.1})$$

$D_{nl}(\alpha, R)$ fonksiyonların analitik ifadesi aşağıdaki gibi verilir (Jones, 1993):

$$D_{nl}(\alpha, R) = \frac{1}{(q^2 + \alpha^2)^n} \sum_{s=0}^{E\left(\frac{n-l-1}{2}\right)} A_{nl}^s(\alpha) q^{l+2s} \quad (\text{B.2})$$

Burada $A_{nl}^s(\alpha)$ sembolleri:

$$A_{nl}^s(\alpha) = (-1)^s 2^{2l+2s-n+1} (2\alpha)^{n-l-2s-1} (n-l-1)!! F_{2l+2s+1}(n+l) F_s(l+s) \quad (\text{B.3})$$

şeklinde ifade edilir. (B.2) denkleminde $E\left(\frac{n}{2}\right)$ sembolü, $\frac{n}{2}$ 'nin en küçük tam değerinin ifade eder ve

$$E\left(\frac{n}{2}\right) = \frac{n}{2} - \frac{1}{4} [1 - (-1)^n] \quad (\text{B.4})$$

şeklinde tanımlanır.

Tablo E.1. $D_n(\alpha, R)$ fonksiyonun sembolik değerleri (Denklem B.2).

n	l	$D_n(\alpha, q)$
1	0	$\frac{1}{(\alpha^2 + q^2)}$
2	0	$\frac{2\alpha}{(\alpha^2 + q^2)^2}$
	1	$\frac{2q}{(\alpha^2 + q^2)^2}$
3	0	$\frac{2(3\alpha^2 - q^2)}{(\alpha^2 + q^2)^3}$
	1	$\frac{8\alpha q}{(\alpha^2 + q^2)^3}$
3	2	$\frac{8q}{(\alpha^2 + q^2)^3}$
4	0	$\frac{24\alpha(\alpha^2 - q^2)}{(\alpha^2 + q^2)^4}$
	1	$\frac{8q(5\alpha^2 - q^2)}{(\alpha^2 + q^2)^4}$
	2	$\frac{48\alpha q^2}{(\alpha^2 + q^2)^4}$
	3	$\frac{48q^3}{(\alpha^2 + q^2)^4}$
5	0	$\frac{24(5\alpha^2 - 10\alpha^2 q^2 + q^2)}{(\alpha^2 + q^2)^5}$
	1	$\frac{48\alpha q(5\alpha^2 - 3q^2)}{(\alpha^2 + q^2)^5}$

n	l	$D_{nl}(\alpha, q)$
5	2	$\frac{48q^2(7\alpha^2 + q^2)}{(\alpha^2 + q^2)^5}$
	3	$\frac{384\alpha q^3}{(\alpha^2 + q^2)^5}$
	4	$\frac{384q^4}{(\alpha^2 + q^2)^5}$
6	0	$\frac{240(3\alpha^4 - 10\alpha^2 q^2 + 3q^4)}{(\alpha^2 + q^2)^6}$
	1	$\frac{48q(35\alpha^4 - 42\alpha^2 q^2 + 3q^4)}{(\alpha^2 + q^2)^6}$
	2	$\frac{384\alpha q^2(7\alpha^2 - 3q^4)}{(\alpha^2 + q^2)^6}$
	3	$\frac{384q^2(9\alpha^2 - q^4)}{(\alpha^2 + q^2)^6}$
	4	$\frac{384\alpha q^4}{(\alpha^2 + q^2)^6}$
	5	$\frac{384q^5}{(\alpha^2 + q^2)^6}$

