

58035

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

MOLEKÜLİÇİ VE MOLEKÜLLERARASI
POTANSİYELLERİN GAUSS FONKSİYONLARI YARDIMIYLA
ORTA UZAKLIKLARDA ANALİZİ

Gökhan BUDAK

Yönetici: Doç. Dr. Yusuf ŞAHİN

Doktora Tezi

ÖZET

Atom, molekül ve moleküler sistemlerin fiziksel özelliklerinin (toplam enerji, iyonizasyon enerjisi, dipol moment, vs.) incelenmesinde bir- ve iki-elektron integral değerlerinin bulunması oldukça önemlidir. Bu integrallerin hesaplanmasında Slater-ve Gauss-türü orbitaller yaygınca kullanılmaktadır. Bu çalışmada, orta uzaklıklarda moleküliçi ve moleküllerarası potansiyellerin Gauss-türü orbitaller yardımıyla analitik ifadeleri çıkarılmıştır. Bu ifadeler, FORTRAN-77 bilgisayar diline çevrilerek programlanmıştır.

İntegral değerlerini, Slater-türü orbitaller türünden hesaplamak için çok sayıda Gauss-türü orbitallerin lineer kombinasyonları alındı. Açılım katsayılarının artmasıyla integrallerin hassasiyetinin de arttığı görülmüştür. İntegral değerleri 4 ve 8 Gaussiyen açılım katsayıları için hesaplanmıştır.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatürde bulunabilen değerlerle uyum içinde olup, bunlar mukayeseli olarak tablolar halinde verilmiştir.

SUMMARY

To obtain one- and two-electron integral values are quite important for the investigation of physical properties such as the total energy, ionization energy, dipole moment etc. of the atom, molecule and molecular systems. Slater- and Gauss-type orbitals are widely used to calculate the integral values. In this study, analytical equation of the potentials of molecule and molecular systems are derived in medium-length by using Gauss-type orbitals. This equations are programmed in FORTRAN-77 computer language.

To get the integral values in terms of Slater-type orbitals a number of Gauss-type orbitals are linearly combined. The accuracy of the integrals are increased as the number of expansion coefficients are increased. Integral values has been calculated for 4 and 8 Gaussian expansion coefficients.

The results obtained in this study are in good agreement with the literature values and are given comparatively in the tables.

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalıőmanın gerçekleőmesinde yardımlarını esirgemeyen tez hocam sayın Doç.Dr. Yusuf Şahin'e iten Őükranlarımı arz ederim.

Ayrıca alıőma boyunca büyük yardımlarını gördüğüm sayın Doç. Dr. Nagif Sefteroğlu'na, çalışma arkadaőım Arő. Gör. Abdulhalik Karabulut'a, Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü ve Fen Bilimleri Enstitüsüne teşekkür ederim.

Gökhan BUDAK



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
SUMMARY	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
KISALTMALAR	vi
1 GİRİŞ	1
2 STO ve GTO TEMEL FONKSİYONLARI YARDIMIYLA BİR-ELEKTRONLU İNTEGRALLERİN ANALİZİ	6
2.1 STO ve GTO Temel Fonksiyonların Özellikleri	6
2.2 Bir-Elektronlu İntegrallerin Sınıflandırılması	9
2.3 STO'ler Yardımıyla Bir-Elektronlu Bir-Merkezli İntegrallerin Analizi	10
2.3.1 Üstüste Binme İntegrali	10
2.3.2 Nükleer Çekim İntegrali	11
2.3.3 Kinetik Enerji İntegrali	11
2.4 GTO'ler Yardımıyla Bir-Elektronlu İntegraller	13
2.4.1 İki Farklı Noktada Merkezleşmiş Gauss Fonksiyonunun Bir Noktaya Getirilmesi	13
2.4.2 İki-Merkezli Üstüste Binme İntegrali	16
2.4.3 İki-Merkezli Kinetik Enerji İntegrali	18
2.4.4 Nükleer Çekim İntegralleri	20
2.5 Açılım Katsayılarını Hesaplama Metodu	26
3 STO VE GTO FONKSİYONLARIYLA BİR-ELEKTRONLU İNTEGRALLERİN ANALİTİK ÇÖZÜMLERİ VE BİLGİSAYAR PROGRAMININ DETAYLARI	28
3.1 STO'ler Yardımıyla Bir-Elektronlu ve Bir-Merkezli İntegraller	28
3.2 GTO'ler Yardımıyla Bir-Elektronlu ve Çok-Merkezli İntegraller	29
3.2.1 İki-Merkezli Üstüste Binme İntegrali	29
3.2.2 İki-Merkezli Kinetik Enerji İntegrali	30
3.2.3 İki ve Üç-Merkezli Nükleer Çekim İntegralleri	32

4 SONUÇ VE TARTIŞMA	40
5 EK AÇIKLAMALAR.....	57
KAYNAKLAR	76



KISALTMALAR

HFR : HARTREE-FOCK-ROOTHAAN

HF : HARTREE-FOCK

**LCAO : LINEAR COMBINATION OF ATOMIC ORBITALS (ATOMİK ORBİTALLERİN
LİNEER KOMBİNASYONU)**

**SCF AO : SELF-CONSISTENT FIELDS OF ATOMIC ORBITALS (ATOMİK OR-
BİTALLERİN ÖZ-UYUMLU ALANI)**

GTO : GAUSS-TYPE ORBITALS (GAUSS- TÜRÜ ORBİTALLER)

STO : SLATER-TYPE ORBITALS (SLATER- TÜRÜ ORBİTALLER)

1 GİRİŞ

Maddenin çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinde kuantum mekaniği hesaplama yöntemleri çok geniş alanda kullanılmaktadır. Büyük hesaplama hızına ve hafıza kapasitesine sahip bilgisayarların ortaya çıkması ile bu yöntemlerin çok tanecikli sistemlerin incelenmesinde, uygulama açısından çağdaş deneysel yöntemlerle de doğrulanan çok değerli sonuçlar verdiği görülmektedir. Öteki yandan, teorik çalışmalar kapsamına biyokimya ve farmakoloji'de pratik değere sahip olan bileşikler dahil olduğundan, böyle yöntemlerin daha çok atom içeren sistemleri ele alabilme olanağının sağlanması müsbet bilimlerin çeşitli dallarında deney sonuçlarının düzenlenerek yorumlanmasında ve yeni deney çalışmalarına yön verilmesinde vazgeçilmez vasıta olmaktadır. Bu maksatla tertip edilmiş bilgisayar paket programlarının son senelerde hızlı artışı ve onlara olan talep, kuantum-mekaniği hesap yöntemlerinin geliştirilmesini teorik fiziğin cazip alanlarından biri yapmaktadır. Bu alandaki her bir atılım atom ve molekül fiziğinin gaz, sıvı ve katı maddelerin teorisinde ilerleme sağladığı gibi kimya, biyoloji, tıpta da uygulama bulması sonucu çağdaş bilimin bir çok sorularına ışık tutulmasına yardımcı olmaktadır. Hem klasik fizikte hem de kuantum fiziğinde çok tanecikli sistemlerin serbestlik derecesi sayının büyük olması doğrudan matematiksel çözümleri imkansız kılmaktadır. Teorik klasik ve kuantum fiziğin hassas matematiksel çözüme kavuşturabildiği sistemler 2 tanecikten oluşmuş sistemlerdir. Bu nedenle, çok tanecikli sistemleri inceleyen her bir hesaplama metodu belirli fizikî varsayımlara dayanan yaklaşımların esasında oluşturulmaktadır¹.

Hartree-Fock-Roothaan (HFR) denklemlerinin çözümüne dayanan kuantum mekaniği hesaplama metotları daha geniş yayılmaktadır. Çekirdek ve elektronlardan oluşan sistemin genel dalga fonksiyonunu elektronların ve çekirdeğin koordinat ve spinlerine bağlı kısımlarının çarpımı olarak ifade etmeye imkân sağlayan Born-Oppenheimer (adiyabatik) yaklaşımını², böyle sistem için elektronların ve çekirdeklerin hareketlerini ayrı ayrı incelenmesine imkan sağladığından, elektronların durumunu karakterize eden HFR denklemlerinin çözümlenmesi sistemin bir çok önemli fizikî özelliklerini tayin etmek için yeterlidir.

Her bir spin orbitalinde elektronların yer aldığı çok atomlu sistemin HFR denkleminin genel yazılışı

$$\sum_{m=1}^M (F_{km} - \epsilon_i S_{km}) C_{mi} = 0 \quad (1 - 1)$$

şeklindedir^{1,3}. Burada Fokian olarak adlandırılan F_{km} ,

$$F_{km} = \langle k | h | m \rangle + \sum_{p=1}^M \sum_{q=1}^M P_{pq} (2\langle km | V | pq \rangle - \langle kq | V | pm \rangle) \quad (1-2)$$

ve yoğunluk matrisi olarak adlandırılan P_{pq} ,

$$P_{pq} = \sum_{j=1}^{N/2} C_{pj}^* C_{qj} \quad (1-3)$$

şeklinde verilmektedir. N elektronların, M ise bir molekülde yeralan orbitallerin ifadesi için kullanılan temel fonksiyonların sayısıdır. Yukarıdaki bağıntılarda yeralan

$$\langle k | h | m \rangle = \langle \varphi_k(\vec{r}) | -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A \frac{N_c}{r_{Ai}} | \varphi_m(\vec{r}) \rangle \quad (1-4)$$

elektronların kinetik ve sistemi oluşturan çekirdeklerle karşılıklı etkileşme enerjilerini içeren bir-elektronlu matris elemanları ve

$$\langle km | V | pq \rangle = \langle \varphi_k^*(\vec{r}_1)\varphi_m(\vec{r}_1) | \frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} | \varphi_p^*(\vec{r}_2)\varphi_q(\vec{r}_2) \rangle \quad (1-5)$$

ise elektronların birbiriyle etkileşme enerjisini karakterize eden iki- elektronlu matris elemanları,

$$S_{km} = \langle \varphi_k(\vec{r})\varphi_m(\vec{r}) \rangle \quad (1-6)$$

üst üste binme integralleri ve ϵ_i i. orbitalde yeralan elektronların enerjisidir. C_{mi} moleküler orbitalin atom orbitallerinden oluşturulma katsayılarıdır.

Lineer olmayan (1-1) denklemini çözmek için iterasyon metodu kullanılmaktadır. İterasyon işlemi, herbir kademesinde matris elemanlarının hesaplanması ve kendine kararlaştırma, C_{mi} değerlerine dayanarak (1-3) yoğunluk matrisinin oluşturulması ile başlatılır. Bundan sonra (1-2) Fokian matris elemanları hesaplanır. F_{km} matrisi için özdeğerler

$$F_{km}C_{mj} = \epsilon_j S_{km}C_{mj} \quad (1-7)$$

denklemlerinin çözümlerinden bulunur. Bu çözümleri sağlayan C_{mj} 'den yeni yoğunluk matrisi ve Fokianın matris elemanları hesaplanır ve bunların temelinde (1-6) türü denklemler sistemi yeniden çözümlenir. Bu işlemlere gereken hassasiyete ulaşıncaya kadar devam edilir.

Matris elemanlarının hesaplanması (1-1) denkleminin çözümünde aşılması gereken en önemli zorluktur. Sistemi oluşturan atomların sayısı arttıkça (1-4,5,6) türündeki

integrallerin sayısının hızla artmasının ötesinde, çok merkezli integrallerin matematiksel çözümü esash bir zorluk oluşturmaktadır. Rutan³ yaklaşımına göre, herbir moleküler orbital sistemi oluşturan atomlarda merkezleşmiş atom orbitalleri temel fonksiyon olarak

$$\psi_j = \sum_{k=1}^M C_{jk} \varphi_k(\vec{r}) \quad (1-8)$$

şeklinde tayin edilmektedirler. $\varphi_k(\vec{r})$ atom orbitallerinin özelliklerine bağlı olduğu bilinen fonksiyonlardır. Bu fonksiyonlar, merkezi ait olduğu atoma bağlı koordinat sisteminde verilmiş Hidrojene benzer orbitaller, Slater ve Gauss fonksiyonları olabilirler. Çok atomlu moleküllerin hesaplanmasında son iki tür daha çok kullanılmaktadır. Slater orbitalleri

$$\Phi_{n_s, l_s, m_s}^s(r, \theta, \varphi, \xi) = N_{n_s} r^{n_s-1} \exp(-\xi r) Y_{l_s, m_s}(\theta, \varphi) \quad (1-9)$$

ve Gauss orbitalleri

$$\chi_{(A, \alpha, l, m, n)} = N_\alpha (x - X_A)^l (y - Y_A)^m (z - Z_A)^n \exp \left[-\alpha \left| \vec{r} - \vec{R}_A \right|^2 \right] \quad (1-10)$$

şeklinde tayin olunmaktadır. Buradaki N_{n_s} , N_α normalleştirici çarpanlar; ξ Slater, α Gaussiyen eksponansiyel üstü; n_s, l_s, m_s Slater türü kuantum sayıları; n, l, m Gauss türü kuantum sayıları; \vec{r} ise orbitalin merkezleştiği atom çekirdeğinden uzaklık; X_A, Y_A, Z_A orbitalin ait olduğu çekirdeğin koordinatlarıdır.

Değişik atomik orbitallerin Gauss açılımları, kuantum-kimya çalışmalarının artması ile moleküler integrallerin değerlendirilmesi için faydalıdır. Slater- Türü Orbitallerin (STO) aksine Gaussiyen fonksiyonlar üzerine moleküler integrallerin değerlendirme kolaylığı Boys⁷ tarafından rapor edildi. Yüksek hızlı kompüterlerin ortaya çıkmasıyla moleküler integral hesaplamaları Gaussiyen fonksiyonlarının kullanımı ile önemli ilerleme göstermiştir. McWeeny⁸ varyasyon metodunu kullanarak STO'lerin Gaussiyen açılımlarını elde etti. Huzinaga⁹ aynı problemi daha çok detaylı ve çok daha büyük Gauss-Türü Orbital (GTO) temel fonksiyonlarıyla oluşturdu. Aynı çalışmada Huzinaga, ilk sıra atomların Hartree-Fock (HF) yaklaşımı için GTO açılımlarını geliştirdi. Gaussiyen açılımları için en küçük kareler metodu değişik araştırmacılar tarafından kullanılmıştır. Boys ve Shavitt¹⁰ eksponansiyel katsayılarını (ξ, α) ve açılım katsayılarını (d, c) bloklarda ayarlama yardımıyla en küçük kareler metodunu kullandılar. Reeves ve Fletcher¹¹ sonlu ayrılma metodu ile açılım katsayılarının tayin edilmesi, eksponansiyel değerlerin ayarlanması için en küçük kareler metodunu kullandılar.

O-ohata, Taketa ve Huzinaga¹²'da STO'lerin büyük Gaussiyen açılımları için en küçük kareler metodunu kullandılar. Açılım katsayıları lineer en küçük kareler denklemi ile bulundu. Böylece eksponansiyel katsayılar Powell¹³'in sonlu varyasyon metodu ile ayarlandı. Bu makalede ilk sıra B atomundan F atomu boyunca atomlar için Atomik Orbitalerin öz-uyumlu alanı (Self-Consistent Fields of Atomic Orbitals : SCF AO)'lerin Gaussiyen açılımları sunuldu. Burada en küçük kareler metodu kullanılmasına rağmen daha yakın mesafelerde eksponansiyel açılım katsayılarının aynı zamanlı ayarlanması yardımıyla tam matris metodu kullanılmıştır. Her bir atomik orbital için açılımdaki Gaussiyen sayısı ikiden üçe kadar değiştirilmiştir. Böylelikle eksponansiyel faktör SCF AO'lerin uygunluğunun 1s ve 2s, 2s ve 2p ile paylaşılabilceği 3, 4, 5 Gaussiyen seti elde edilmesi ile gösterildi. Hidrojen atomu için 1s STO'lerinin açılımlarını bu makale içerir.

Stewart¹⁴ bu Gaussiyen açılımları yardımıyla x-ışını saçılma faktörlerini hesaplamak için bir metot geliştirmiştir. Ayrıca Stewart^(15,16) en küçük kareler metodunu kullanarak STO'lerin küçük Gaussiyen açılımlarını sundu. Bu açılımlar, açılım uzunluğu 1'den 6'ya kadar olmasına rağmen Huzinaga'nın 10 açılım uzunluğundan daha küçük hata değerlerine sahiptirler. Burada en küçük kareler denklemi tam matris metodu ile çözümlendi. Nispeten küçük açılımlar (3 ve 4 Gaussiyen) doğrudan Slater-türü bir sete dayandırılarak hemen hemen aynı olan moleküler orbitaller verir.

En küçük kareler metodu ile bulunan STO'lerin bazı Gaussiyen açılımları Atomik Orbitalerin Lineer Kombinasyonu (Linear Combination of Atomic Orbitals: LCAO)-SCF yaklaşımlarında^(17,18) ab initio¹ çalışmalarında minimum temel set olarak kullanılmıştır.

Aynı yıllarda GTO'ler üzerine bazı ilk sıra atomlar için Clementi¹⁹ STO SCF AO'lerin açılımlarını en küçük kareler metodunu kullanarak elde etmişlerdir. Açılım uzunluğu her bir atomik orbital için 2'den 5 Gaussiyene kadar değişir. Ek olarak, eksponansiyel parametrelerin sınırlılığı ile Gaussiyen setler 1s ve 2s, 2s ve 2p orbital açılımlarının paylaşılabilceğini rapor edildi¹⁹. Bütün hâller için, en küçük kareler işleminde açılım katsayıları ve eksponansiyel parametreler aynı anda değiştirilir. Bu açılımlar x-ışını saçılma faktörlerini hesaplamak için faydalıdır ve kuantum kimya çalışmalarında kullanılabilir.

Deneme incelemeleri için Huzinaga⁹ SCF orbitalerin 10 GTO açılımlarını kullandığında bulduğu sonuç, α parametreleri %5'lik hassasiyet değerine sahipse tam matris

¹Hesaplamalarda deneysel ve yarı deneysel verileri içermeyen sırf teorik metottur.

en küçük kareler işlemleri dört ve beş devirde bu değere yaklaşır. Mutlak değerdeki ilk sapmalar 5×10^{-10} 'dan daha küçüktür. SCF orbitallerinin küresel GTO açılımlarının

$$\chi_{1s,2s} = \sqrt{8\sqrt{\frac{2}{\pi}}} \left[\sum_j d_j \chi_j^{3/4} \exp(-\alpha_j r^2) \right] Y_{0,0}(\theta, \varphi) \quad (1-11)$$

$$\chi_{2p} = \sqrt{\frac{32}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}}} r \left[\sum_j d_j \chi_j^{5/4} \exp(-\alpha_j r^2) \right] Y_{1,m}(\theta, \varphi) \quad (1-12)$$

şeklinde olduğu kesin olarak gösterilir.

Budziński et al.²⁰, STO'ler üzerine korelasyon faktörlerini içeren iki-merkezli iki- ve üç-elektron integrallerinin değerlendirilmesini sundu; kinetik ve potansiyel enerji integralleri ve onların nümerik sonuçlarını verdi. Böyle integrallerin değerlendirilmesi atomik orbitaller için STO temel fonksiyonların⁽²¹⁻²³⁾, ve moleküler sistemler için GTO temel fonksiyonların kullanılması^(24,25) ile tamamen çözümlendi.

Malow et al.²⁶ STO fonksiyonlarla çok merkezli iki-elektron integrallerinin hesaplanması ile Σ -ayırtma metodunun uygulanabilirliğini rapor etti. Bu yaklaşım STO fonksiyonlar üzerine iki-merkezli açılımlarla iki-merkezli atomik yoğunlukların skaler bileşenlerinin yaklaşımına dayanır. Açılım katsayılarını tayin etmek için en küçük kareler metodu kullanılmıştır.

Son zamanlarda Relativistik HF çözümlerine dayanarak ağır atomlar için hassas hesaplamalar yapılmaya çalışılmıştır. Bu sahada Ottschofski et al.²⁷ doğrudan pertürbasyon teorisi yardımıyla relativistik HF denklemini nadir gazların temel hâlleri için uyguladılar. Onlar He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn nadir gazların temel hâlleri için atomik hesaplamalar üzerine relativistik çalışmalar yapmışlardır. Böca²⁸ STO'lerle relativistik temel setleri kullanarak açık kabuklarda olduğu kadar kapalı molekül kabukları için de uygulanabilir bir metot sunmuştur. Bu metotla ağır atomları da içine alan moleküllerle (AuH, CuH, PtH, SbH₃ vs.) relativistik ve quasirelativistik durumlarda iyonizasyon potansiyelleri hesaplanmıştır.

2 STO ve GTO TEMEL FONKSİYONLARI YARDIMIYLA BİR-ELEKTRONLU İNTEGRALLERİN ANALİZİ

2.1 STO ve GTO Temel Fonksiyonlarının Özellikleri

STO'lerin²⁹, moleküllerin³⁰ irdelenmesi için son derece verimli bir temel oluşturduğu eskiden beri bilinmektedir. Özellikle STO'ler hem çekirdek yakınında ve hem de onlardan uzakta, moleküler orbitallerin iyi ifade edilmesine müsaade eder.

STO'ler

$$\phi_{n_s l_s m_s}(r, \theta, \varphi) = N_{n_s} r^{n_s-1} \exp(-\xi r) Y_{l_s, m_s}(\theta, \varphi) \quad (2-1)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada N_{n_s} normalleştirici çarpan olup, (2-1)'de verilen $\phi_{n_s l_s m_s}(r, \theta, \varphi)$ denkleminin normalize edilmesi sonucu $N_{n_s} = \frac{(2\xi)^{n_s-\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n_s)!}}$ şeklinde bulunmaktadır.

STO'ler atom orbitaline daha yakın özelliğe sahiptirler. Orbitali karakterize eden ξ parametresi teorik ve ampirik değerlendirmeler sonucu bulunabilmektedirler^(1,4-6). Atomların ve az atomlu moleküllerin hesaplanmasında iyi sonuçlar verse bile çok atomlu sistemlere uygulamada çok merkezli integrallerin hesaplama zorlukları nedeniyle daha çok GTO temel fonksiyonları kullanılmaktadır. Bunun sebebi, herhangi A ve B merkezlerine bağlı iki GTO temel fonksiyonlarının çarpımı, merkezleri birleştiren doğrultudaki herhangi bir P noktasına merkezleşmiş yeni bir GTO fonksiyonu vermesidir.

Şimdiye kadar amaçlanan metotlar, uygulanması zahmetli ve daima kesin olmayan sonuçlar verdiği için dolaylı olarak, bu integrallerin değerlendirilmesinde⁽³¹⁻³⁷⁾ sırf nümerik hesaplama işlemlerinde Gauss veya Gauss-Laguerre formülü^(38,39) üzerine çok geliştirilmiş metotlar kullanılsa bile yine oldukça uzun hesaplama zamanına ihtiyaç duyulur. Uzun hesaplama zamanı özellikle bir kaç yıl öncesine kadar kullanımda olan makinalarla çok yüksek fiyat ödenilmiştir; bu muhtemelen bütün bir-, iki-elektronlu

çok merkezli integralleri analitik ve oldukça kolay değerlendirmek için Žirkovič ve Maksic⁴⁰ tarafından ve McWeeny ve Boys^(7,8) tarafından amaçlanan GTO orbital temel fonksiyonları lehindeki bu gelişmeler STO'lerin daha fazla kullanımdan düşmesine neden olmuştur.

A merkezli, normalize edilmiş, primitif kartezyen Gaussiyen fonksiyonu

$$\chi_{(A,\alpha,l,m,n)} = N_\alpha (x - X_A)^l (y - Y_A)^m (z - Z_A)^n \exp(-\alpha(\vec{r} - \vec{R})^2) \quad (2-2)$$

olarak tarif edilir. Koordinat merkezi olarak A noktası gözönüne alınırsa

$$\left. \begin{aligned} x - X_A &= x_A \\ y - Y_A &= y_A \\ z - Z_A &= z_A \end{aligned} \right\} \quad (2-3)$$

değişkenlerine geçilerek

$$\chi_{(A,\alpha,l,m,n)} = N_\alpha x_A^l y_A^m z_A^n \exp(-\alpha(x_A^2 + y_A^2 + z_A^2)) \quad (2-4)$$

yazılabilir. Burada N_α normallaştırıcı çarpan olup (2-4) fonksiyonu normalize ederek bulunabilir. Yani,

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} N_\alpha^2 x_A^{2l} y_A^{2m} z_A^{2n} \exp(-2\alpha(x_A^2 + y_A^2 + z_A^2)) dx_A dy_A dz_A = 1 \quad (2-5)$$

yazıp bu integrali değişkenlerine ayırırsak

$$N_\alpha^2 \int_{-\infty}^{\infty} x_A^{2l} \exp(-2\alpha(x_A^2)) dx_A \int_{-\infty}^{\infty} y_A^{2m} \exp(-2\alpha(y_A^2)) dy_A \int_{-\infty}^{\infty} z_A^{2n} \exp(-2\alpha(z_A^2)) dz_A = 1 \quad (2-6)$$

olur. Herbir değişkene bağlı fonksiyon çift olmaktadır². Bu nedenle

$$8N_\alpha^2 \int_0^{\infty} x_A^{2l} \exp(-2\alpha(x_A^2)) dx_A \int_0^{\infty} y_A^{2m} \exp(-2\alpha(y_A^2)) dy_A \int_0^{\infty} z_A^{2n} \exp(-2\alpha(z_A^2)) dz_A = 1$$

²a) Eğer $f(x)$ fonksiyonu $(-P,P)$ aralığında integrallenen ise ve $f(-x)=f(x)$ şartını (çift fonksiyon) sağlamakta ise

$$\int_{-P}^P f(x) dx = 2 \int_0^P f(x) dx$$

olur

b) Eğer $f(-x)=-f(x)$ şartını (tek fonksiyon) sağlıyorsa

$$\int_{-P}^P f(x) dx = 0$$

olmaktadır.

yazabiliriz. Öteki yandan

$$\int_0^{\infty} x^{2n} \exp(-ax^2) dx = \frac{1.3.5.7\dots}{2^{n+1}a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}} = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

analitik çözümüne sahibiz. Buna göre

$$8N_{\alpha} \frac{(2l-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!}{2^{l+1}(2\alpha)^l 2^{m+1}(2\alpha)^m 2^{n+1}(2\alpha)^n} \left(\frac{\pi}{2\alpha}\right)^{3/2} = 1$$

bağıntısından normalleştirici çarpan için

$$N_{\alpha} = \sqrt{\frac{2^{2(l+m+n)} \alpha^{l+m+n}}{(2l-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!} \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/2}} \quad (2-7)$$

buluruz.

Eğer bir kaç STO'ler temel fonksiyonu kullanılarak elde edilen sonuçlarla aynı hassasiyete sahip sonuçlar elde etmek istenirse, bir çok GTO'ler temel fonksiyonun kullanılmasına ihtiyaç duyulur. Moleküler hesaplama alanında şimdiye kadar çalışan araştırmacıların çoğu GTO'lerin daha elverişli masraf/kâr oranına sahip olduğuna karar verilmiş ve temel setlerin bu çeşidi için seçim yapılmıştır. GTO'lere göre bazı STO gösterimlerin bir standart gibi kabul edildiği STO-NG-türü ve benzeri hesaplamalar ile karşılaşırız: Daha büyük N Gaussiyen açılımı demek daha iyi integral değeri elde etmek demektir.

Kişisel kompüterlerde dahil şimdiye kadar geliştirilen kompüterlerin yıllar öncesine kadar böyle çok yüksek hızlarda çalışacağını önceden görmek güçtü; bu durum çok sayıdaki dataların idaresi ve moleküler hesaplamalar için engel teşkil ediyordu. Özellikle iki-elektronlu sistemlerle ilgili çok fazla integrallerin olması ve bunun sonucu olarak çok fazla zaman almasından dolayı STO'ler temel setlerinin çok daha arzu edilir olduğu muhakkaktır.

Sonunda Slater ve Gaussiyen temel setlerinin avantajlarını birleştirme gayesiyle bir kaç metot sunulmuştur⁴¹. Bazı araştırmacılar⁽⁴²⁻⁴⁶⁾ karışık Slater-Gauss setinin kullanımını amaçladı: GTO'ler valens ve ilk gerçek orbital için mükemmel bir temsil verirken, STO'ler iç moleküler orbital için iyi bir temel settir. Belli ki, karıştırılmış çok sayıda mono-ve iki-elektron integrallerine ihtiyaç vardır.

Amaçlanan bir başka yol STO'ler yerine N GTO'ler lineer kombinasyonunu kullanmaktır⁽⁴¹⁻⁵³⁾. İki, üç ve daha fazla GTO'lerin kombinasyonu olan iki-elektron integrallerinin ziyadesiyle iyi yaklaştığı da rapor edilmiştir⁴¹.

2.2 Bir-Elektronlu İntegrallerin Sınıflandırılması¹

HFR denklemlerine giren integrallerin sınıflandırılması için onların ifadesini daha açık yazalım:

$$\Phi_i(\vec{r}) \Rightarrow \Phi_i(\vec{a}) \quad (2-8)$$

a indisi, i. orbitalin a numaralı çekirdekte merkezleştiğini gösterir. Önce üst üste binme integrali S_{km} 'ye bakalım (bu integral her zaman bir-elektronludur):

$$\begin{aligned} 1) S_{km} &= \int \Phi_k(\vec{r}_a) \Phi_m(\vec{r}_a) dv && \text{(bir-merkezli)} \\ 2) S_{km} &= \int \Phi_k(\vec{r}_a) \Phi_m(\vec{r}_b) dv && \text{(iki-merkezli)} \end{aligned} \quad (2-9)$$

Buradan görüldüğü gibi bir-elektronlu terimler iki türdür.

$$\langle k | h | m \rangle = T_{km} + U_{km} \quad (2-10)$$

Elektronların kinetik enerji operatörleri hiç bir-merkeze bağlı olmadığından matris elemanları ya bir, ya iki-merkezli olacaklardır:

$$\begin{aligned} 1) T_{km} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int \Phi_k(\vec{r}_a) \nabla^2 \Phi_m(\vec{r}_a) dv && \text{(bir-merkezli)} \\ 2) T_{km} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int \Phi_k(\vec{r}_a) \nabla^2 \Phi_m(\vec{r}_b) dv && \text{(iki-merkezli)} \end{aligned} \quad (2-11)$$

Elektronların çekirdekle karşılıklı etkileşme operatörü olan $1/r_a$, belirli bir çekirdeğe nazaran belirtilir. Bu sebepten, nükleer çekim integralleri bir, iki- ve üç-merkezli olabilir:

$$\begin{aligned} 1) U_{km} &= Z_a e^2 \int \Phi_k(\vec{r}_a) \frac{1}{r_a} \Phi_m(\vec{r}_a) dv && \text{(bir-merkezli)} \\ 2) U_{km} &= Z_b e^2 \int \Phi_k(\vec{r}_a) \frac{1}{r_b} \Phi_m(\vec{r}_a) dv && \text{(iki-merkezli)} \\ 3) U_{km} &= Z_a e^2 \int \Phi_k(\vec{r}_a) \frac{1}{r_b} \Phi_m(\vec{r}_c) dv && \text{(üç-merkezli)} \end{aligned} \quad (2-12)$$

2.3 STO'ler Yardımıyla Bir-Elektronlu, Bir-Merkezli İntegrallerin Analizi

2.3.1 Üst Üste Binme İntegrali

Üst üste binme integrali, STO temel fonksiyonlarının kullanılması ile

$$\begin{aligned}
 S &= \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \phi_{n_{s_1} l_{s_1} m_{s_1}}(r, \theta, \varphi, \xi_1) \phi_{n_{s_2} l_{s_2} m_{s_2}}^*(r, \theta, \varphi, \xi_2) dv \\
 &= N_{n_{s_1}}(\xi_1) N_{n_{s_2}}(\xi_2) \int_0^{\infty} r^{n_{s_1} + n_{s_2}} \exp(-(\xi_1 + \xi_2)r) dv \\
 &\quad \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_{l_{s_1} m_{s_1}}(\theta, \varphi) Y_{l_{s_2} m_{s_2}}^*(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \\
 &= N_{n_{s_1}}(\xi_1) N_{n_{s_2}}(\xi_2) (n_{s_1} + n_{s_2})! (\xi_1 + \xi_2)^{-(n_{s_1} + n_{s_2} + 1)} \delta_{l_{s_1} l_{s_2}} \delta_{m_{s_1} m_{s_2}} \quad (2-13)
 \end{aligned}$$

şeklinde analitik olarak bulunur. Burada $\phi_{n_s l_s m_s}(r, \theta, \varphi, \xi)$ STO temel fonksiyonu olup

$$\phi_{n_s l_s m_s}(r, \theta, \varphi, \xi) = N_{n_s} r^{n_s - 1} \exp(-\xi r) Y_{l_s m_s}(\theta, \varphi) \quad (2-14)$$

şeklinindedir. n_s, l_s, m_s STO kuantum sayıları, ξ ise orbitali karakterize eden eksponansiyel üstüdür. $Y_{l, m}$ küresel harmonikler³ olup analitik ifadesi,

$$Y_{l_s m_s}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l_s + 1)(l_s - |m_s|)!}{4\pi(l_s + |m_s|)!}} P_{l_s}^{|m_s|}(\cos \theta) \exp(-im_s \varphi) \quad (2-15)$$

şeklinde belirlidir. $P_{l_s}^{|m_s|}(\cos \theta)$ fonksiyonu ise $\zeta = \cos \theta$ olmak üzere

$$P_{l_s}^{|m_s|}(\zeta) = (1 - \zeta^2)^{m_s/2} \frac{d^{m_s} P_{l_s}(\zeta)}{d\zeta^{m_s}} \quad (2-15a)$$

ifadeleri ile belirlidir. Burada $P_{l_s}(\zeta)$ ise

$$P_{l_s}(\zeta) = \frac{1}{2^{l_s} l_s!} \frac{d^{l_s}}{d\zeta^{l_s}} (\zeta^2 - 1)^{l_s} \quad (2-15b)$$

³ $Y_{l, m}$ 'ler sabit yarıçaplı bir küre üzerinde θ ve ϕ ile harmonik (periyodik) olarak değişirler. Bu sebepten bunlar küresel harmonikler adını alır.

ile verilir. Denklem (2-15b) Rodrigues formülü olarak bilinir ve Legendre polinomlarını üretir. Bu ifadelerde $P_{l_s}(\zeta)$ Legendre polinomu $P_{l_s}^{|m_s|}(\zeta)$ ise birleşik (asosiye) Legendre polinomudur. N_{n_s} normalleştirici çarpan ise

$$N_{n_s} = \frac{(2\xi)^{n_s - \frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n_s)!}} \quad (2-16)$$

ile belirlidir. $\delta_{l_{s_1}, l_{s_2}}$ kroniker-delta fonksiyonu olup

$$\delta_{l_{s_1}, l_{s_2}} = \begin{cases} 1 & \text{ise } l_{s_1} = l_{s_2} \\ 0 & \text{ise } l_{s_1} \neq l_{s_2} \end{cases} \quad (2-17)$$

ile ifade olunur.

2.3.2 Nükleer Çekim İntegrali

Nükleer çekim integrali

$$\begin{aligned} U &= -Z \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \phi_{n_{s_1} l_{s_1} m_{s_1}}(r, \theta, \varphi, \xi_1) \frac{1}{r} \phi_{n_{s_2} l_{s_2} m_{s_2}}^*(r, \theta, \varphi, \xi_2) dv \\ &= -ZN_{n_{s_1}}(\xi_1) N_{n_{s_2}}(\xi_2) \delta_{l_{s_1} l_{s_2}} \delta_{m_{s_1} m_{s_2}} \int_0^\infty r^{n_{s_1} + n_{s_2} - 1} \exp(-(\xi_1 + \xi_2)r) dv \end{aligned}$$

dir. İntegralin çözümü ile

$$U = -ZN_{n_{s_1}}(\xi_1) N_{n_{s_2}}(\xi_2) (n_{s_1} + n_{s_2} - 1)! (\xi_1 + \xi_2)^{-(n_{s_1} + n_{s_2})} \delta_{l_{s_1} l_{s_2}} \delta_{m_{s_1} m_{s_2}} \quad (2-18)$$

şeklinde analitik olarak bulunur. Burada Z gözönüne alınan çekirdeğin yüküdür⁴.

2.3.3 Kinetik Enerji İntegrali

STO'lerin kullanılması ile kinetik enerji integrali

$$K = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \phi_{n_{s_1} l_{s_1} m_{s_1}}(r, \theta, \varphi, \xi_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \phi_{n_{s_2} l_{s_2} m_{s_2}}^*(r, \theta, \varphi, \xi_2) dv$$

⁴Bu çalışmada atomik birimler kullanıldığı için $e = 1$ alınmıştır.