Ek C. $U_{nlm}(\alpha, \bar{q})$ Fonksiyonunun Sembolik Tablosu

Tablo E.2. $U_{nlm}(\alpha, \bar{q})$ fonksiyonun sembolik değerleri (Denklem A.3)

n	l	m	$U_{nlm}(\alpha, q)$
1	0	0	$2\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\alpha}{(\alpha^2 + q^2)^2} S_{00}(\theta, \varphi)$
2	0	0	$2\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{(3\alpha^2 - q^2)}{(\alpha^2 + q^2)^3} S_{00}(\theta, \varphi)$
	1	1	$-i8\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\alpha q}{(\alpha^2 + q^2)^3} S_{11}(\theta, \varphi)$
	1	0	$-i8\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\alpha q}{(\alpha^2 + q^2)^3} S_{10}(\theta, \varphi)$
	1	-1	$-i8\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\alpha q}{(\alpha^2 + q^2)^3} S_{1-1}(\theta, \varphi)$
3	0	0	$24\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\alpha(\alpha^2 - q^2)}{(\alpha^2 + q^2)^4} S_{00}(\theta, \varphi)$
	1	1	$i8\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{q(-5\alpha^2 + q^2)}{(\alpha^2 + q^2)^4} S_{11}(\theta, \varphi)$
	1	0	$i8\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{q(-5\alpha^2 + q^2)}{(\alpha^2 + q^2)^4} S_{10}(\theta, \varphi)$
	1	-1	$i8\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{q(-5\alpha^2 + q^2)}{(\alpha^2 + q^2)^4} S_{1-1}(\theta, \varphi)$
3	2	2	$48\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{q^2(-7\alpha^2 + q^2)}{(\alpha^2 + q^2)^5} S_{22}(\theta, \varphi)$
	2	1	$48\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{q^2(-7\alpha^2 + q^2)}{(\alpha^2 + q^2)^5} S_{21}(\theta, \varphi)$
	2	0	$48\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{q^2(-7\alpha^2 + q^2)}{(\alpha^2 + q^2)^5} S_{20}(\theta, \varphi)$
	2	-1	$48\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{q^2(-7\alpha^2 + q^2)}{(\alpha^2 + q^2)^5} S_{2-1}(\theta, \varphi)$
	2	-2	$48\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{q^2(-7\alpha^2 + q^2)}{(\alpha^2 + q^2)^5} S_{2-2}(\theta, \varphi)$

Ek D. $f_{nm, n'l'm'}(\alpha, \bar{q})$ Fonksiyonunun Sembolik Tablosu

Tablo E.3. $f_{nm, n'l'm'}(\alpha, \bar{q})$ fonksiyonun sembolik değerleri

nm	$n'l'm$	$f_{nm, n'l'm'}(\alpha, \bar{q})$ (Denklem 74)
100	100	$2\sqrt{2\pi} \frac{(\alpha\beta)^{3/2}}{(\alpha + \beta)^{3/2}} U_{100}(\alpha, q)$
	200	$2\sqrt{2\pi} \frac{(\alpha\beta)^{3/2}}{(\alpha + \beta)^{3/2}} U_{200}(\alpha, q)$
	211	$6\sqrt{2\pi} \frac{\alpha^{3/2} \beta^{5/2}}{(\alpha + \beta)^{5/2}} (U_{21-1}(\alpha, q) + U_{210}(\alpha, q) + U_{211}(\alpha, q))$
	210	$6\sqrt{2\pi} \frac{(\alpha\beta)^{3/2}}{(\alpha + \beta)^{3/2}} (U_{21-1}(\alpha, q) + U_{210}(\alpha, q) + U_{211}(\alpha, q))$
	21-1	$-6\sqrt{2\pi} \frac{\alpha^{3/2} \beta^{5/2}}{(\alpha + \beta)^{5/2}} (U_{21-1}(\alpha, q) + U_{210}(\alpha, q) + U_{211}(\alpha, q))$
	300	$2\sqrt{2\pi} \frac{\alpha^{3/2} \beta^{7/2}}{(\alpha + \beta)^{7/2}} U_{300}(\alpha, q)$
	311	$-2\sqrt{2\pi} \frac{\alpha^{3/2} \beta^{7/2}}{(\alpha + \beta)^{7/2}} (U_{31-1}(\alpha, q) + U_{310}(\alpha, q) + U_{311}(\alpha, q))$
	310	$2\sqrt{2\pi} \frac{\alpha^{3/2} \beta^{7/2}}{(\alpha + \beta)^{7/2}} (U_{31-1}(\alpha, q) + U_{310}(\alpha, q) + U_{311}(\alpha, q))$
	31-1	$-2\sqrt{2\pi} \frac{\alpha^{3/2} \beta^{7/2}}{(\alpha + \beta)^{7/2}} (U_{31-1}(\alpha, q) + U_{310}(\alpha, q) + U_{311}(\alpha, q))$