şeklinde elde edilir. Burada ∇^2 operatörünü küresel koordinatlarda ifadesi

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

şeklinde olup, radyal kısım için

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R_{n_{s_2}}^* (r, \xi) &= \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) r^{n_s-1} \exp(-\xi r) \\ &= \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \left((n_s - 1) r^{n_s-2} - \xi r^{n_s-1} \right) \exp(-\xi r) \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial r} \left[(n_s - 1) r^{n_s} \exp(-\xi r) - \xi r^{n_s+1} \exp(-\xi r) \right] \\ &= n_s (n_s - 1) r^{n_s-1} \exp(-\xi r) - \xi (n_s - 1) r^{n_s} \exp(-\xi r) \\ &\quad - \xi (n_s + 1) r^{n_s} \exp(-\xi r) + \xi^2 r^{n_s+1} \exp(-\xi r) \\ &= \xi^2 r^{n_s+1} \exp(-\xi r) - 2\xi n_s r^{n_s} \exp(-\xi r) + n_s (n_s - 1) r^{n_s-1} \exp(-\xi r) \end{aligned}$$

dir. Diğer yandan, açısal kısım

$$= \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) Y_{l_s, m_s}^* (\theta, \varphi) = -l_s (l_s + 1) Y_{l_s, m_s}^* (\theta, \varphi) \quad (2 - 19)$$

olduğundan sonuç olarak

$$\begin{aligned} K &= -\frac{1}{2} N_{n_{s_1}} (\xi_1) N_{n_{s_2}} (\xi_2) \iiint_{-\infty}^{\infty} r^{n_{s_1}-1} \exp(-\xi_1 r) Y_{l_{s_1}, m_{s_1}} \\ &\quad \left(\xi_2^2 r^{n_{s_2}+1} \exp(-\xi_2 r) - 2\xi_2 n_{s_2} r^{n_{s_2}} \exp(-\xi_2 r) + n_{s_2} (n_{s_2} - 1) \right. \\ &\quad \left. r^{n_{s_2}-1} \exp(-\xi_2 r) - l_{s_2} (l_{s_2} - 1) r^{n_{s_2}-1} \exp(-\xi_2 r) \right) \\ &\quad Y_{l_{s_2}, m_{s_2}} \sin \theta d\theta d\varphi dr = \delta_{l_{s_1} l_{s_2}} \delta_{m_{s_1} m_{s_2}} N_{n_{s_1}} (\xi_1) N_{n_{s_2}} (\xi_2) \\ &\quad \left(-\frac{1}{2} \xi_2^2 \int_0^{\infty} r^{n_{s_1}+n_{s_2}} \exp(-(\xi_1 + \xi_2) r) dr + \xi_2 n_{s_2} \int_0^{\infty} r^{n_{s_1}+n_{s_2}-1} \right. \\ &\quad \left. \exp(-(\xi_1 + \xi_2) r) dr - \frac{n_{s_2} (n_{s_2} - 1)}{2} \int_0^{\infty} r^{n_{s_1}+n_{s_2}-2} \exp(-(\xi_1 + \xi_2) r) dr + \right. \\ &\quad \left. \frac{l_{s_2} (l_{s_2} - 1)}{2} \int_0^{\infty} r^{n_{s_1}+n_{s_2}-2} \exp(-(\xi_1 + \xi_2) r) dr \right) \end{aligned}$$

bulunur. Demek ki,

$$\begin{aligned} K &= \delta_{l_{s_1} l_{s_2}} \delta_{m_{s_1} m_{s_2}} N_{n_{s_1}} (\xi_1) N_{n_{s_2}} (\xi_2) \left(-\frac{1}{2} \xi_2^2 I_{(n_{s_1}+n_{s_2}, \xi_1+\xi_2)} + \right. \\ &\quad \left. \xi_2 n_{s_2} I_{(n_{s_1}+n_{s_2}-1, \xi_1+\xi_2)} - \left(\frac{n_{s_2} (n_{s_2} - 1)}{2} - \frac{l_{s_2} (l_{s_2} - 1)}{2} \right) I_{(n_{s_1}+n_{s_2}-2, \xi_1+\xi_2)} \right) \end{aligned} \quad (2 - 20)$$

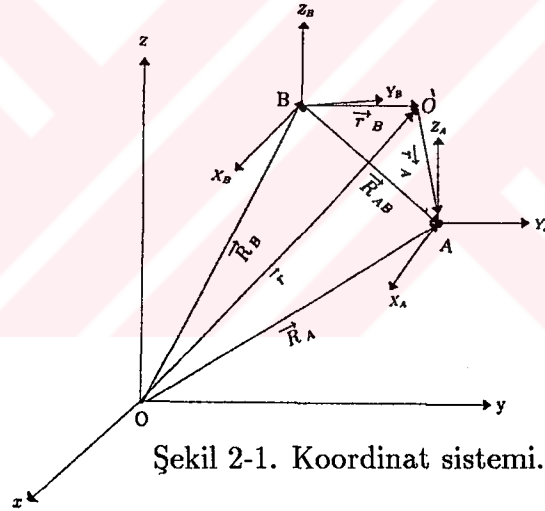
hâlini alır. Burada $I_{(n_{s_1}+n_{s_2}-1, \xi_1+\xi_2)} = \int_0^{\infty} r^{n_{s_1}+n_{s_2}-1} \exp(-(\xi_1 + \xi_2)r) dr$ dir.

STO'ler için bir-elektronlu ve bir-merkezli integrallerinden üst üste binme, nükleer çekim ve kinetik enerji integrallerinin bilgisayar çözümleri ve burda yer alan $\int_0^{\infty} r^k \exp(-\xi r) dr$ türü integrallerin analitik çözümleri 3. Bölümde detaylı olarak açıklanacaktır.

2.4 GTO'ler Yardımıyla Bir-Elektronlu İntegraller

2.4.1 İki Farklı Noktada Merkezleşmiş Gauss Fonksiyonunun Bir Noktaya Getirilmesi

Merkeze bağlı koordinat sistemleri saf sistemlerdir ve eksenleri birbirine paraleldir.



Şekil 2-1. Koordinat sistemi.

Eğer elektronun üst üste binmesi iki farklı A ve B noktasında merkezleşmiş Gauss fonksiyonlarına göre hesaplanırsa, onu yeni O merkezinde merkezleşmiş Gauss fonksiyonlarının yardımıyla ifade etmek mümkündür: Şekil 2-1'den görüldüğü gibi, \vec{r}_A , A; \vec{r}_B , B ve \vec{r} yeni seçilmiş merkeze göre elektronun yervektörleridir. İki-merkezli üst üste binme

$$\begin{aligned}
 S_{(A,B)} &= \chi(A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1) \chi(B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2) = N_{\alpha_1} N_{\alpha_2} \\
 &(x - X_A)^{l_1} (x - X_B)^{l_2} (y - Y_A)^{m_1} (y - Y_B)^{m_2} (z - Z_A)^{n_1} (z - Z_B)^{n_2} \\
 &\cdot \exp(-\alpha_1 [(x - X_A)^2 + (y - Y_A)^2 + (z - Z_A)^2]) \\
 &\cdot \exp(-\alpha_2 [(x - X_B)^2 + (y - Y_B)^2 + (z - Z_B)^2])
 \end{aligned} \tag{2-21}$$

durumda $(\vec{r}_A + \vec{r}_B)$ terimini yeni koordinatlarda ifade edebilirsek problemi çözmüş oluruz:

$$\begin{aligned}
(\vec{r}_A + \vec{r}_B)^2 &= (\vec{r} - \vec{R}_B)^2 + (\vec{r} - \vec{R}_A)^2 = \vec{r}^2 - 2\vec{R}_B\vec{r} + \vec{R}_B^2 + \vec{r}^2 \\
- 2\vec{R}_A\vec{r} + \vec{R}_A^2 &= 2r^2 - 2X_Bx - 2Y_By - 2Z_Bz - 2X_Ax - 2Y_Ay - 2Z_Az \\
&+ X_A^2 + Y_A^2 + Z_A^2 + X_B^2 + Y_B^2 + Z_B^2 = 2(x^2 - x(X_A + X_B) + \\
&\frac{X_A^2 + 2X_AX_B + X_B^2}{4}) + 2(y^2 - y(Y_A + Y_B) + \frac{Y_A^2 + 2Y_AY_B + Y_B^2}{4}) + \\
&2(z^2 - z(Z_A + Z_B) + \frac{Z_A^2 + 2Z_AZ_B + Z_B^2}{4}) + \frac{X_A^2}{2} + \frac{Y_A^2}{2} + \\
&\frac{Z_A^2}{2} + \frac{X_B^2}{2} + \frac{Y_B^2}{2} + \frac{Z_B^2}{2} - X_AX_B - Y_AY_B - Z_AZ_B \\
&= 2(x - \frac{X_A + X_B}{2})^2 + 2(y - \frac{Y_A + Y_B}{2})^2 + 2(z - \frac{Z_A + Z_B}{2})^2 \\
&+ \frac{1}{2}(X_A^2 + Y_A^2 + Z_A^2 + X_B^2 + Y_B^2 + Z_B^2 - X_AX_B - Y_AY_B - Z_AZ_B)
\end{aligned} \tag{2-21a}$$

Skaler çarpımın tanımına dayanarak

$$X_AX_B + Y_AY_B + Z_AZ_B = \vec{R}_A\vec{R}_B \tag{2-22}$$

ve

$$\vec{R}_{AB} = \vec{R}_A + \vec{R}_B - 2\vec{R}_A\vec{R}_B \tag{2-23}$$

olduğundan (2-21a) bağıntısı

$$(\vec{r}_A + \vec{r}_B)^2 = \frac{\vec{R}_{AB}^2}{2} + 2(x - \frac{X_A + X_B}{2})^2 + 2(y - \frac{Y_A + Y_B}{2})^2 + 2(z - \frac{Z_A + Z_B}{2})^2 \tag{2-24}$$

şeklinde elde edilmiş olur. $\alpha_1 = \alpha_2$ olduğu durumda ise

$$\begin{aligned}
(\alpha_1 \vec{r}_A + \alpha_2 \vec{r}_B)^2 &= \alpha_1(\vec{r} - \vec{R}_A) + \alpha_2(\vec{r} - \vec{R}_B) = \vec{r}^2 (\alpha_1 + \alpha_2) \\
&- 2\alpha_1 \vec{R}_A\vec{r} + \alpha_1 \vec{R}_A^2 - 2\alpha_2 \vec{R}_B\vec{r} + \alpha_2 \vec{R}_B^2 \\
&= r^2(\alpha_1 + \alpha_2) - 2\alpha_1 X_A x - 2\alpha_1 Y_A y - 2\alpha_1 Z_A z + \alpha_1 X_A^2 + \alpha_1 Y_A^2 + \alpha_1 Z_A^2 \\
&- 2\alpha_2 X_B x - 2\alpha_2 Y_B y - 2\alpha_2 Z_B z + \alpha_2 X_B^2 + \alpha_2 Y_B^2 + \alpha_2 Z_B^2 \\
&= r^2(\alpha_1 + \alpha_2) - 2x(\alpha_1 X_A + \alpha_2 X_B) - 2y(\alpha_1 Y_A + \alpha_2 Y_B) - 2z(\alpha_1 Z_A + \alpha_2 Z_B) \\
&+ (\alpha_1 X_A^2 + \alpha_1 Y_A^2 + \alpha_1 Z_A^2 + \alpha_2 X_B^2 + \alpha_2 Y_B^2 + \alpha_2 Z_B^2) \\
&= (\alpha_1 + \alpha_2)(x^2 + y^2 + z^2 - 2x \frac{\alpha_1 X_A + \alpha_2 X_B}{\alpha_1 + \alpha_2} - 2y \frac{\alpha_1 Y_A + \alpha_2 Y_B}{\alpha_1 + \alpha_2} - 2z \frac{\alpha_1 Z_A + \alpha_2 Z_B}{\alpha_1 + \alpha_2} \\
&+ \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2} X_A^2 + \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2} Y_A^2 + \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} Z_A^2 + \frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} X_B^2 + \frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} Y_B^2 + \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} Z_B^2)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= (\alpha_1 + \alpha_2) \left((x^2 - 2x \frac{\alpha_1 X_A + \alpha_2 X_B}{\alpha_1 + \alpha_2} + \frac{\alpha_1^2 X_A^2 + 2\alpha_1 \alpha_2 X_A X_B + \alpha_2^2 X_B^2}{(\alpha_1 + \alpha_2)^2}) + \right. \\
&(y^2 - 2y \frac{\alpha_1 Y_A + \alpha_2 Y_B}{\alpha_1 + \alpha_2} + \frac{\alpha_1^2 Y_A^2 + 2\alpha_1 \alpha_2 Y_A Y_B + \alpha_2^2 Y_B^2}{(\alpha_1 + \alpha_2)^2}) + (z^2 - 2z \frac{\alpha_1 Z_A + \alpha_2 Z_B}{\alpha_1 + \alpha_2} + \\
&\frac{\alpha_1^2 Z_A^2 + 2\alpha_1 \alpha_2 Z_A Z_B + \alpha_2^2 Z_B^2}{(\alpha_1 + \alpha_2)^2}) - \frac{(\alpha_1 X_A + \alpha_2 X_B)^2}{(\alpha_1 + \alpha_2)^2} - \frac{(\alpha_1 Y_A + \alpha_2 Y_B)^2}{(\alpha_1 + \alpha_2)^2} - \\
&\frac{(\alpha_1 Z_A + \alpha_2 Z_B)^2}{(\alpha_1 + \alpha_2)^2} + \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2} X_A^2 + \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2} Y_A^2 + \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2} Z_A^2 + \\
&\frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} X_B^2 + \frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} Y_B^2 + \frac{\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} Z_B^2) \\
&= (\alpha_1 + \alpha_2) \left((x - \frac{\alpha_1 X_A + \alpha_2 X_B}{\alpha_1 + \alpha_2})^2 + (y - \frac{\alpha_1 Y_A + \alpha_2 Y_B}{\alpha_1 + \alpha_2})^2 + (z - \frac{\alpha_1 Z_A + \alpha_2 Z_B}{\alpha_1 + \alpha_2})^2 + \right. \\
&\frac{1}{(\alpha_1 + \alpha_2)^2} (\alpha_1^2 Y_A^2 + \alpha_1 \alpha_2 Y_B^2 + \alpha_1^2 X_A^2 + \alpha_1 \alpha_2 X_B^2 + \alpha_1^2 Z_A^2 + \alpha_1 \alpha_2 Z_B^2 + \\
&\alpha_2^2 Y_B^2 + \alpha_1 \alpha_2 Y_B^2 + \alpha_2^2 X_B^2 + \alpha_1 \alpha_2 X_B^2 + \alpha_2^2 Z_B^2 + \alpha_1 \alpha_2 Z_B^2 - \\
&\alpha_1^2 X_A^2 - 2\alpha_1 \alpha_2 X_A X_B - \alpha_2^2 X_B^2 - \alpha_1^2 Y_A^2 - 2\alpha_1 \alpha_2 Y_A Y_B \\
&\left. - \alpha_2^2 Y_B^2 - \alpha_1^2 Z_A^2 - 2\alpha_1 \alpha_2 Z_A Z_B - \alpha_2^2 Z_B^2) \right) \\
&= (\alpha_1 + \alpha_2) \left((x - \frac{\alpha_1 X_A + \alpha_2 X_B}{\alpha_1 + \alpha_2})^2 + (y - \frac{\alpha_1 Y_A + \alpha_2 Y_B}{\alpha_1 + \alpha_2})^2 + (z - \frac{\alpha_1 Z_A + \alpha_2 Z_B}{\alpha_1 + \alpha_2})^2 \right. \\
&\left. + \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(\alpha_1 + \alpha_2)^2} (X_A^2 + Y_A^2 + Z_A^2 + X_B^2 + Y_B^2 + Z_B^2 - 2X_A X_B - 2Y_A Y_B - 2Z_A Z_B) \right) \tag{2-25}
\end{aligned}$$

olur. Böylece

$$\begin{aligned}
(\alpha_1 \vec{r}_A^2 + \alpha_2 \vec{r}_B^2) &= (\alpha_1 + \alpha_2) \left((x - \frac{\alpha_1 X_A + \alpha_2 X_B}{\alpha_1 + \alpha_2})^2 + \right. \\
(y - \frac{\alpha_1 Y_A + \alpha_2 Y_B}{\alpha_1 + \alpha_2})^2 &+ (z - \frac{\alpha_1 Z_A + \alpha_2 Z_B}{\alpha_1 + \alpha_2})^2 + \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(\alpha_1 + \alpha_2)^2} R_{AB}^2 \tag{2-26}
\end{aligned}$$

sonucu elde edilmiş olur. (2-26) denklemini (2-21) denkleminde yerine yazarsak ve

$$\left. \begin{aligned}
X_D &= \frac{\alpha_1 X_A + \alpha_2 X_B}{\alpha_1 + \alpha_2} \\
Y_D &= \frac{\alpha_1 Y_A + \alpha_2 Y_B}{\alpha_1 + \alpha_2} \\
Z_D &= \frac{\alpha_1 Z_A + \alpha_2 Z_B}{\alpha_1 + \alpha_2} \\
\alpha_d &= \alpha_1 + \alpha_2
\end{aligned} \right\} \tag{2-27}$$

gösterimlerini kabul edersek A ve B noktasında merkezleşmiş Gauss fonksiyonundan oluşmuş yoğunluk için

$$\begin{aligned}
S_{(A,B)} &= N_{\alpha_1} N_{\alpha_2} (x - X_A)^{\alpha_1} (x - X_B)^{\alpha_2} (y - Y_A)^{\alpha_1} (y - Y_B)^{\alpha_2} (z - Z_A)^{\alpha_1} \\
&(z - Z_B)^{\alpha_2} \exp(-\alpha_d (\vec{r} - \vec{R}_D)^2) \exp(-\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} R_{AB}^2) \tag{2-28}
\end{aligned}$$

buluruz. $(X_A, X_B, Y_A, Y_B, Z_A, Z_B)$, O-koordinat başlangıcına göre verilince $S_{(A,B)}$ 'yi X_A ve X_B 'ye göre bir değerli olarak tayin etmiş oluruz

2.4.2 İki-Merkezli Üst Üste Binme İntegrali

GTO'ler yardımıyla iki-merkezli üst üste binme integrali

$$O = \langle \chi(A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1) \chi(B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2) \rangle = \iiint_{-\infty}^{\infty} N_{\alpha_1} (x - X_A)^{l_1} (y - Y_A)^{m_1} (z - Z_A)^{n_1} \exp(-\alpha_1 (\vec{r} - \vec{R}_A)^2) N_{\alpha_2} (x - X_B)^{l_2} (y - Y_B)^{m_2} (z - Z_B)^{n_2} \exp(-\alpha_2 (\vec{r} - \vec{R}_B)^2) dx dy dz \quad (2-29)$$

şeklinde verilmektedir. (2-28) denklemini gözönüne alırsak

$$O = N_{\alpha_1} N_{\alpha_2} \exp\left(-\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \vec{R}_{AB}^2\right) \int_{-\infty}^{\infty} (x - X_A)^{l_1} (x - X_B)^{l_2} \exp(-\alpha_d (x - X_D)^2) dx \int_{-\infty}^{\infty} (y - Y_A)^{m_1} (y - Y_B)^{m_2} \exp(-\alpha_d (y - Y_D)^2) dy \int_{-\infty}^{\infty} (z - Z_A)^{n_1} (z - Z_B)^{n_2} \exp(-\alpha_d (z - Z_D)^2) dz \quad (2-30)$$

yazabiliriz. (2-30) ifadesini sembolik olarak kısaltırsak

$$O = N_{\alpha_1} N_{\alpha_2} \exp\left(-\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} R_{AB}^2\right) O^x O^y O^z \quad (2-31)$$

şeklinde yazılabilir. Burada

$$O^x = \int_{-\infty}^{\infty} (x - X_A)^{l_1} (x - X_B)^{l_2} \exp(-\alpha_d (x - X_D)^2) dx \quad (2-32)$$

olduğu (2-30) denkleminde görülmektedir. O^y ve O^z 'yi de aynı biçimde yazabiliriz. (2-32) türü integralin hesaplanması için binom ifadesi

$$(a + b)^n = \sum_{j=0}^n C_n^j a^{n-j} b^j ; n=1,2,3... \quad (2-33)$$

kullanılabilir. Buradaki C_n^j değeri

$$C_n^j = \frac{n!}{j!(n-j)!} ; (j = 0, 1, 2... \leq n = 0, 1, 2...) \quad (2-34)$$

formülü ile hesaplanır.