	400	$2\sqrt{2\pi} \frac{\alpha^{3/2} \beta^{9/2}}{(\alpha + \beta)^{9/2}} U_{400}(\alpha, q)$
	200	$2\sqrt{5\pi} \frac{(\alpha\beta)^{5/2}}{(\alpha + \beta)^{7/2}} U_{300}(\alpha, q)$
	211	$-2\sqrt{5\pi} \frac{(\alpha\beta)^{5/2}}{(\alpha + \beta)^{7/2}} [U_{31-1}(\alpha, q) + U_{310}(\alpha, q) + U_{311}(\alpha, q)]$
	210	$2\sqrt{5\pi} \frac{(\alpha\beta)^{5/2}}{(\alpha + \beta)^{7/2}} (U_{31-1}(\alpha, q) + U_{310}(\alpha, q) + U_{311}(\alpha, q))$
	21-1	$-2\sqrt{5\pi} \frac{(\alpha\beta)^{5/2}}{(\alpha + \beta)^{7/2}} (U_{31-1}(\alpha, q) + U_{310}(\alpha, q) + U_{311}(\alpha, q))$
	300	$\frac{4}{3} \sqrt{21\pi} \frac{\alpha^{5/2} \beta^{7/2}}{(\alpha + \beta)^{9/2}} U_{400}(\alpha, q)$
200	311	$-\frac{4}{3} \sqrt{21\pi} \frac{\alpha^{5/2} \beta^{7/2}}{(\alpha + \beta)^{9/2}} (U_{41-1}(\alpha, q) + U_{410}(\alpha, q) + U_{411}(\alpha, q))$
	310	$\frac{4}{3} \sqrt{21\pi} \frac{\alpha^{5/2} \beta^{7/2}}{(\alpha + \beta)^{9/2}} (U_{41-1}(\alpha, q) + U_{410}(\alpha, q) + U_{411}(\alpha, q))$
	31-1	$-\frac{4}{3} \sqrt{21\pi} \frac{\alpha^{5/2} \beta^{7/2}}{(\alpha + \beta)^{9/2}} (U_{41-1}(\alpha, q) + U_{410}(\alpha, q) + U_{411}(\alpha, q))$
	400	$2\sqrt{15\pi} \frac{\alpha^{5/2} \beta^{9/2}}{(\alpha + \beta)^{11/2}} U_{500}(\alpha, q)$
	211	$2\sqrt{\pi} \frac{(\alpha\beta)^{5/2}}{(\alpha + \beta)^{7/2}} (\sqrt{5} U_{300}(\alpha, q) - U_{32-2}(\alpha, q) - U_{32-1}(\alpha, q) - U_{320}(\alpha, q) - U_{321}(\alpha, q) - U_{322}(\alpha, q))$
211	210	$2\sqrt{3\pi} \frac{(\alpha\beta)^{5/2}}{(\alpha + \beta)^{7/2}} (U_{300}(\alpha, q) - U_{32-2}(\alpha, q) - U_{32-1}(\alpha, q) - U_{320}(\alpha, q) - U_{321}(\alpha, q) - U_{322}(\alpha, q))$

	21-1	$-2\sqrt{6\pi} \frac{(\alpha\beta)^{5/2}}{(\alpha+\beta)^{7/2}} (U_{300}(\alpha, q) - U_{32-2}(\alpha, q) - U_{32-1}(\alpha, q) - U_{320}(\alpha, q) - U_{321}(\alpha, q) - U_{322}(\alpha, q) - U_{322}(\alpha, q))$
	300	$\frac{4}{3} \sqrt{21\pi} \frac{\alpha^{5/2} \beta^{7/2}}{(\alpha+\beta)^{9/2}} (U_{41-1}(\alpha, q) + U_{410}(\alpha, q) + U_{411}(\alpha, q))$
	311	$-\frac{4}{15} \sqrt{21\pi} \frac{\alpha^{5/2} \beta^{7/2}}{(\alpha^2 + \beta^2)^{9/2}} (-5U_{400}(\alpha, q) + \sqrt{5}U_{42-2}(\alpha, q) + \sqrt{5}U_{42-1}(\alpha, q) + \sqrt{5}U_{420}(\alpha, q) + \sqrt{5}U_{421}(\alpha, q) + \sqrt{5}U_{422}(\alpha, q))$
211	310	$\frac{4}{5} \sqrt{35\pi} \frac{\alpha^{5/2} \beta^{7/2}}{(\alpha+\beta)^{9/2}} (U_{42-2}(\alpha, q) + U_{42-1}(\alpha, q) + U_{420}(\alpha, q) + U_{421}(\alpha, q) + U_{422}(\alpha, q))$
	31-1	$-\frac{4}{3} \sqrt{70\pi} \frac{\alpha^{5/2} \beta^{7/2}}{(\alpha+\beta)^{9/2}} (U_{42-2}(\alpha, q) + U_{42-1}(\alpha, q) + U_{420}(\alpha, q) + U_{421}(\alpha, q) + U_{422}(\alpha, q))$
	400	$2\sqrt{15\pi} \frac{\alpha^{5/2} \beta^{9/2}}{(\alpha+\beta)^{11/2}} (U_{51-1}(\alpha, q) + U_{510}(\alpha, q) + U_{511}(\alpha, q))$
	210	$\sqrt{2\pi} \frac{(\alpha\beta)^{5/2}}{(\alpha+\beta)^{7/2}} (\sqrt{5}U_{300}(\alpha, q) + 2U_{32-2}(\alpha, q) + 2U_{32-1}(\alpha, q) + 2U_{320}(\alpha, q) + 2U_{321}(\alpha, q) + 2U_{322}(\alpha, q))$
	21-1	$-2\sqrt{6\pi} \frac{(\alpha\beta)^{5/2}}{(\alpha+\beta)^{7/2}} (U_{32-2}(\alpha, q) + U_{32-1}(\alpha, q) + U_{320}(\alpha, q) + U_{321}(\alpha, q) + U_{321}(\alpha, q) + U_{321}(\alpha, q))$
210	300	$\frac{4}{3} \sqrt{21\pi} \frac{\alpha^{5/2} \beta^{7/2}}{(\alpha+\beta)^{9/2}} (U_{41-1}(\alpha, q) + U_{410}(\alpha, q) + U_{411}(\alpha, q))$
	311	$-\frac{4}{5} \sqrt{35\pi} \frac{\alpha^{5/2} \beta^{7/2}}{(\alpha+\beta)^{9/2}} (U_{42-2}(\alpha, q) + U_{42-1}(\alpha, q) + U_{420}(\alpha, q) + U_{421}(\alpha, q) + U_{422}(\alpha, q))$
	310	$-\frac{4}{15} \sqrt{21\pi} \frac{\alpha^{5/2} \beta^{7/2}}{(\alpha^2 + \beta^2)^{9/2}} (5U_{400}(\alpha, q) + 2\sqrt{5}U_{42-2}(\alpha, q) + 2\sqrt{5}U_{42-1}(\alpha, q) + 2\sqrt{5}U_{420}(\alpha, q) + 2\sqrt{5}U_{421}(\alpha, q) + 2\sqrt{5}U_{422}(\alpha, q))$
	31-1	$-\frac{4}{5} \sqrt{35\pi} \frac{\alpha^{5/2} \beta^{7/2}}{(\alpha+\beta)^{9/2}} (U_{42-2}(\alpha, q) + U_{42-1}(\alpha, q) + U_{420}(\alpha, q) + U_{421}(\alpha, q) + U_{422}(\alpha, q))$