Binom bağıntısından yararlanarak her bir çarpan için

$$(x - X_A)^{l_1} = \sum_{k_1=0}^{l_1} \binom{l_1}{k_1} (-X_A)^{k_1} x^{l_1-k_1} \quad (2-35)$$

$$(x - X_B)^{l_2} = \sum_{k_2=0}^{l_2} \binom{l_2}{k_2} (-X_B)^{k_2} x^{l_2-k_2} \quad (2-36)$$

elde edilir. (2-35) ve (2-36) denklemleri (2-32) denkleminde hesaba katılırsa

$$O^x = \sum_{k_1=0}^{l_1} \sum_{k_2=0}^{l_2} \binom{l_1}{k_1} \binom{l_2}{k_2} (-1)^{k_1+k_2} (X_A)^{k_1} (X_B)^{k_2} \int_{-\infty}^{\infty} x^{(l_1+l_2)-(k_1+k_2)} \exp(-\alpha_d(x - X_D)^2) dx \quad (2-37)$$

olur. Binom özelliğinden dolayı $(l_1 + l_2) - (k_1 + k_2) \geq 0$ olmakta ve pozitif tamsayılar için (2-37)'deki integralin analitik çözümü, $p > 0$ için geçerli olan

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} x^n \exp(-px^2 + 2qx) dx &= \frac{1}{2^{n-1}p} \sqrt{\frac{\pi}{p}} \frac{d^{n-1}}{dq^{n-1}} (q \exp(\frac{q^2}{p})) \\ &= n! \exp(\frac{q^2}{p}) \sqrt{\frac{\pi}{p}} (\frac{q}{p})^n \sum_{k=0}^{Tam(\frac{n}{2})} \frac{1}{(n-2k)!k!} (\frac{p}{4q^2})^k \end{aligned} \quad (2-38)$$

bağıntısının yardımıyla mümkündür. Burada toplam üzerindeki $Tam(n/2)$, $n/2$ 'den kalan tamsayıyı temsil etmektedir.

Demek ki,

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{\infty} x^{(l_1+l_2)-(k_1+k_2)} \exp(-\alpha_d(x - X_D)^2) dx = \\ &= \exp(-\alpha_d X_D^2) \int_{-\infty}^{\infty} x^{(l_1+l_2)-(k_1+k_2)} \exp(-\alpha_d x^2 + 2\alpha_d X_D x) dx \\ &= \exp(-\alpha_d X_D^2) (l_1 + l_2 - k_1 - k_2)! \exp(\frac{(\alpha_d X_D)^2}{\alpha_d}) \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_d}} \\ &\left(\frac{\alpha_d X_D}{\alpha_d}\right)^{(l_1+l_2-k_1-k_2)} \sum_{i=0}^{Tam((l_1+l_2-k_1-k_2)/2)} \frac{1}{(l_1 + l_2 - k_1 - k_2 - 2i)!(i)!} \left(\frac{\alpha_d}{4(\alpha_d X_D)^2}\right)^i \end{aligned} \quad (2-39)$$

olacaktır. (2-39), (2-37) denkleminde yerine yazılırsa

$$O^x = \sum_{k_1=0}^{l_1} \sum_{k_2=0}^{l_2} \sum_{i=0}^{T_{am}((l_1+l_2-k_1-k_2)/2)} \binom{l_1}{k_1} \binom{l_2}{k_2} (-1)^{k_1+k_2} (X_A)^{k_1} (X_B)^{k_2} (l_1+l_2-k_1-k_2)! \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_d}} (X_D)^{(l_1+l_2-k_1-k_2)} \frac{1}{(l_1+l_2-k_1-k_2-2i)!(i)!} \left(\frac{1}{4\alpha_d X_D^2}\right)^i \quad (2-40a)$$

bulunur. (2-40a) ifadesinin daha sade matematiksel hâli

$$O^x = \sum_{k_1=0}^{l_1} \sum_{k_2=0}^{l_2} \binom{l_1}{k_1} \binom{l_2}{k_2} (X_D - X_A)^{(l_1-k_1)} (X_D - X_B)^{(l_2-k_2)} SART \quad (2-40b)$$

olup buradaki SART,

$$SART = \begin{cases} k_1 + k_2 & \text{tek sayı ise} & 0 \\ k_1 + k_2 & \text{çift sayı ise} & \frac{(k_1+k_2-1)!!}{(2\alpha_D)^{(k_1+k_2)/2}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_D}} \end{cases}$$

şeklinde olup X_A ve X_B sıfırda SART ifadesinde $k_1 + k_2 = l_1 + l_2$ alınmalıdır. O^y ve O^z için de benzer ifadeler geçerlidir ve böylece O^x, O^y ve O^z bulunduktan sonra denklem (2-31)'e göre üst üste binme integrali analitik olarak değerlendirilmiş olur.

2.4.3 İki-Merkezli Kinetik Enerji İntegrali

GTO'ler yardımıyla bir-elektronlu iki-merkezli kinetik enerji integrali

$$K = \left\langle \chi(A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \chi(B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2) \right\rangle \\ = -\frac{1}{2} N_{\alpha_1} N_{\alpha_2} \iiint_{-\infty}^{\infty} (x - X_A)^{l_1} (y - Y_A)^{m_1} (z - Z_A)^{n_1} \exp(-\alpha_1 \vec{r}_A^2) \\ \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) (x - X_B)^{l_2} (y - Y_B)^{m_2} (z - Z_B)^{n_2} \exp(-\alpha_2 \vec{r}_B^2) dx dy dz \quad (2-41)$$

şeklinde yazılabilir. Özel türevler için⁵

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) (x - X_B)^{l_2} (y - Y_B)^{m_2} (z - Z_B)^{n_2} \exp(-\alpha_2(x - X_B)^2) \\
& \exp(-\alpha_2(y - Y_B)^2) \exp(-\alpha_2(z - Z_B)^2) = (y - Y_B)^{m_2} (z - Z_B)^{n_2} \\
& \exp(-\alpha_2(y - Y_B)^2) \exp(-\alpha_2(z - Z_B)^2) \frac{\partial^2}{\partial x^2} (x - X_B)^{l_2} \exp(-\alpha_2(x - X_B)^2) + \\
& (x - X_B)^{l_2} (z - Z_B)^{n_2} \exp(-\alpha_2(x - X_B)^2) \exp(-\alpha_2(z - Z_B)^2) \frac{\partial^2}{\partial y^2} (y - Y_B)^{m_2} \\
& \exp(-\alpha_2(y - Y_B)^2) + (x - X_B)^{l_2} (y - Y_B)^{m_2} \exp(-\alpha_2(x - X_B)^2) \exp(-\alpha_2(y - Y_B)^2) \\
& \frac{\partial^2}{\partial z^2} (z - Z_B)^{n_2} \exp(-\alpha_2(z - Z_B)^2)
\end{aligned} \tag{2-42}$$

olduğundan x bileşeni için bulunan bağıntılar y ve z bileşeni için de geçerlidir. x bileşenini gözönüne alarak

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial^2}{\partial x^2} ((x - X_B)^{l_2} \exp(-\alpha_2(x - X_B)^2)) = \frac{\partial}{\partial x} (l_2(x - X_B)^{l_2-1} \\
& \exp(-\alpha_2(x - X_B)^2) + (x - X_B)^{l_2} (-2\alpha_2(x - X_B)) \exp(-\alpha_2(x - X_B)^2)) \\
& = l_2(l_2 - 1)(x - X_B)^{l_2-2} \exp(-\alpha_2(x - X_B)^2) - 2\alpha_2 l_2 (x - X_B)^{l_2-1} \\
& \exp(-\alpha_2(x - X_B)^2) - 2\alpha_2(l_2 + 1)(x - X_B)^{l_2} \exp(-\alpha_2(x - X_B)^2) + 4\alpha_2^2 (x - X_B)^{l_2+2} \\
& \exp(-\alpha_2(x - X_B)^2) = l_2(l_2 - 1)(x - X_B)^{l_2-2} \exp(-\alpha_2(x - X_B)^2) \\
& - 2\alpha_2 l_2 (x - X_B)^{l_2} \exp(-\alpha_2(x - X_B)^2) - 2\alpha_2(l_2 + 1)(x - X_B)^{l_2} \\
& \exp(-\alpha_2(x - X_B)^2) + 4\alpha_2^2 (x - X_B)^{l_2+2} \exp(-\alpha_2(x - X_B)^2) = l_2(l_2 - 1)(x - X_B)^{l_2-2} \\
& \exp(-\alpha_2(x - X_B)^2) - 2\alpha_2(2l_2 + 1)(x - X_B)^{l_2} \exp(-\alpha_2(x - X_B)^2) \\
& + 4\alpha_2^2 (x - X_B)^{l_2+2} \exp(-\alpha_2(x - X_B)^2)
\end{aligned} \tag{2-43}$$

matematiksel biçimi elde edebiliriz. (2-43) ile aynı türden y ve z için geçerli olan bağıntılar (2-42) denkleminde yerine konulursa

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) (B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2) = l_2(l_2 - 1)(B, \alpha_2, l_2 - 2, m_2, n_2) \\
& - 2\alpha_2(2l_2 + 1)(B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2) + 4\alpha_2^2(B, \alpha_2, l_2 + 2, m_2, n_2) + m_2(m_2 - 1) \\
& (B, \alpha_2, l_2, m_2 - 2, n_2) - 2\alpha_2(2m_2 + 1)(B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2) + 4\alpha_2^2 \\
& (B, \alpha_2, l_2, m_2 + 2, n_2) + n_2(n_2 - 1)(B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2 - 2) - 2\alpha_2(2n_2 + 1) \\
& (B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2) + 4\alpha_2^2(B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2 + 2)
\end{aligned} \tag{2-44}$$

⁵ $\frac{d}{dx} e^u = e^u \frac{du}{dx}$ şeklinde türevlenebilir.

elde edilir. (2-44) denklemini (2-41)'de dikkate alınırsa

$$\begin{aligned}
K &= \left\langle \chi(A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) \chi(B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2) \right\rangle = N_{\alpha_1} N_{\alpha_2} \\
&\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1) \left(-\frac{1}{2}\right) (l_2(l_2 - 1)(B, \alpha_2, l_2 - 2, m_2, n_2) - 2\alpha_2(2l_2 + 1) \\
&\quad (B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2) + 4\alpha_2^2(B, \alpha_2, l_2 + 2, m_2, n_2) + m_2(m_2 - 1) \\
&\quad (B, \alpha_2, l_2, m_2 - 2, n_2) - 2\alpha_2(2m_2 + 1)(B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2) + 4\alpha_2^2 \\
&\quad (B, \alpha_2, l_2, m_2 + 2, n_2) + n_2(n_2 - 1)(B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2 - 2) - 2\alpha_2(2n_2 + 1) \\
&\quad (B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2) + 4\alpha_2^2(B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2 + 2)) dx dy dz = \\
&= N_{\alpha_1} N_{\alpha_2} (\alpha_2(l_2 + m_2 + n_2) + 3) \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1) (B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2) dx dy dz \\
&- 2\alpha_2^2 \left(\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1) (B, \alpha_2, l_2 + 2, m_2, n_2) dx dy dz + \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1) \right. \\
&\quad \left. (B, \alpha_2, l_2, m_2 + 2, n_2) dx dy dz + \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1) (B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2 + 2) dx dy dz \right) \\
&- \frac{1}{2} l_2(l_2 - 1) \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1) (B, \alpha_2, l_2 - 2, m_2, n_2) dx dy dz - \frac{1}{2} m_2(m_2 - 1) \\
&\quad \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1) (B, \alpha_2, l_2, m_2 - 2, n_2) dx dy dz - \frac{1}{2} n_2(n_2 - 1) \\
&\quad \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1) (B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2 - 2) dx dy dz
\end{aligned} \tag{2-45}$$

yazılabilir. Böylece, iki-merkezli kinetik enerji integralleri üst üste (örtme) integrallerine dönüştürüldü.

2.4.4 Nükleer Çekim İntegralleri

Bir-merkezli nükleer çekim integralleri 2.3.2 alt bölümünde incelenmişti. Nükleer çekim integrallerinde kullanılan $1/|r_A|$,

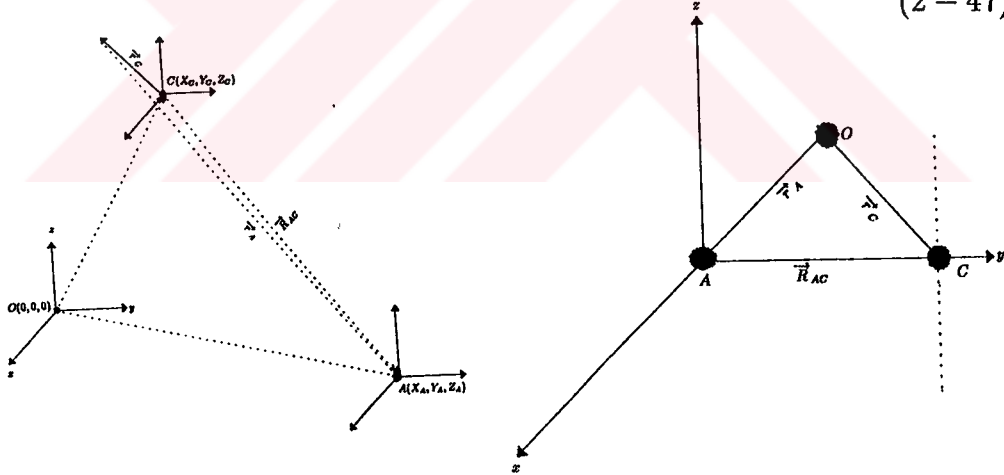
$$\begin{aligned}
\frac{1}{|r_A|} &= \frac{4\pi}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=1}^l (-1)^l \left(\frac{r_d}{R}\right)^l \frac{Y_l^m(\theta_d, \varphi_d) Y_l^m(\theta_R, \varphi_R)}{2l+1} \\
&= \frac{1}{R} \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l \left(\frac{r_d}{R}\right)^l (P_l(\cos \theta_d) P_l(\cos \theta_R) + \\
&2 \sum_{m=1}^l \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\cos \theta_d) P_l^m(\cos \theta_R) \cos m(\varphi_d - \varphi_R))
\end{aligned} \tag{2-46}$$

ile verilebilir. Şimdi iki ve üç-merkezli nükleer çekim integrallerini inceleyelim:

1) İki-Merkezli Nükleer Çekim İntegrali:

İki-merkezli nükleer çekim integrali GTO fonksiyonlar yardımıyla

$$\begin{aligned}
NC_{(2)} &= \left\langle \chi(C, \alpha_1, l_1, m_1, n_1) \left| \frac{1}{r_A} \right| \chi(C, \alpha_2, l_2, m_2, n_2) \right\rangle = \\
NC_{(2)} &= N_{\alpha_1} N_{\alpha_2} \iiint_{-\infty}^{\infty} (x - X_C)^{l_1+l_2} (y - Y_C)^{m_1+m_2} (z - Z_C)^{n_1+n_2} \\
&\exp(-(\alpha_1 + \alpha_2)(\vec{r} - \vec{R}_C)^2) \frac{1}{|r_A|} dx dy dz
\end{aligned} \tag{2-47}$$



Şekil 2-2. Koordinat sistemi.

şeklinde yazılabilir. Denklem (2-47)'deki $1/|r_A|$ ayrılışında θ_d, φ_d, r_d C'de merkezleşmiş koordinat sistemine göredir. Bu nedenle C'de merkezleşmiş Gauss orbitallerinden yararlanarak küresel koordinatlara geçebiliriz. Böy-

lece iki-merkezli nükleer çekim integrali

$$\begin{aligned}
NC_{(2)} &= N_{\alpha_1} N_{\alpha_2} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} (r_d \sin \theta_d \cos \varphi_d)^{l_1+l_2} (r_d \sin \theta_d \sin \varphi_d)^{m_1+m_2} \\
&\quad (r_d \cos \theta_d)^{n_1+n_2} \exp(-(\alpha_1 + \alpha_2) \vec{r}^2) \left(\frac{1}{R} \sum_{l=0}^\infty (-1)^l \left(\frac{r_d}{R} \right)^l (P_l(\cos \theta_d) P_l(\cos \theta_R) + \right. \\
&\quad \left. 2 \sum_{m=1}^l \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\cos \theta_d) P_l^m(\cos \theta_R) \cos m(\varphi_d - \varphi_R)) \right) r_d^2 dr_d \sin \theta_d d\theta_d d\varphi_d \\
&= N_{\alpha_1} N_{\alpha_2} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r_d^{l_1+l_2+m_1+m_2+n_1+n_2+2} \exp(-(\alpha_1 + \alpha_2) \vec{r}^2) dr_d \\
&\quad (\sin \theta_d)^{l_1+l_2+m_1+m_2+1} (\cos \theta_d)^{n_1+n_2} (\sin \varphi_d)^{m_1+m_2} (\cos \varphi_d)^{l_1+l_2} \\
&\quad \left(\frac{1}{R} \sum_{l=0}^\infty (-1)^l \left(\frac{r_d}{R} \right)^l (P_l(\cos \theta_d) P_l(\cos \theta_R) + 2 \sum_{m=1}^l \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right. \\
&\quad \left. P_l^m(\cos \theta_d) P_l^m(\cos \theta_R) \cos m(\varphi_d - \varphi_R)) \right) d\theta_d d\varphi_d
\end{aligned} \tag{2-48a}$$

hâlini alır. Bu, daha sade bir hâlde

$$NC_{(2)} = N_{\alpha_1} N_{\alpha_2} \sum_{l=0}^\infty (-1)^l \frac{1}{R^{l+1}} I_{(r)} I_{(\theta_R, \varphi_R, \theta_d, \varphi_d)} \tag{2-48b}$$

şeklinde yazılabilir. Burada

$$I_{(r)} = \int_0^\infty r_d^{l_1+l_2+m_1+m_2+n_1+n_2+l+2} \exp(-(\alpha_1 + \alpha_2) \vec{r}^2) dr_d \tag{2-49}$$

$$I_{(\theta_R, \varphi_R, \theta_d, \varphi_d)} = I_{(\theta_d, \varphi_d, P_l)} + 2 \sum_{m=1}^l \frac{(l-m)!}{(l+m)!} I_{(\theta_d, \varphi_d, P_l^m)} \tag{2-50}$$

$$\begin{aligned}
I_{(\theta_d, \varphi_d, P_l)} &= \left(\int_0^{2\pi} (\sin \varphi_d)^{m_1+m_2} (\cos \varphi_d)^{l_1+l_2} d\varphi_d \int_0^\pi (\sin \theta_d)^{l_1+l_2+m_1+m_2+1} \right. \\
&\quad \left. (\cos \theta_d)^{n_1+n_2} P_l(\cos \theta_d) d\theta_d \right) P_l(\cos \theta_R)
\end{aligned} \tag{2-51}$$

$$\begin{aligned}
I_{(\theta_d, \varphi_d, P_l^m)} &= \left(\int_0^{2\pi} (\sin \varphi_d)^{m_1+m_2} (\cos \varphi_d)^{l_1+l_2} \sin(m\varphi_d) d\varphi_d \right. \\
&\int_0^\pi (\sin \theta_d)^{l_1+l_2+m_1+m_2+1} (\cos \theta_d)^{n_1+n_2} P_l^m(\cos \theta_d) d\theta_d \cos(m\varphi_R) P_l^m(\cos \theta_R) + \\
&\left. \left(\int_0^{2\pi} (\sin \varphi_d)^{m_1+m_2} (\cos \varphi_d)^{l_1+l_2} \sin(m\varphi_d) d\varphi_d \int_0^\pi (\sin \theta_d)^{l_1+l_2+m_1+m_2+1} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. (\cos \theta_d)^{n_1+n_2} P_l^m(\cos \theta_d) d\theta_d \right) \sin(m\varphi_R) P_l^m(\cos \theta_R) \right) \quad (2-52)
\end{aligned}$$

şeklindedir. Buradaki $P_l^m(x)$ fonksiyonu

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} 2^{-l} \sum_{k=0}^{(l-m)/2} (-1)^k \frac{(2l-2k)!}{k!(l-m-2k)!(l-k)!} \quad (2-53)$$

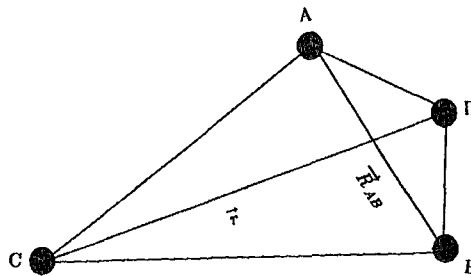
ile verilir. Yukardaki denklemlerde kullanılan R_{AC} , θ_R ve φ_R fonksiyonları

$$\begin{aligned}
R_{AC} &= \sqrt{(X_c - X_A)^2 + (Y_c - Y_A)^2 + (Z_c - Z_A)^2} \\
\theta_R &= \arccos\left(\frac{Z_A - Z_C}{R_{AC}}\right) \\
\varphi_R &= \arctan\left(\frac{Y_A - Y_C}{X_A - X_C}\right)
\end{aligned} \quad (2-54)$$

dır (bak Şekil 2-2.).

2) Üç-Merkezli Nükleer Çekim İntegrali:

Nükleer çekim integrallerin en fazla üç-merkezli olabilir. Şekil 2-3'de görüldüğü gibi A ve B'de merkezleşmiş Gauss orbitalleriyle temsil edilen elektron yük yoğunluğu C'deki çekirdek ile etkileşir.



Şekil 2-3. Koordinat sistemi.

GTO'ler yardımıyla üç-merkezli nükleer çekim integralleri

$$NC_{(3)} = N_{\alpha_1} N_{\alpha_2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (x - X_A)^{l_1} (y - Y_A)^{m_1} (z - Z_A)^{n_1} \frac{1}{|r_C|} \exp(-(\alpha_1 + \alpha_2)(\vec{r} - \vec{R}_A)^2) (x - X_B)^{l_2} (y - Y_B)^{m_2} (z - Z_B)^{n_2} \exp(-(\alpha_1 + \alpha_2)(\vec{r} - \vec{R}_B)^2) dx dy dz \quad (2-55)$$

şeklindedir. Şekil 2-3'de görüldüğü gibi A ve B'de merkezleşmiş iki orbitalin karşılığı olan (ortak merkez) D'nin koordinatları

$$X_D = \frac{\alpha_1 X_A + \alpha_2 X_B}{\alpha_1 + \alpha_2}, \quad Y_D = \frac{\alpha_1 Y_A + \alpha_2 Y_B}{\alpha_1 + \alpha_2}, \quad Z_D = \frac{\alpha_1 Z_A + \alpha_2 Z_B}{\alpha_1 + \alpha_2} \quad (2-56)$$

ile verilir. D noktasında merkezleşmiş $\alpha_D = \alpha_1 + \alpha_2$ yoğunluğu ise

$$\exp(-(\alpha_1 + \alpha_2)(\vec{r} - \vec{R}_d)^2) \exp(-(\alpha_1 + \alpha_2)(\vec{r} - \vec{R}_{AB})^2) \quad (2-57)$$

çarpanı ile verilebilir. Çekirdek ve D merkezi için (2-46) açılımından yararlanmak için değişkenleri, D'de merkezleşmiş koordinat sisteminde yazarsak

$$\left. \begin{array}{l} x_d \Rightarrow x_D = x - X_D \\ y_d \Rightarrow y_D = y - Y_D \\ z_d \Rightarrow z_D = z - Z_D \end{array} \right\} \text{ demek ki } \left\{ \begin{array}{l} x = x_d + X_D \\ y = y_d + Y_D \\ z = z_d + Z_D \end{array} \right. \quad (2-58)$$

değişkenleri D'ye bağlı koordinat sisteminde olan yoğunluk elde edilir:

$$D(A, B) = N_{\alpha_1} N_{\alpha_2} (x_d + (X_D - X_A))^{l_1} (y_d + (Y_D - Y_A))^{m_1} (z_d + (Z_D - Z_A))^{n_1} (x_d + (X_D - X_B))^{l_2} (y_d + (Y_D - Y_B))^{m_2} (z_d + (Z_D - Z_B))^{n_2} \exp(-\alpha_D \vec{r}_d^2) \quad (2-59)$$

Bunlar (2-55)'de yerine konursa ve D'ye bağlı küresel koordinat sistemine geçilirse

$$NC_{(3)} = N_{\alpha_1} N_{\alpha_2} \exp\left(-\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \vec{R}_{AB}^2\right) \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} (r_d \sin \theta_d \cos \varphi_d + X_{DA})^{l_1} (r_d \sin \theta_d \sin \varphi_d + Y_{DA})^{m_1} (r_d \cos \theta_d + Z_{DA})^{n_1} (r_d \sin \theta_d \cos \varphi_d + X_{DB})^{l_2} (r_d \sin \theta_d \sin \varphi_d + Y_{DB})^{m_2} (r_d \cos \theta_d + Z_{DB})^{n_2} \exp(-\alpha_D \vec{r}_d^2) \left(\sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l \left(\frac{r_d}{R}\right)^l (P_l(\cos \theta_d) P_l(\cos \theta_R) + 2 \sum_{m=1}^l \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\cos \theta_d) P_l^m(\cos \theta_R) \cos m(\varphi_d - \varphi_R)) \right) r_d^2 dr_d \sin \theta_d d\theta_d d\varphi_d \quad (2-60)$$

Binom açılımından yararlanarak

$$\begin{aligned}
NC_{(3)} &= N_{\alpha_1} N_{\alpha_2} \exp\left(-\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \vec{R}_{AB}^{-2}\right) \sum_{k_1=0}^{l_1} \sum_{k_2=0}^{m_1} \sum_{k_3=0}^{n_1} \sum_{k_4=0}^{l_2} \\
&\sum_{k_5=0}^{m_2} \sum_{k_6=0}^{n_2} \binom{l_1}{k_1} \binom{m_1}{k_2} \binom{n_1}{k_3} \binom{l_2}{k_4} \binom{m_2}{k_5} \binom{n_2}{k_6} X_{DA}^{l_1-k_1} Y_{DA}^{m_1-k_2} Z_{DA}^{n_1-k_3} \\
&X_{DB}^{l_2-k_4} Y_{DB}^{m_2-k_5} Z_{DB}^{n_2-k_6} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} (r_d \sin \theta_d \cos \varphi_d)^{k_1+k_4} (r_d \sin \theta_d \sin \varphi_d)^{k_2+k_5} \\
&(r_d \cos \theta_d)^{k_3+k_6} \exp(-\alpha_D \vec{r}_d^{-2}) \left(\sum_{l=0}^\infty (-1)^l \left(\frac{r_d}{R}\right)^l (P_l(\cos \theta_d) P_l(\cos \theta_R))\right. \\
&+ 2 \sum_{m=1}^l \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\cos \theta_d) P_l^m(\cos \theta_R) \cos m(\varphi_d - \varphi_R) \left.) r_d^2 dr_d \sin \theta_d d\theta_d d\varphi_d \right. \\
&\left. (2-61) \right)
\end{aligned}$$

şeklinde yazılabilir. İfadeyi daha sade olarak

$$\begin{aligned}
I_{(r_d, \theta_d, \varphi_d)} &= \sum_{l=0}^\infty (-1)^l \frac{1}{R^{l+1}} \int_0^\infty r_d^{l+k_1+k_2+k_3+k_4+k_5+k_6+2} \exp(-\alpha_D \vec{r}_d^{-2}) dr_d \\
&\int_0^\pi \int_0^{2\pi} (\sin \theta_d)^{k_1+k_2+k_4+k_5+1} (\cos \theta_d)^{k_3+k_6} (\sin \varphi_d)^{k_2+k_5} (\cos \varphi_d)^{k_1+k_4} \\
&(P_l(\cos \theta_d) P_l(\cos \theta_R) + 2 \sum_{m=1}^l \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\cos \theta_d) P_l^m(\cos \theta_R) \cos m(\varphi_d - \varphi_R)) d\theta_d d\varphi_d
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
NC_{(3)} &= N_{\alpha_1} N_{\alpha_2} \exp\left(-\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \vec{R}_{AB}^{-2}\right) \sum_{k_1=0}^{l_1} \sum_{k_2=0}^{m_1} \sum_{k_3=0}^{n_1} \\
&\sum_{k_4=0}^{l_2} \sum_{k_5=0}^{m_2} \sum_{k_6=0}^{n_2} \binom{l_1}{k_1} \binom{m_1}{k_2} \binom{n_1}{k_3} \binom{l_2}{k_4} \binom{m_2}{k_5} \binom{n_2}{k_6} \\
&X_{DA}^{l_1-k_1} Y_{DA}^{m_1-k_2} Z_{DA}^{n_1-k_3} X_{DB}^{l_2-k_4} Y_{DB}^{m_2-k_5} Z_{DB}^{n_2-k_6} I_{(r_d, \theta_d, \varphi_d)} \quad (2-62)
\end{aligned}$$

şeklinde yazılabilir. Burada

$$\begin{aligned}
R &= \sqrt{(X_{ccek} - X_D)^2 + (Y_{ccek} - Y_D)^2 + (Z_{ccek} - Z_D)^2} \\
\theta_R &= \arccos\left(\frac{Z_D - Z_{ccek}}{R}\right) \\
\varphi_R &= \arctan\left(\frac{Y_D - Y_{ccek}}{X_D - X_{ccek}}\right) \\
X_{DA} &= X_D - X_A, \quad Y_{DA} = Y_D - Y_A, \quad Z_{DA} = Z_D - Z_A \\
X_{DB} &= X_D - X_B, \quad Y_{DB} = Y_D - Y_B, \quad Z_{DB} = Z_D - Z_B
\end{aligned}$$

'dir.

2.5 Açılım Katsayılarını Hesaplama Metodu

Gaussiyen açılım katsayıları α eksponansiyel üstleri kullanılarak lineer denklem sistemlerinden bulunabilir. Slater fonksiyonu

$$\phi_i^s = N_{n_s} r^{n_s-1} \exp(-\xi r) Y_{l_s, m_s}(\theta, \varphi) \quad (2-63)$$

şeklinde verilmektedir. Burada

$$Y_{l_s, m_s}(\theta, \varphi) = \underbrace{\left[\frac{(2l_s + 1)(l_s - m_s)!}{4\pi(l_s + m_s)!} \right]^{1/2}}_{N_R} P_{l_s}^{m_s}(\cos \theta) \exp(im\varphi) \quad (2-64)$$

halindedir. Buradaki $\exp(im\varphi)$ fonksiyonu m değerlerine göre

$$\exp(im\varphi) = \begin{cases} m > 0 \text{ ise } \cos(m\varphi) \\ m < 0 \text{ ise } -\sin(m\varphi) \\ m = 0 \text{ ise } \frac{1}{\sqrt{2}} \end{cases} \quad (2-65)$$

değişir. Gauss fonksiyonu ise daha önce tanımlandığı gibi

$$\begin{aligned} \chi_i^G &= N_{n, l, m, \alpha} x^l y^m z^n \exp(-\alpha r^2) \\ &= N_{n, l, m, \alpha} r^{l+m+n} (\sin \theta)^{l+m} (\cos \theta)^n (\sin \varphi)^m (\cos \varphi)^l \exp(-\alpha r^2) \end{aligned} \quad (2-66)$$

'dir. Buna göre Slater ve Gaussiyen karışık fonksiyonlarının

1) Reel çözümü için

$$\begin{aligned} \phi_i^s \chi_i^G &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \phi_i^s(\text{reel}) \chi_i^G r^2 dr d\varphi \sin \theta d\theta \\ &= N_{n_s} N_{n, l, m, \alpha} N_R \int_0^\infty r^{n_s-1+l+m+n+2} \exp(-\xi r - \alpha r^2) dr \\ &\quad \int_0^{2\pi} (\sin \varphi)^m (\cos \varphi)^l \exp(im\varphi) d\varphi \int_0^\pi (\sin \theta)^{l+m+1} (\cos \theta)^n P_{l_s}^{m_s}(\cos \theta) d\theta = SG_i \end{aligned} \quad (2-67)$$

ifadesi kullanılabilir.

2) Sanal çözüm için de (2-67) ifadesi geçerli olup sadece

$$\int_0^{2\pi} (\sin \varphi)^m (\cos \varphi)^l \exp(im\varphi) d\varphi = \int_0^{2\pi} (\sin \varphi)^m (\cos \varphi)^l \cos(m\varphi) d\varphi + i \int_0^{2\pi} (\sin \varphi)^m (\cos \varphi)^l \sin(m\varphi) d\varphi \quad (2-68)$$

kısmı kompleks sayıların çözümüne girer. Sırf Gauss fonksiyonların çözümü

$$\int_{-\infty}^{\infty} \chi_i^G \chi_j^G dv = N_{n,l,m,\alpha_i} N_{n,l,m,\alpha_j} \int_{-\infty}^{\infty} x^{l_i+l_j} \exp[-(\alpha_i + \alpha_j)x^2] dx \quad (2-69)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} y^{m_i+m_j} \exp[-(\alpha_i + \alpha_j)y^2] dy \int_{-\infty}^{\infty} z^{n_i+n_j} \exp[-(\alpha_i + \alpha_j)z^2] dz = G_{ij}$$

şeklinde yapılabilir. Bu denklemlerin çözümlerinden sonra

$$\begin{aligned} SG_1 &= d_{G_1} G_{11} + d_{G_2} G_{12} + d_{G_3} G_{13} + \dots + d_{G_N} G_{1N} \\ SG_2 &= d_{G_1} G_{21} + d_{G_2} G_{22} + d_{G_3} G_{23} + \dots + d_{G_N} G_{2N} \\ SG_3 &= d_{G_1} G_{31} + d_{G_2} G_{32} + d_{G_3} G_{33} + \dots + d_{G_N} G_{3N} \\ &\dots\dots\dots \\ &\dots\dots\dots \\ SG_N &= d_{G_1} G_{N1} + d_{G_2} G_{N2} + d_{G_3} G_{N3} + \dots + d_{G_N} G_{NN} \end{aligned} \quad (2-70)$$

lineer denklem sistemlerinin çözümlerinden d_i açılım katsayıları bulunabilir.

3 STO VE GTO FONKSİYONLARLA BİR-ELEKTRONLU İNTEGRALLERİN ANALİTİK ÇÖZÜMLERİ VE BİLGİSAYAR PROGRAMININ DETAYLARI

3.1 STO'ler Yardımıyla Bir-Elektronlu ve Bir-Merkezli İntegraller

2. Bölümde açıklanan (2-13), (2-18) ve (2-20) denklemleri direkt olarak bilgisayarda programlanabilir analitik denklemlerdir⁶. Bu üç denklemde de görülen $N_{n_{s_1}}(\xi_1)$ ve $N_{n_{s_2}}(\xi_2)$ nicelikleri farklı sayısal değerli aynı formüle sahip olduğundan Ek 1'de *FUNCTION SNN(N,XSI)* altprogramıyla verilmiştir. (2-20) denkleminde ortaya çıkan $\int_0^{\infty} x^k \exp(-\mu x) dx$ integralinin analitik çözümü

$$\int_0^{\infty} x^k \exp(-\mu x) dx = k! \mu^{-(k+1)} = I_{(k,\mu)} \quad (3-1)$$

şeklinde dir. Bu analitik ifade (2-20) denkleminde $I_{(n_{s_1}+n_{s_2},\xi_1+\xi_2)}$, $I_{(n_{s_1}+n_{s_2}-1,\xi_1+\xi_2)}$ ve $I_{(n_1+n_2-2,\xi_1+\xi_2)}$ gibi farklı $I_{(k,\mu)}$ sayısal değerlere sahip olduğundan, kolaylık olsun diye ve ayrıca programının teksini uzatmayıp zaman kaybını önlemek için (aslında yapılan bütün altprogramlarda bu anlayış geçerlidir) Ek 1'de *FUNCTION BUYUK(NS,TS)* altprogramıyla verilmiştir.