	400	$2\sqrt{15\pi} \frac{\alpha^{5/2} \beta^{9/2}}{(\alpha + \beta)^{11/2}} (U_{51-1}(\alpha, q) + U_{510}(\alpha, q) + U_{511}(\alpha, q))$
	21-1	$-2\sqrt{\pi} \frac{(\alpha\beta)^{3/2}}{(\alpha + \beta)^{7/2}} (\sqrt{5}U_{300}(\alpha, q) - U_{32-2}(\alpha, q) - U_{32-1}(\alpha, q) - U_{320}(\alpha, q) - U_{321}(\alpha, q) - U_{322}(\alpha, q))$
	300	$\frac{4}{3} \sqrt{21\pi} \frac{\alpha^{5/2} \beta^{7/2}}{(\alpha + \beta)^{9/2}} (U_{41-1}(\alpha, q) + U_{410}(\alpha, q) + U_{411}(\alpha, q))$
	311	$-\frac{4}{5} \sqrt{70\pi} \frac{\alpha^{5/2} \beta^{7/2}}{(\alpha + \beta)^{9/2}} (U_{42-2}(\alpha, q) + U_{42-1}(\alpha, q) + U_{420}(\alpha, q) + U_{421}(\alpha, q) + U_{422}(\alpha, q))$
21-1	310	$-\frac{4}{5} \sqrt{35\pi} \frac{\alpha^{5/2} \beta^{7/2}}{(\alpha + \beta)^{9/2}} (U_{42-2}(\alpha, q) + U_{42-1}(\alpha, q) + U_{420}(\alpha, q) + U_{421}(\alpha, q) + U_{422}(\alpha, q))$
	31-1	$-\frac{4}{15} \sqrt{21\pi} \frac{\alpha^{5/2} \beta^{7/2}}{(\alpha^2 + \beta^2)^{9/2}} (-5U_{400}(\alpha, q) + \sqrt{5}U_{42-2}(\alpha, q) + \sqrt{5}U_{42-1}(\alpha, q) + \sqrt{5}U_{420}(\alpha, q) + \sqrt{5}U_{421}(\alpha, q) + \sqrt{5}U_{422}(\alpha, q))$
	400	$2\sqrt{15\pi} \frac{\alpha^{5/2} \beta^{9/2}}{(\alpha + \beta)^{11/2}} (U_{51-1}(\alpha, q) + U_{510}(\alpha, q) + U_{511}(\alpha, q))$
	300	$4\sqrt{7\pi} \frac{(\alpha\beta)^{7/2}}{(\alpha + \beta)^{11/2}} U_{500}(\alpha, q)$
	311	$-4\sqrt{7\pi} \frac{(\alpha\beta)^{7/2}}{(\alpha + \beta)^{11/2}} (U_{51-1}(\alpha, q) + U_{510}(\alpha, q) + U_{511}(\alpha, q))$
	310	$4\sqrt{7\pi} \frac{(\alpha\beta)^{7/2}}{(\alpha + \beta)^{11/2}} (U_{51-1}(\alpha, q) + U_{510}(\alpha, q) + U_{511}(\alpha, q))$
300	31-1	$-4\sqrt{7\pi} \frac{(\alpha\beta)^{7/2}}{(\alpha + \beta)^{11/2}} (U_{51-1}(\alpha, q) + U_{510}(\alpha, q) + U_{511}(\alpha, q))$
	400	$2\sqrt{66\pi} \frac{\alpha^{7/2} \beta^{9/2}}{(\alpha + \beta)^{13/2}} U_{600}(\alpha, q)$