Bu üç denklemde görünen kroniker-delta fonksiyonu

$$\delta_{l_{s_1},l_{s_2}} = \left. \begin{array}{l} l_{s_1} = l_{s_2} \text{ ise } 1 \\ l_{s_1} \neq l_{s_2} \text{ ise } 0 \end{array} \right\} ; \delta_{m_{s_1},m_{s_2}} = \left. \begin{array}{l} m_{s_1} = m_{s_2} \text{ ise } 1 \\ m_{s_1} \neq m_{s_2} \text{ ise } 0 \end{array} \right\}$$

şeklinde olduğundan $l_{s_1}, l_{s_2}, m_{s_1}, m_{s_2}$ 'nin durumları için kontrol çarpanı olarak 4 tane if şartı ile Ek 1. ana programında *DELLS1* ve *DELMs1* kodlamaları ile

⁶Programlama 32 bit Fortran 1.0F versiyonunda yapılmıştır.

ayarlanmıştır. (2-13), (2-18) ve (2-20) denklemlerinde yeralan STO bir-elektronlu ve bir- merkezli üst üste binme, nükleer çekim ve kinetik enerji integralleri Ek 1'de *SUBROUTINE USTUSTE* altprogramıyla verilmiştir. Bu programda kullanılan veriler (birsla.dat) ve elde edilen sonuçlar (birsla.prn) bir misal olsun diye Ek 1'de C atomu için verilmiştir. Ayrıca, H, He, Li, Be, C, Ne atomları için bu programdan elde edilen bir-merkezli bir-elektronlu integral değerleri de Ek 1'de mevcuttur.

Bu integrallerde merkezlerin seçilmesi önemlidir. Bunu bir misalle açıklayalım:

CH_4 molekülünü gözönüne alalım.

	C			H H H H			
	1s	2s	2p	1s	1s	1s	1s
	1	2	3	4	5	6	7

STO'lerde herbir atom kendi içinde etkileşme gruplara ayrılabilir; meselâ, $\langle 1, 1 \rangle$, $\langle 1, 2 \rangle$, $\langle 1, 3 \rangle$, $\langle 2, 2 \rangle$, $\langle 2, 3 \rangle$, $\langle 3, 3 \rangle$ etkileşmeleri gibi. Farklı atomların birbirleri arasındaki etkileşme GTO integralleriyle ilgilidir. Dolayısıyla STO'lerde $\langle 1, 4 \rangle$, $\langle 2, 4 \rangle$, $\langle 4, 5 \rangle$, $\langle 6, 7 \rangle$, $\langle 4, 6 \rangle$ gibi etkileşmeler gözönüne alınmamıştır. Bu şekilde oluşturulan orbital etkileşme grupları Ek 1'de anaprogramda yapılmıştır. Bu etkileşme gruplarından elde edilen herbir farklı orbital grupları için STO bir-elektronlu ve bir-merkezli üst üste, nükleer çekim ve kinetik enerji integrallerinden, gözönüne alınan atomun enerjisi bulunabilir:

$$E_N = 2 \sum_i I_i + \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij})$$

Buradaki 1. terim bir-elektronlu enerji, ikinci terim ise iki-elektronlu enerji terimidir. İki elektronlu Coulomb(J_{ij}) ve mübadele (K_{ij}) integralleri bulunarak³⁰ molekülün toplam enerjisi bulunabilir.

3.2 GTO'ler Yardımıyla Bir-Elektronlu ve Çok-Merkezli İntegraller

3.2.1 İki-Merkezli Üst Üste Binme İntegrali

Analitik olarak 2. Bölümde çözümlenmiş olan (2-31) denklemi Fortran-77 bilgisayar diline aktarılabilir duruma getirilmiştir. Bu denklemde N_{α_1} ve N_{α_2} α_1, α_2 farklı sayısal değere sahip aynı tür parametre olduğundan (2-7) denklemi ile verilen N_α normalizasyon çarpanı Ek 2'de *FUNCTION ORM(LL,AA)* altprogramıyla verilmiştir.

Yalnız burada l, m, n Gaussiyen kuantum sayılarının ayrı ayrı sıfır değerleri de gözönüne alınması gerektiğinden N_α üç kısma ayrılmıştır:

$$N_{\alpha,l} = \frac{2^{2l}}{(2l-1)!!} \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}}; N_{\alpha,m} = \frac{2^{2m}}{(2m-1)!!} \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}}; N_{\alpha,n} = \frac{2^{2n}}{(2n-1)!!} \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \quad (3-2)$$

FUNCTION ORM (LL, AA) bu şekilde (3-2) denkleminde parçalanmış kısımların ayrı ayrı hesaplanması ve kullanılan ilgili yerde

$$N_\alpha = \sqrt{N_{\alpha,l} N_{\alpha,m} N_{\alpha,n}} \quad (3-3)$$

şeklinde hesaplanması ile başarılmıştır. Yine (2-31) denkleminde yer alan O^x, O^y ve O^z nicelikleri, (2-10) denklemi ortak olmasına rağmen, O^x 'de l_1, l_2, X_A, X_B, X_D ; O^y 'de m_1, m_2, Y_A, Y_B, Y_D ve O^z 'de ise n_1, n_2, Z_A, Z_B, Z_D parametreleri kullanılmaktadır. Bu yüzden denklem (2-10) kolaylık olsun diye Ek 2'de *FUNCTION OVER(LL1, LL2, CA1, CA2, XXA, XXB)* altprogramında verilmiş olup O^y ve O^z için yukarıda söylediğimiz parametreler altprograma gönderilip hesaplama yapılmaktadır. Bu işlemlerden sonra artık iki-merkezli üst üste binme integrali, yani denklem (2-31) kolayca Ek 2'de *SUBROUTINE OVERLA* altprogramında hesaplanmaktadır. *SUBROUTINE OVERLA(J1, J2, L1, L2, M1, M2, N1, N2, XA, YA, ZA, XB, YB, ZB)* altprogramına gönderilen değerleri açıklayalım:

J1- I. seçilmiş orbitalin numarası

J2- II. seçilmiş orbitalin numarası

L1,M1,N1- I. seçilmiş orbitalin Gaussiyen kuantum sayısı

L2,M2,N2- II. seçilmiş orbitalin Gaussiyen kuantum sayısı

XA,YA,ZA- I. seçilmiş orbitalin yer vektörleri

XB,YB,ZB- II. seçilmiş orbitalin yer vektörleri

3.2.2 İki-Merkezli Kinetik Enerji İntegrali

(2-45) denkleminle analitik olarak çıkarılan iki-merkezli kinetik enerji integrali artık bilgisayara aktarılabilir durumdadır. Burada gerekli olan tüm integral bilgisi üst

üste binme integral çözümlerinden faydalanarak bulunabilir. $N_{\alpha_1}, N_{\alpha_2}$ normalleştirici çarpanın nasıl bulunacağı 3.2.1 altbölümünde açıklanmıştır. Bu safhada açıklanması gereken (2-45)' denkleminde yer alan sadece

$$U = \left\{ \begin{array}{l} \iiint_{-\infty}^{\infty} (A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1)(B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2) dx dy dz \\ \iiint_{-\infty}^{\infty} (A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1)(B, \alpha_2, l_2 + 2, m_2, n_2) dx dy dz \\ \iiint_{-\infty}^{\infty} (A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1)(B, \alpha_2, l_2, m_2 + 2, n_2) dx dy dz \\ \iiint_{-\infty}^{\infty} (A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1)(B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2 + 2) dx dy dz \\ \iiint_{-\infty}^{\infty} (A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1)(B, \alpha_2, l_2 - 2, m_2, n_2) dx dy dz \\ \iiint_{-\infty}^{\infty} (A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1)(B, \alpha_2, l_2, m_2 - 2, n_2) dx dy dz \\ \iiint_{-\infty}^{\infty} (A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1)(B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2 - 2) dx dy dz \end{array} \right. \quad (3-4)$$

türü integrallerin nasıl çözümleneceğidir. Bu integraller denklem (2-31)'de çözüme kavuşmuştu ve altprogramı *FUNCTION OVERLA* altprogramıyla verilmiştir. Burada sadece gönderilen parametrelerde değişme olacak, hesaplama yine aynı şekilde devam edecektir. Misal olarak $\iiint_{-\infty}^{\infty} (A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1)(B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2) dx dy dz$ integralin *FUNCTION OVERLA* altprogramına anaprogramdan gönderilişi *OVERLA(L1, L2, A1, A2, XA, XB)*OVERLA(M1, M2, A1, A2, YA, YB)*OVERLA(N1, N2, A1, A2, ZA, ZB)* şeklinde hesaplanırken $\iiint_{-\infty}^{\infty} (A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1)(B, \alpha_2, l_2, m_2+2, n_2) dx dy dz$ integrali anaprogramda *OVERLA(L1, L2, A1, A2, XA, XB)*OVERLA(M1, (M2+2), A1, A2, YA, YB)*OVERLA(N1, N2, A1, A2, ZA, ZB)* olarak hesaplanmaktadır. Burada *A1* ve *A2* Gaussiyen denkleminde geçen eksponansiyel üstü α_1 ve α_2 'ye eşittir. Diğer integraller de aynı şekilde hesaplandıktan sonra (2-45) denklemini kullanılarak Ek 2'de *SUBROUTINU KINETI(J1, J2, L1, L2, M1, M2, N1, N2, XA, YA, ZA, XB, YB, ZB)* altprogramıyla verilmiştir.

3.2.3 İki- ve Üç-Merkezli Nükleer Çekim İntegralleri

İki-merkezli nükleer çekim integrali (2-54) denkleminde analitik olarak çıkarılmıştı. Bu denklemi bilgisayara aktarabilmek için 6 farklı integralin analitik olarak çözüme kavuşturulması gerekir. Bu integraller

$$I_{(r)} = \int_0^{\infty} r^n \exp(-(\alpha_1 + \alpha_2) \vec{r}^2) dr \quad (3-5)$$

$$I_{(\theta)} = \int_0^{\pi} (\sin \theta)^p (\cos \theta)^q d\theta \quad (3-6)$$

$$I_{(\varphi)} = \int_0^{2\pi} (\cos \varphi)^p (\sin \varphi)^q d\varphi \quad (3-7)$$

$$I_{(\theta, P_s^k)} = \int_0^{\pi} (\sin \theta)^l (\cos \theta)^m P_s^k(\cos \theta) d\theta \quad (3-8)$$

$$I_{(\varphi, \cos)} = \int_0^{2\pi} (\cos \varphi)^l (\sin \varphi)^m \cos k\varphi d\varphi \quad (3-9)$$

$$I_{(\varphi, \sin)} = \int_0^{2\pi} (\cos \varphi)^l (\sin \varphi)^m \sin k\varphi d\varphi \quad (3-10)$$

dir. Şimdi bu integrallerin analitik çözümüne bakalım. Önce basit çözüme sahip olan (3-5) denklemi ile başlayalım:

$$\int_0^{\infty} r^n \exp(-(\alpha_1 + \alpha_2) \vec{r}^2) dr \quad ; \quad p = \alpha_1 + \alpha_2$$

burada n'nin çift ve tek değerlerinde

$$\int_0^{\infty} r^{2n} \exp(-pr^2) dr = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1} p^n} \sqrt{\frac{\pi}{p}} \quad ; \quad |p > 0|$$

$$\int_0^{\infty} r^{2n+1} \exp(-pr^2) dr = \frac{n!}{2p^{n+1}} \quad ; \quad |p > 0|$$

bağıntıları geçerlidir⁵⁶. Bu integralin analitik çözümü Ek 2'de *FUNCTION RR(LTOP, AAT)* altprogramıyla verilmiştir. Burada *LTOP* ve *AAT* değerleri (3-5) denkleminde $\int_0^{\infty} r^{LTOP} \exp(-AAT r^2) dr$ şeklinde alınmıştır.

(3-7) denklemindeki $\int_0^{2\pi} (\sin \varphi)^p (\cos \varphi)^q d\varphi$ integralinin sıfırdan farklı değerleri p ve q parametreleri aynı zamanda çift olduğu durumda mümkündür. Öyle ki, n bir tam sayı olmak üzere $q=2n$ için

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} (\sin x)^p (\cos x)^{2n} dx &= \frac{\sin^{p+1} x}{2n+p} (\cos^{2n-1} x + \\ &\sum_{k=1}^{n-1} \frac{(2n-1)(2n-3)(2n-2k+1) \cos^{2n-2k-1} x}{(2n+p-2)(2n+p-4) \dots (2n+p-2k)}) \Big|_0^{2\pi} \\ &+ \frac{(2n-1)!!}{(2n+p)(2n+p-2) \dots (p+2)} \int_0^{2\pi} \sin^p x dx \\ &= \frac{(2n-1)!!}{(2n+p)(2n+p-2) \dots (p+2)} \int_0^{2\pi} \sin^p x dx \end{aligned} \quad (3-11)$$

hâlini alır.

Üstlerden herhangi biri tek olursa periyotta integralleme sıfır verir. Bunu ispatlamak üzere önce q 'nin $q=2n+1$ gibi tek sayılara eşit olduğunu kabullenelim. Bu durumda

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} (\sin x)^p (\cos x)^{2n+1} dx &= \frac{\sin^{p+1} x}{2n+p+1} (\cos^{2n} x + \\ &\sum_{k=1}^n \frac{2^k n(n-1) \dots (n-k+1)}{(2n+p-1)(2n+p-3) \dots (2n+p-2k+1)} \cos^{2n-2k} x) \Big|_0^{2\pi} = 0 \end{aligned} \quad (3-12)$$

olur. Sonra p 'yi $p=2n+1$ olarak alırsak

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} (\cos x)^q (\sin x)^{2n+1} dx &= -\frac{\cos^{q+1} x}{2n+q+1} (\sin^{2n} x + \\ &\sum_{k=1}^n \frac{2^k n(n-1) \dots (n-k+1)}{(2n+q-1)(2n+q-3) \dots (2n+q-2k+1)} \sin^{2n-2k} x) \Big|_0^{2\pi} = 0 \end{aligned}$$

olur. Demek ki, $I(\varphi)$ 'nin sıfırdan farklı değeri p ve q 'nin çift değerlerinde mümkündür⁷.

⁷ $\int \sin^p x \cos^q x dx$ integrali $\frac{\sin^{p+1} \cos^{q-1} x}{p+q} \frac{q-1}{p+q} \int \sin^p x \cos^{q-2} x dx$ açılımına sahiptir.

p'nin de çift olması hâlinde

$$\int_0^{2\pi} \sin^{2l} x dx = -\frac{\cos x}{2l} (\sin^{2l-1} x + \sum_{k=1}^{l-1} \frac{(2l-1)(2l-3)\dots(2l-2k+1)}{2^k(l-1)(l-2)\dots(l-k)} \sin^{2l-2k-1} x) \Big|_0^{2\pi} + \frac{(2l-1)!!}{2^l l!} x \Big|_0^{2\pi} = \frac{(2l-1)!!}{2^l l!} 2\pi \quad (3-13)$$

olup bunu (3-11) denkleminde yerine yazarsak (3-6) denkleminde verilen integrali çözecek ifade analitik olarak bulunmuş olur⁵⁶:

$$\int_0^{2\pi} (\cos x)^{2l} (\sin x)^{2m} dx = \frac{(2l-1)!!(2m-1)!!}{[(2l+2m)(2l+2m-2)\dots(2m+2)] 2^m m!} 2\pi \quad (3-14)$$

Bu analitik ifade Ek 2'de *FUNCTION PHI(L12, M12)* altprogramıyla verilmiştir. Burada *L12, M12*, $\int_0^{2\pi} (\cos x)^{L12} (\sin x)^{M12} dx$ şeklinde simgeleme kullanılmıştır. Bu integralin analitik kısmın paydası $(2l+2m)(2l+2m-2)\dots(2m+2)$, *FUNCTION ADIM(LBAS, LSON)* altprogramıyla verilmiştir.

(3-7) denklemindeki θ 'ya bağlı integral

$$\int_0^{\pi} (\cos x)^p (\sin x)^q dx$$

p keyfi değerleri için $q(=2n+1)$ tek değer olursa

$$\int_0^{\pi} (\cos x)^p (\sin x)^{2n+1} dx = \frac{\sin^{p+1} x}{2n+p+1} (\cos^{2n} x + \sum_{k=1}^{l-1} \frac{2^k(n-1)(n-2)\dots(n-k+1)}{(2n+p-1)(2n+p-3)\dots(2n+p-2k+1)} \cos^{2n-2k} x) \Big|_0^{\pi} = 0 \quad (3-15a)$$

olur; $q(=2n)$ çift değer olursa

$$\int_0^{\pi} (\cos x)^p (\sin x)^{2n} dx = \frac{\sin^{p+1} x}{2n+p} (\cos^{2n-1} x + \sum_{k=1}^{l-1} \frac{(2n-1)(2n-3)\dots(2n-2k+1)}{(2n+p-2)(2n+p-4)\dots(2n+p-2k)} \cos^{2n-2k} x) \Big|_0^{\pi} + \frac{(2n-1)!!}{(2n+p)(2n+p-2)\dots(p+2)} \int_0^{\pi} \sin^p x dx \quad (3-15b)$$

şeklini alır.

- Öteki yandan $p=2l$ olursa

$$\int_0^{\pi} \sin^{2l} x \, dx = -\frac{\cos x}{2l} (\sin^{2l-1} x + \sum_{k=1}^{l-1} \frac{(2l-1)(2l-3)\dots(2l-(2k+1))}{2^k(l-1)(l-2)\dots(l-k)} \sin^{2l-2k-1} x) \Big|_0^{\pi} + \frac{(2l-1)!!}{2^l l!} x \Big|_0^{\pi} = \frac{(2l-1)!!}{2^l l!} \pi \quad (3-15c)$$

ve

$p=2l+1$ olursa

$$\int_0^{\pi} \sin^{2l+1} x \, dx = -\cos x \sum_{r=0}^l \frac{2^{2l-2r} (l!)^r (2r)!}{(2l+1)! (r!)^2} \sin^{2r} x \Big|_0^{\pi} = -\cos x \left(\frac{2^{2l} (l!)^r}{(2l+1)!} \Big|_0^{\pi} + \sin x \Big|_0^{\pi} \right) = -\cos \pi \left(\frac{2^{2l} (l!)^2}{(2l+1)!} \right) - \cos 0 \left(\frac{2^{2l} (l!)^2}{(2l+1)!} \right) = \frac{2^{2l+1} (l!)^2}{(2l+1)!} \quad (3-15d)$$

olur. (3-15c) ve (3-15d)'i (3-15b)'de gözönüne alırsak, q her zaman çift olmak üzere

çift $p(=2l)$ değerler için

$$\int_0^{\pi} \sin^{2l} x \cos^{2n} x \, dx = \frac{(2n-1)!!}{(2n+2l)(2n+2l-2)\dots(2l+2)} \frac{(2l-1)!!}{2^l l!} \pi \quad (3-16)$$

ve

tek $p(=2l+1)$ değerler için

$$\int_0^{\pi} \sin^{2l+1} x \cos^{2n} x \, dx = \frac{(2n-1)!!}{(2n+2l+1)(2n+2l-1)\dots(2l+3)} \frac{2^{2l+1} (l!)^2}{(2l+1)!} \quad (3-17)$$

olmaktadır⁵⁶. (3-16) ve (3-17) denklemleri, q her zaman çift olmak üzere p 'nin karşılıklı olarak çift ve tek değerleri için (3-7)'nin analitik çözümleridir. Bu iki denklem Ek 2'de *FUNCTION THETA(LMC, N12)* ise $\int_0^{\pi} \sin^{LMC} x \cos^{N12} x \, dx$ şeklinde simgelenmiştir. Yine paydanın hesaplanması için *FUNCTION ADIM (LBAS, LSON)* altprogramından faydalanılmıştır.

Denklem (3-8) ile verilen integral-tiplerinin analitik olarak çözülmesi için, $P_s^k(\cos \theta)$ ifadesinin analitik olarak çözülmesi gerekir. Bu ifadenin analitik çözümü⁵⁶,

$$P_s^k(\cos \theta) = \frac{(2s-1)!!}{(s-k)!} (\sin \theta)^k (\cos \theta)^{s-k} \left(1 + \sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{1}{\cos^2 \theta} \right)^j \prod_{p=1}^j \frac{(\alpha+p-1)(\beta+p-1)}{(\gamma+p-1)p} \right) \quad (3-18)$$

ile verilir. Burada

$$\alpha = \frac{k-s}{2}, \quad \beta = \frac{-s+k+1}{2}, \quad \gamma = \frac{1}{2} - s$$

ile verilir. (3-18) denklemini (3-8)'de yerine yazarsak,

$$\begin{aligned} I_{(\theta, P_s^k)} &= \int_0^\pi (\sin \theta)^l (\cos \theta)^m P_s^k(\cos \theta) d\theta \\ &= \int_0^\pi (\sin \theta)^l (\cos \theta)^m \left(\frac{(2s-1)!!}{(s-k)!} (\sin \theta)^k (\cos \theta)^{s-k} \right. \\ &\quad \left. \left(1 + \sum_{s1=0}^{\infty} \left(\frac{1}{\cos^2 \theta} \right)^j \prod_{p=1}^j \frac{(\alpha+p-1)(\beta+p-1)}{(\gamma+p-1)p} \right) \right) d\theta \end{aligned}$$

olur ki, burada da gerekli düzenlemeler yapılırsa

$$\begin{aligned} I_{(\theta, P_s^k)} &= \frac{(2s-1)!!}{(s-k)!} \left(\int_0^\pi (\sin \theta)^{l+k} (\cos \theta)^{m+s-k} d\theta \right. \\ &\quad \left. + \sum_{j=1}^{\infty} \int_0^\pi (\sin \theta)^{l+k} (\cos \theta)^{s-k-2j} d\theta \prod_{p=1}^j \frac{(\alpha+p-1)(\beta+p-1)}{(\gamma+p-1)p} \right) \quad (3-19) \end{aligned}$$

hâlini alır. (3-8) denklemini analitik olarak çözüme böylece kavuşturulmuş olup, Ek 2'de *FUNCTION ALEJAN(S,K,L,M)* altprogramıyla verilmiştir.

Denklem (3-9) ile verilen integralin analitik olarak çözülmesi için $\cos k\varphi$ 'nin analitik olarak açılımı gerekir. Bu ifadenin çözümü,

$$\begin{aligned} \cos k\varphi &= 2^{k-1} \cos^k \varphi - \frac{k}{1} 2^{k-3} \cos^{k-2} \varphi + \frac{k}{2} \binom{k-3}{1} 2^{k-5} \cos^{k-4} \varphi \\ &- \frac{k}{3} \binom{k-4}{2} 2^{k-7} \cos^{k-6} \varphi + \dots \mp \frac{k}{d} \binom{k-(d+1)}{d-1} 2^{k-(2d+1)} \cos^{k-2d} \varphi \end{aligned} \quad (3-20)$$

göz önüne alınırsa,

$$\begin{aligned} I_{(\varphi, \cos)} &= 2^{k-1} \int_0^{2\pi} (\sin \varphi)^m (\cos \varphi)^{l+k} \cos k\varphi d\varphi \\ &+ \sum_{d=1}^{k/2} (-1)^d \frac{k}{d} \binom{k-(d+1)}{d-1} 2^{k-(2d+1)} \int_0^{2\pi} (\sin \varphi)^m (\cos \varphi)^{l+k-2d} d\varphi \end{aligned} \quad (3-21)$$

elde edilir. (3-9) ile verilen $I_{(\varphi, \cos)}$ ifadesi Ek 2'de *FUNCTION PHICOS(M,N,K)* altprogramı olarak verildi.

Denklem (3-10) ile verilen integralin analitik olarak çözümlenmesi için de $\sin k\varphi$ 'nin analitik açılımı

$$\begin{aligned} \sin k\varphi &= \sin \varphi (2^{k-1} \cos^{k-1} \varphi - \binom{k-2}{1} 2^{k-3} \cos^{k-3} \varphi + \binom{k-3}{2} 2^{k-5} \cos^{k-5} \varphi \\ &- \dots \pm \binom{k-(m+1)}{m} 2^{k-(2m+1)} \cos^{k-(2m+1)} \varphi) \end{aligned} \quad (3-22)$$

gözönüne alınırsa,

$$I_{(\varphi, \sin)} = \sum_{m1=1}^d (-1)^{m1} \binom{k-(m1+1)}{m1} 2^{k-(2m1+1)} \int_0^{2\pi} (\sin \varphi)^{m+1} (\cos \varphi)^{l+k-(2m1+1)} d\varphi \quad (3-23)$$

elde edilir⁵⁶. Analitik olarak çözümlenen bu ifade Ek 2'de *FUNCTION PHISIN(M,N,K)* altprogramında sunuldu. (2-53)'de verilen fonksiyon *FUNCTION PLX(X,L,M)* altprogramında verilmiştir.

İki-merkezli nükleer çekim integrali analitik olarak 2. Bölümde denklem (2-48b) ile çıkarılmıştı. Burada gerekli bütün integraller yukarıda açıklanan altprogramlar

şeklinde verilmiştir. (2-48b) denklemi Ek 2'de *SUBROUTINE NUC2* altprogramıyla verilmiştir. 2. bölümde (2-62) denklemi ile verilen üç- merkezli nükleer çekim integrali ise Ek 2'de *SUBROUTINE NUC3* altprogramında bilgisayar'a aktarmak suretiyle bir-elektronlu integrallerin bilgisayar programlama işlemleri tamamlanmıştır.

GTO merkezlerinin seçilmesi STO'lerden farklıdır. STO'lerin aynen AO'ler gibi değerlendirilmesine rağmen GTO'ler bunun gibi değerlendirilmezler. Misal olarak yine CH_4 molekülünü gözönüne alalım:

	C		H	H	H	H	
	1s	2s	2p	1s	1s	1s	1s
	1	2	3	4	5	6	7

GTO'ler için AO'ler kendi içinde etkileşme gruplarına ayıramazlar. Meselâ $\langle 1 | 2 \rangle$, $\langle 1 | 3 \rangle$, $\langle 1 | 1 \rangle$, $\langle 2 | 2 \rangle$ gibiler. Ancak farklı AO'ler ile değerlendirilir. Yani $\langle 1 | 4 \rangle$, $\langle 1 | 5 \rangle$, $\langle 1 | 6 \rangle$, $\langle 2 | 4 \rangle$, $\langle 4 | 5 \rangle$ gibi farklı AO'leri gruplamaları GTO için yapılabilir. Bu tür integraller iki-merkezlidir. Ama nükleer çekimdeki iki-merkezli integral ise $\langle 1 | \frac{1}{3} | 2 \rangle$, $\langle 1 | \frac{1}{5} | 2 \rangle$, $\langle 1 | \frac{1}{3} | 5 \rangle$ gibidir. Burada, ortadaki $\frac{1}{r}$ 'ler merkez atomuna aittirler. Ayrıca üç-merkezli nükleer çekim integralleri $\langle 3 | \frac{1}{4} | 7 \rangle$, $\langle 3 | \frac{1}{5} | 4 \rangle$, $\langle 4 | \frac{1}{6} | 5 \rangle$ gibi integrallerdir.

Şimdiye kadar açıkladıklarımız Gaussiyen açılım-uzunluğunun tek değeri içindi. 2, 3, 4, 5 ve daha yukarı açılım-uzunluğu için daha çok eksponansiyel üstü α parametreleri kullanarak daha hassas integral değerleri elde etmek mümkündür.

Herbir dalga fonksiyonu (i. orbital için)

$$\Phi_i = \sum_{j=1}^{L_i} d_{ij} \chi(A_i, \alpha_{i,j}, l_i, m_i, n_i) \quad (3-24)$$

şeklinde ifade olunmaktadır. L_i herbir orbital ifadesi için kullanılan Gauss fonksiyonlarının sayısıdır. $d_{i,j}$, i. orbital ifadesinde yeralan j. Gauss fonksiyonunun açılım katsayısıdır. $\alpha_{i,j}$ ise Gaussiyen orbitali karakterize eden eksponansiyel üstüdür. Meselâ, $L_i = 3$ ve $2P_x$ i. orbital için

$$(2P_x)_s = d_1^{2p_x} \chi_1 + d_2^{2p_x} \chi_2 + d_3^{2p_x} \chi_3 \quad (3-25)$$

şeklinde ifade etmek mümkündür. Böylelikle bu elde ettiğimiz üst üste binme integrali

$$\langle \Phi_A | \Phi_B \rangle = \left\langle \sum_{j_1=1}^{L_1} d_{1,j_1} \chi(A, \alpha_{1,j_1}, l_1, m_1, n_1) \mid \sum_{j_2=1}^{L_2} d_{2,j_2} \chi(B, \alpha_{2,j_2}, l_2, m_2, n_2) \right\rangle$$

$$= \sum_{j_1=1}^{L_1} \sum_{j_2=1}^{L_2} d_{1,j_1} d_{2,j_2} \chi(A, \alpha_{1,j_1}, l_1, m_1, n_1) \chi(B, \alpha_{2,j_2}, l_2, m_2, n_2) \quad (3-26)$$

şeklinde yazılabilir. Kinetik enerji integrali

$$\langle \Phi_A | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Phi_B \rangle = \left\langle \sum_{j_1=1}^{L_1} \sum_{j_2=1}^{L_2} d_{1,j_1} d_{2,j_2} \chi(A, \alpha_{1,j_1}, l_1, m_1, n_1) | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi(B, \alpha_{2,j_2}, l_2, m_2, n_2) \right\rangle \quad (3-27)$$

nükleer çekim integrali ise

$$\langle \Phi_A | \frac{1}{r_C} | \Phi_B \rangle = \left\langle \sum_{j_1=1}^{L_1} \sum_{j_2=1}^{L_2} d_{1,j_1} d_{2,j_2} \chi(A, \alpha_{1,j_1}, l_1, m_1, n_1) | \frac{1}{r_C} | \chi(B, \alpha_{2,j_2}, l_2, m_2, n_2) \right\rangle \quad (3-28)$$

şeklinde yazılabilir. Buradaki farklı 2, 3, 4 ve daha yukarı açılım-uzunluğu için α değerleri kullanılarak çıkan integral değerleri bu α 'lara karşı gelen d açılım değerleri ile çarpılıp ilgili altprogramlarda kullanılmıştır.

4 SONUÇ VE TARTIŞMA

HFR denkleminin çözümü sırasında değerlendirilmesi gereken çok merkezli integraler çeşitli atom orbitalleri için 1. ve 2. bölümde verilmiş olan bağıntıların temelinde hesaplandı.

Tablo 4-1. 1s orbitali için üst üste binme integralleri.

R	Bu çalışmada		Taketa ⁵⁵		Analitik ⁵⁴
	1S-4G	1S-8G	1S-4G	1S-8G	
2	.586373700000	.586452500000	-	-	.5864529000
4	.189074000000	.189266700000	.1890740	.1892670	.1892616000
7	.019732890000	.022208330000	-	-	.0221891300
8	.007985914000	.010217120000	.0097860	.010217	.0111757000
9	.003004078000	.004594805000	-	-	.0045661630
12	.000102757400	.000354289800	.0001030	.000354	.0003747970
16	.000000336864	.000007545560	.0000003	.000008	.0000115161

Tablo 4-2. 1s orbitali için kinetik enerji integralleri.

R	Bu çalışma		Taketa ⁵⁵	
	1S-4G	1S-8G	1S-4G	1S-8G
2	.113074000000	.112765900000	-	-
4	-.002578770000	-.003045098000	-.002579	-.003048
7	-.004213721000	-.003798604000	-	-
8	-.002309783000	-.002049277000	-.002310	-.002049
9	-.001097460000	-.001039645000	-	-
12	-.000064532510	-.000111485200	-.0000650	-.000111
16	-.000000393411	-.000003338650	-.0000004	-.000003

Tablo 4-1 ve 4-2 1s türü atom orbitalleri için ($n=1, l=0, m=0$ ve $Z=1$) üst üste binme ve kinetik enerji integrallerinin değerleri verilmiştir. (2-20), (2-45) ifadelerinden görüldüğü gibi, ister bir-merkezli olsun isterse iki-merkezli kinetik enerji integralleri üst üste binme integrallerinin çeşitli tertiplerinin kombinasyonları şeklinde yazılabilmektedirler. Hesaplama, bir 1s STO 1s GTO'lerin lineer kombinasyonu şeklinde ifade edilerek yapıldı. Bulunan sonuçlar literatür ve STO için analitik ifadelerle⁵⁴

kıyaslanmıştır. Model olarak orbitallerin dört noktada merkezleşmiş durumu ele alınmıştır: Bu noktalar 1(0,0,0), 2(R,0,0), 3(0,R,0), 4(0,0,R) şeklinde alınmış olup R atomik birimlerde verilmiştir. Tablolardaki 1S-4G ve 1S-8G gösterimleri, bir STO dört ve sekiz GTO kullanılarak yapılan hesaplamalar anlamına gelir. Fonksiyonlar için $\xi = 1$, $Z = 1$ alınmıştır. Kolaylık olsun diye, Ek 2'deki programda kullanılan veriler (boyson.dat) ve bu verilerden elde edilen sonuçlar (boyson.prn) bu dört atomun R (atomlararası uzaklık)=8, M (Gaussiyen sayısı)=4, N(serilerin uzunluğu)=2 ve 3p durumu için verilmiştir.

Tablo 4-3. 1s orbitali için eksponansiyel üstler ve açılım katsayıları.

M	α_i	d_i
4G	0.1014100	0.381889000
	0.3316080	0.520378000
	1.2797300	0.200037000
	7.2337000	0.038501200
8G	.0555531000	0.077898800
	.1290370000	0.357309000
	.3156420000	0.399759000
	.8433780000	0.212334000
	2.512030000	0.073713000
	8.544680000	0.019319900
	34.73360000	0.004017700
	204.7040000	0.000620931

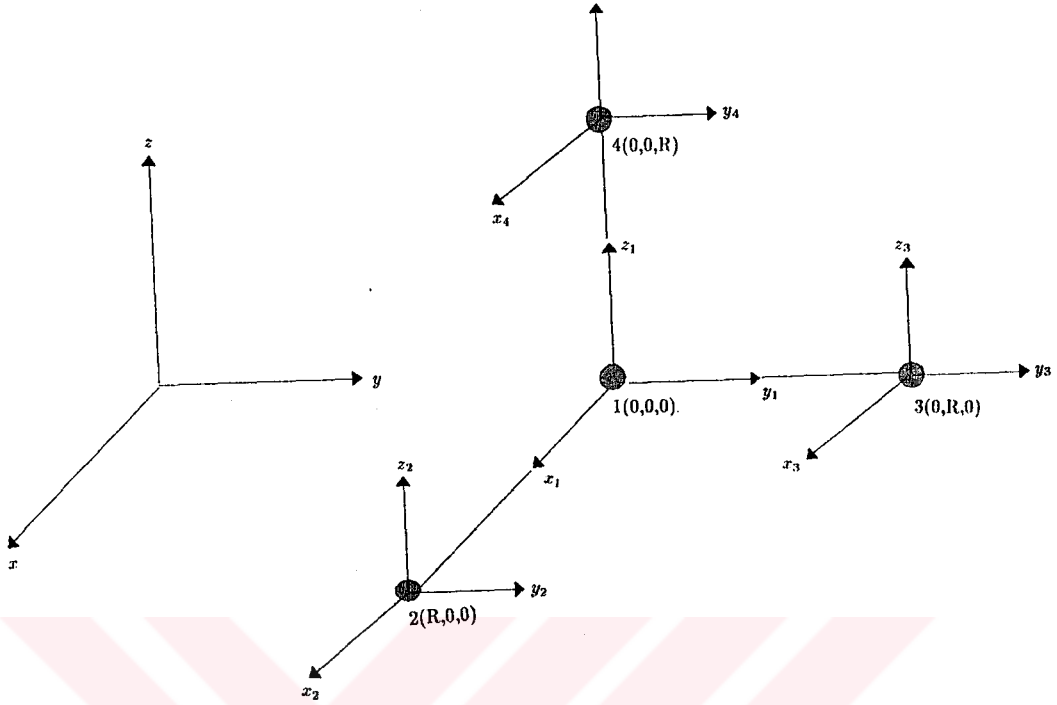
STO'lerin GTO'lere ayrılışında verilen eksponansiyel üstler(α_i 'ler) için O-ohata et al.¹²'in bulmuş olduğu değerler kullanılmıştır. Lineer kombinasyonun katsayıları (2-70) ifadesinden ve O-ohata et al.'dan yararlanılarak elde edilebilir. Hesaplamalarda kullanılan α_i ve d_i değerleri Tablo 4-3'de verilmiştir. Üst üste binme ve kinetik enerji integralleri için R=2, 4, 7, 8, 9, 12, 16 değerlerinde yapılan hesap sonuçları Tablo 4-1 ve 4-2'de sunulmuştur. M=4 ve R=2 durumunda analitik hesaplama sonucundan sapma $\Delta_2^4 = 7.95 \times 10^{-5}$ M=8 ve R=2 durumunda ise sapma $\Delta_2^8 = 4 \times 10^{-7}$ gibi olmaktadır. Baz fonksiyonlarının (kombinasyonun) artması ile analitik değerden sapma oranı yani $\frac{\Delta_2^4}{\Delta_2^8} = 189.857$ olmaktadır. Aynı kaideyle değerden $\frac{\Delta_4^4}{\Delta_4^8} = -36.81$, $\frac{\Delta_7^4}{\Delta_7^8} = -127.92$, $\frac{\Delta_8^4}{\Delta_8^8} = 3.3276$, $\frac{\Delta_9^4}{\Delta_9^8} = -54.5375$, $\frac{\Delta_{12}^4}{\Delta_{12}^8} = 13.26$, $\frac{\Delta_{16}^4}{\Delta_{16}^8} = 2.815$ olmaktadır. Demek ki, lineer kombinasyonda kullanılan Gauss fonksiyonlarının sayısının

artması, hesaplama sonuçlarının daha hassas olmasını sağlamaktadır; fakat, dağılım (paylanma) merkezlerinin arasındaki uzaklığın değeri ile bu hassaslık arasında direkt bağlantı görülmemektedir.