311	$-\frac{4}{5}\sqrt{7\pi}\frac{(\alpha\beta)^{7/2}}{(\alpha+\beta)^{11/2}}(-5U_{500}(\alpha,q)+\sqrt{5}U_{52-2}(\alpha,q)+\sqrt{5}U_{52-1}(\alpha,q)+\sqrt{5}U_{520}(\alpha,q)+\sqrt{5}U_{521}(\alpha,q)+\sqrt{5}U_{522}(\alpha,q))$
310	$\frac{4}{5}\sqrt{105\pi}\frac{(\alpha\beta)^{7/2}}{(\alpha+\beta)^{11/2}}(U_{52-2}(\alpha,q)+U_{52-1}(\alpha,q)+U_{520}(\alpha,q)+U_{521}(\alpha,q)+U_{522}(\alpha,q))$
31-1	$-\frac{4}{5}\sqrt{105\pi}\frac{(\alpha\beta)^{7/2}}{(\alpha+\beta)^{11/2}}(U_{52-2}(\alpha,q)+U_{52-1}(\alpha,q)+U_{520}(\alpha,q)+U_{521}(\alpha,q)+U_{522}(\alpha,q))$
400	$2\sqrt{66\pi}\frac{\alpha^{7/2}\beta^{9/2}}{(\alpha+\beta)^{13/2}}(U_{61-1}(\alpha,q)+U_{610}(\alpha,q)+U_{611}(\alpha,q))$
310	$-\frac{4}{5}\sqrt{7\pi}\frac{(\alpha\beta)^{7/2}}{(\alpha+\beta)^{11/2}}(5U_{500}(\alpha,q)+2\sqrt{5}U_{52-2}(\alpha,q)+2\sqrt{5}U_{52-1}(\alpha,q)+2\sqrt{5}U_{520}(\alpha,q)+2\sqrt{5}U_{521}(\alpha,q)+2\sqrt{5}U_{522}(\alpha,q))$
31-1	$-\frac{4}{5}\sqrt{105\pi}\frac{\alpha^{7/2}\beta^{9/2}}{(\alpha+\beta)^{13/2}}(U_{52-2}(\alpha,q)+U_{52-1}(\alpha,q)+U_{520}(\alpha,q)+U_{521}(\alpha,q)+U_{522}(\alpha,q))$
400	$2\sqrt{66\pi}\frac{\alpha^{7/2}\beta^{9/2}}{(\alpha+\beta)^{13/2}}[U_{61-1}(\alpha,q)+U_{610}(\alpha,q)+U_{611}(\alpha,q)]$
31-1	$-\frac{4}{5}\sqrt{7\pi}\frac{(\alpha\beta)^{7/2}}{(\alpha+\beta)^{11/2}}[5U_{500}(\alpha,q)+\sqrt{5}U_{52-2}(\alpha,q)+\sqrt{5}U_{52-1}(\alpha,q)+\sqrt{5}U_{520}(\alpha,q)+\sqrt{5}U_{521}(\alpha,q)+\sqrt{5}U_{522}(\alpha,q)]$
400	$2\sqrt{66\pi}\frac{\alpha^{7/2}\beta^{9/2}}{(\alpha+\beta)^{13/2}}(U_{61-1}(\alpha,q)+U_{610}(\alpha,q)+U_{611}(\alpha,q))$
400	$\sqrt{958\pi}\frac{(\alpha\beta)^{9/2}}{(\alpha+\beta)^{15/2}}U_{700}(\alpha,q)$

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Rize'nin Pazar ilçesinde doğdu. İlköğrenimini Pazar'da tamamladı. Orta ve lise öğrenimini Ankara'da tamamladı. 2006 yılında Rize Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümüne kayıt yaptırdı. 2010 yılında üniversite eğitimini bölüm birincisi olarak bitirdi. 2010 yılında Rize Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik anabilim dalında tezli yüksek lisans programına kayıt yaptırdı. 2012 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesinden Pedagojik Formasyon eğitimi aldı.