Kinetik enerji değerlerinin R'nin büyümesi ile hızla küçülmesi uzak mesafelerde lineer kombinasyonda yer alan Gauss fonksiyonlarının sayısının hassaslığı az etkilediği gözlemini verir. Öyleki R=2 için M=4 ve 8 hesaplamalarında fark 3.08×10^{-4} olduğu hâlde R=16 durumunda da bu fark 2.94×10^{-6} olmaktadır. Tablo 4-1 ve 4-2'den görüldüğü gibi, merkezler arasındaki uzaklığın giderek büyümesi ile lineer kombinasyonda kullanılan Gauss fonksiyonlarının sayısının artırılması, sonucu daha az etkileme yönünde eğilim göstermektedir.

Tablo 4-4. 3p orbitali için eksponansiyel üstler ve açılım katsayıları.

M	α_i	d_i
4G	0.0424396	.222981000
	0.0872582	.578310000
	0.1917640	.273254000
	1.8579000	-.014316400
8G	0.02472420000	0.01960800000
	0.05103100000	0.32451900000
	0.10010800000	0.52192500000
	0.20716400000	0.20724800000
	0.42491700000	0.00504818000
	1.24038000000	-0.01397320000
	3.81650000000	-0.00394290000
	15.83600000000	-0.00052360900



Şekil 4-1. Uygulama modeli.

3p orbitallerine ait üst üste binme ve kinetik enerji integrallerinin değerleri Şekil 4-1'deki modele esasen hesaplandı. Orbitaller, genel ve lokal koordinat sisteminde p_z olarak alınmaktadır ($Z = 1, \xi = 1, n = 3, l = 1, m = 0$). STO'lerin Gauss fonksiyonlarına ayrılışında kullanılan α_i ve d_i değerleri Tablo 4-4'de verilmiştir. Tablo 4-5 ve 4-6'da $3p\pi$ -türü iki-merkezli üst üste binme ve kinetik enerji integrallerinin $M=4$ ve $8, R=2, 4, 7, 8, 9, 12, 16$ durumları için değerleri verilmektedir. Tablolardan görüldüğü gibi, hesaplama yapılan tüm R 'lerde $M=4$ ve 8 karşılıklı değerler birbirinden 10^{-6} mertebesinde farklar oluşturmaktadır. Demek ki, $3p\pi$ -türü orbitallerden üst üste binme ve kinetik enerji integral değerlerinin hesaplanma hassasiyeti tüm uzaklıklarda baz fonksiyonlarının genişlemesine göre aynı mertebe düzenindedir ve ona bağlılık 10^{-6} gibi küçük sayılan farklarla gözlenir; π -türü orbitallerin özelliklerinden dolayı integrallerin değerleri, merkezler arası uzaklığa bağlı olarak kısmen düşük hızla küçülürler.

Tablo 4-5. $3p\pi$ – türü orbital için üst üste binme integralleri.

R	Bu çalışma		Taketa ⁵⁵	
	1S-4G	1S-8G	1S-4G	1S-8G
2	.832206500000	.832205100000	-	-
4	.493101900000	.493103800000	.493102	.493104
7	.137340800000	.137371200000	-	-
8	.081298590000	.081346460000	.081299	.081346
9	.046309060000	.046377550000	-	-
12	.007042267000	.007181212000	.007042	.007181
16	.000378116900	.000457480200	.000378	.000457

Tablo 4-6. $3p\pi$ – türü orbital için kinetik enerji integralleri.

R	Bu çalışma		Taketa ⁵⁵	
	1S-4G	1S-8G	1S-4G	1S-8G
2	.172762400000	.172756800000	-	-
4	.071980130000	.071977910000	.071980	.071978
7	.005382318000	.005376555000	-	-
8	.000575530200	.000569407800	.000576	.000569
9	-.001040031000	-.001047952000	-	-
12	-.000701426400	-.000695286300	-.000701	-.000695
16	-.000075006510	-.000072955300	-.000075	-.000073

Tablo 4-7. $3p\sigma$ – türü orbital için üst üste binme integralleri.

R	1S-4G	1S-8G
2	.530772400000	.530772400000
4	-.170592200000	-.170585500000
7	-.346532200000	-.346385900000
8	-.272775800000	-.272579200000
9	-.195616700000	-.195340100000
12	-.049815290000	-.049540710000
16	-.004398055000	-.004736328000

Tablo 4-8. $3p\sigma$ – türü orbital için kinetik enerji integralleri.

R	1S-4G	1S-8G
2	.070865490000	.070848650000
4	-.094993880000	-.095013950000
7	-.045654190000	-.045651990000
8	-.021977560000	-.021998150000
9	-.007398534000	-.007413309000
12	.002912299000	.002977334000
16	.000717787300	.000678398900

$3p\sigma$ -türü üst üste binme ve kinetik enerji integrallerinin değerleri Tablo 4-7 ve 4-8'de verilmiştir. Bu tablodan görüldüğü gibi, değerlerin merkezler arası uzaklığa bağlılığı zayıf olmaktadır. $M=4$ ve 8 karşılıklı hesapların farkı üst üste binme için 10^{-4} , kinetik enerji için 10^{-6} mertebelerinde olup merkezler arasındaki uzaklığın değerlerine göre değişmemektedir.

$3d\pi$ -türü STO'lerinin Şekil 4-1 modeline uygun $M=4$ ve 8 $R=2, 4, 7, 8, 9, 12, 16$ değerlerine göre hesaplanmış üst üste binme ve kinetik enerji integrallerinin değerleri Tablo 4-9 ve 4-10'da verilmiştir. Lineer açılım parametreleri ise Tablo 4-11'de sunulmuştur. $3d_{yz}$ $M=4$ ve 8 alınarak, hesaplama sonuçlarının farkı merkezler arasındaki uzaklığın tüm değerlerinde üst üste binme için 10^{-3} mertebesinde olsa da, kinetik enerji integrali için uzaklığın büyümesi ile bu farkların küçülmesi gözlenmektedir. Öyle ki, $R=2$ durumundaki kinetik enerji değeri için bu fark 1.65×10^{-2} olduğu halde $R=16$ durumunda bu fark 8.58×10^{-6} olmaktadır.

Tablo 4-9. $3d\pi$ – türü orbital için üst üste binme integralleri.

R	Bu çalışma		Taketa ⁵⁵	
	1S-4G	1S-8G	1S-4G	1S-8G
2	.370133300000	.364735800000	-	-
4	-.276385300000	-.282366800000	-.282754	-.282409
7	-.245721500000	-.245042000000	-	-
8	-.170750800000	-.169121400000	-.171105	-.169130
9	-.109548900000	-.108141000000	-	-
12	-.019451920000	-.020799790000	-.019459	-.020800
16	-.000854100900	-.001480048000	-.000854	-.001484

Tablo 4-10. $3d\pi$ – türü orbital için kinetik enerji integralleri.

R	Bu çalışma		Taketa ⁵⁵	
	1S-4G	1S-8G	1S-4G	1S-8G
2	.043176510000	.059528360000	-	-
4	-.173918900000	-.177469700000	-.177519	-.177497
7	-.048871660000	-.048922970000	-	-
8	-.023200800000	-.022600000000	-.023193	-.022600
9	-.009287567000	-.008649592000	-	-
12	.001003907000	.000743541700	.001007	.000744
16	.000206770100	.000198188800	.000207	.000198

Tablo 4-11. $3d$ – türü orbital için eksponansiyel üstler ve açılım katsayıları.

M	α_i	d_i
4G	0.0611571	0.359707000
	0.1471290	0.563242000
	0.3877640	0.211758000
	1.2839400	-0.030260200
8G	0.02255640000	0.00544619000
	0.05030300000	0.17889400000
	0.09935290000	0.46384100000
	0.20693700000	0.36571000000
	0.47447800000	0.12821100000
	1.24545000000	0.02388120000
	3.99370000000	0.00249686000
	23.11030000000	0.00011029500

Tablo 4-12. $3d\sigma$ – türü orbital için üst üste binme integralleri.

R	1S-4G	1S-8G
2	5.307724E-01	5.307724E-01
4	-1.705922E-01	-1.705855E-01
7	-3.465322E-01	-3.463859E-01
8	-2.727758E-01	-2.725792E-01
9	-1.956167E-01	-1.953401E-01
12	-4.981529E-02	-4.954071E-02
16	-4.398055E-03	-4.736328E-03

Tablo 4-13. $3d\sigma$ – türü orbital için kinetik enerji integralleri.

R	1S-4G	1S-8G
2	7.086549E-02	7.084865E-02
4	-9.499388E-02	-9.501395E-02
7	-4.565419E-02	-4.565199E-02
8	-2.197756E-02	-2.199815E-02
9	-7.398534E-03	-7.413309E-03
12	2.912299E-03	2.977334E-03
16	7.177873E-04	6.783989E-04

$3d\sigma$ –türü üst üste binme ve kinetik enerji integrallerinin değerleri Tablo 4-12 ve 4-13’de verilmiştir. Tablolardan görüldüğü gibi, bu değerler uzaklığın artması ile hızla küçülmekte ve M 'ye bağlı fark da 4’den 8’e geçende 10^{-2} ’den 10^{-6} ’ya küçülmektedir.

Nükleer çekim integrallerinin ifadelerine dahil olan ve çekirdekle dalga fonksiyonun merkezleştiği noktanın karşılıklı yerleşmesini belirleyen büyüklükler, sistemin geometrisini tayin eden çekirdekler ve koordinatları dahil edilmelidir. Çekirdeğe ve merkeze bağlı koordinat sistemlerinin z eksenleri üst üste düşürülmekle x ve y eksenleri paralel hâle getirilmektedir. Her iki sistem, sağ koordinat sistemi oluşturmaktadırlar (Şekil 4-1). R, θ_R, φ_R , dalga fonksiyonunun merkezleştiği noktaya bağlı koordinat sistemine göre, çekirdeğin küresel koordinatlarıdır. Nükleer çekim integrallerinin ifadesine dahil olan iki kat serinin yakınsama (yığılma) sınırlarının belirlenmesiyle ilgili olarak çeşitli orbitaller için örnek hesaplamalar yapıldı. Hesaplamaların sonuçları Tablo 4-14’de sunulmuştur. (2-48b) denklemiyle verilen iki-merkezli çekirdeğe çekim

integrallerinin değerleri analitik deęerlerle⁵⁴ kıyaslanmıştır. Tablo 4-14'de $\langle 1s_1 | \frac{1}{r_3} | 1s_1 \rangle$ ve Tablo 4-15'de $\langle 1s_1 | \frac{1}{r_3} | 1s_2 \rangle$ iki-merkezli ve üç-merkezli çekirdeğe çekim integrallerinin ($N = 2, 4, 7, 9$; $R = 2, 4, 7, 8, 9, 12, 16$; $M = 4, 8$) değerlerinin mümkün kombinasyonlarına karşılık varyantlarının hesaplanma sonuçları verilmiştir. $1s$ STO'lerinin ve bu orbitalleri ifade eden Gauss fonksiyonlarının parametreleri kinetik enerji ve üst üste binme integrallerini hesaplariken ele alınan parametrelerle aynıdır. Tablo 4-14 ve 15'de görüldüğü gibi küçük uzaklıklarda böyle potansiyelin göz önüne alınan terimlerinin sayısına göre kesin yakınsamaktadır. Öyle ki $R=2$ olduğu durumda $N=2$ ve $N=9$ karşılık hesaplamalar arasındaki fark $M=4$ için $\Delta = 5.7 \times 10^{-6}$, $M=8$ için ise $\Delta = 7.2 \times 10^{-6}$ olmaktadır. Bu uzaklıkta analitik çözümün sonucu ile hesaplama sonuçları kıyaslandığında, N ve M 'nin büyük değerlerinin daha iyi uyum sağladığı gözlenir. Fakat analitik çözümün ve hesaplama sonuçlarının farkının en küçüğü ($M=8, N=9$) $\Delta = 0.0274044$ 'dür. Merkezler arasındaki uzaklık büyüdükçe hem $M=4$ hem de $M=8$ için hesaplamaların sonuçları analitik sonuca daha yakın değerler vermektedir. Bu sonuçlarda gözlenen en önemli özellik $R=4$ değerinden sonra $N=2$ 'den serinin güçlü yakınsamasıdır. Bu hem $M=4$ hem de $M=8$ durumu için geçerlidir. Tablo 4-14 ve 4-15'de verilmiş değerlerin kıyaslanması göstermiştir ki, analitik değerden daha az sapan hiç de her zaman daha çok Gauss fonksiyonları içeren ayrılış değildir. $R=12$ durumunda $M=4$ $M=8$ oranda daha az sapma sağlamaktadır.

Tablo 4-14. 1s – türü orbital için iki-merkezli nükleer çekim integralleri.

R	N	Bu çalışma		Analitik ⁵⁴
		1S-4G	1S-8G	
2	2	-.500001000000	-.500000300000	-.47252660
	4	-.500001000000	-.500000300000	
	7	-.500001200000	-.500000400000	
	9	-.499995300000	-.499993100000	
4	2	-.250000500000	-.250000100000	-.24958700
	4	-.250000500000	-.250000100000	
	7	-.250000500000	-.250000100000	
	9	-.250000500000	-.250000100000	
7	2	-.142857400000	-.142857300000	-.14285620
	4	-.142857400000	-.142857300000	
	7	-.142857400000	-.142857300000	
	9	-.142857400000	-.142857300000	
8	2	-.125000300000	-.125000100000	-.1249999
	4	-.125000300000	-.125000100000	
	7	-.125000300000	-.125000100000	
	9	-.125000300000	-.125000100000	
9	2	-.111111300000	-.111111100000	-.1111108
	4	-.111111300000	-.111111100000	
	7	-.111111300000	-.111111100000	
	9	-.111111300000	-.111111100000	
12	2	-.083333510000	-.083333370000	-.08333333
	4	-.083333510000	-.083333370000	
	7	-.083333510000	-.083333370000	
	9	-.083333510000	-.083333370000	
16	2	-.062500130000	-.062500040000	-.62500000
	4	-.062500130000	-.062500040000	
	7	-.062500130000	-.062500040000	
	9	-.062500130000	-.062500040000	

Tablo 4-15. $1s$ – türü orbital için üç merkezli nükleer çekim integralleri.

R	N	1S-4G	1S-8G
2	2	-.000889457400	-.001132420000
	4	-.000889457400	-.001132420000
	7	-.000889457400	-.001132420000
	9	-.000889457400	-.001132420000
4	2	-.041933360000	-.041958490000
	4	-.041933360000	-.041958490000
	7	-.041933360000	-.041958490000
	9	-.041933360000	-.041958490000
7	2	-.002508381000	-.002813154000
	4	-.002508381000	-.002813154000
	7	-.002508381000	-.002813154000
	9	-.002508381000	-.002813154000
8	2	-.000889457400	-.001132420000
	4	-.000889457400	-.001132420000
	7	-.000889457400	-.001132420000
	9	-.000889457400	-.001132420000
9	2	-.000297773000	-.000452751400
	4	-.000297773000	-.000452751400
	7	-.000297773000	-.000452751400
	9	-.000297773000	-.000452751400
12	2	-.000007655078	-.000026234040
	4	-.000007655078	-.000026234040
	7	-.000007655078	-.000026234040
	9	-.000007655078	-.000026234040
16	2	-.000000018831	-.000000420662
	4	-.000000018831	-.000000420662
	7	-.000000018831	-.000000420662
	9	-.000000018831	-.000000420662

Genellikle, merkezler arasındaki uzaklığın değeri arttıkça hesaplama hassasiyetinin M'ye bağlılığı azalmaktadır. Öyle ki, R=4, M=4 ve M=8 farkları noktadan sonra 8. basamaktan itibaren görülmektedir.

Tablo 4-15, $(1s_1 | \frac{1}{r_3} | 1s_2)$ üç-merkezli nükleer çekim integrallerinin M=4, 8; N=2, 4,

7, 9; R=2, 4, 7, 8, 9, 12, 16'nın mümkün kombinasyonları için hesaplanmış değerleri vermektedir. Bu değerlerin kıyaslanması sonucu N'ye göre serinin keskin yakınsama gözlenmektedir. Öyle ki, R'de alınan tüm değerlerinde N=2 ve 9'a karşılık gelen değerler bir birinden farklı değildir. Hesaplama sonuçlarının lineer kombinasyona dahil olan Gauss fonksiyonlarının sayısına bağımlılığını karakterize eden farklar, bu nedenle tüm N'ler için ayrı olup çeşitli R'ler için 10^{-4} ile 10^{-7} arasında değişmektedirler. $3p$ -türü orbitaller için iki-merkezli $\langle 3p_1 | \frac{1}{r^3} | 3p_1 \rangle$ türü integ-rallerin M=4, 8; N=2, 4, 7, 9; R=2, 4, 7, 8, 9, 12, 16 için değerleri Tablo 4-16'da verilmiştir. R=2 için N'ye göre serinin ıraksadığı (dağıldığı) görülmektedir. Bu ıraksama M=4 ve 8 için aynı derecede geçerlidir. R=7'den başlayarak N'ye göre değerlerin sabitleşmesi gözlenir. R=12'den başlayarak, N'ye göre, serinin yakınsaması gerçekleşmiş kabul edilebilir. N'ye göre yakınsamanın gerçekleştiği durumlarda M=4 ve 8'e karşılık gelen hesaplamaların farkı 10^{-7} mertebesindedir.



Tablo 4-16. $3p$ – türü orbital için iki-merkezli nükleer çekim integralleri.

R	N	1S-4G	1S-8G
2	2	-1.024984000000	-1.749853000000
	4	1.742463000000	1.743596000000
	7	-33.070700000000	-33.156590000000
	9	729.395100000000	737.244200000000
4	2	-.315622700000	-.406211000000
	4	-.229140100000	-.229106600000
	7	-.501118000000	-.501764100000
	9	.988073100000	1.002925000000
7	2	-.155101500000	-.155102200000
	4	-.149832400000	-.149830900000
	7	-.155243300000	-.155255200000
	9	-.145569200000	-.145480500000
8	2	-.133202800000	-.133203200000
	4	-.130500200000	-.130499500000
	7	-.132625000000	-.132629600000
	9	-.129716400000	-.129690800000
9	2	-.116872200000	-.116872500000
	4	-.115372400000	-.115372100000
	7	-.116304100000	-.116306100000
	9	-.115296400000	-.115288000000
12	2	-.085763750000	-.085763970000
	4	-.085407850000	-.085407930000
	7	-.085532220000	-.085532600000
	9	-.085456550000	-.085456160000
16	2	-.063525310000	-.063525430000
	4	-.063440860000	-.063440930000
	7	-.063457460000	-.063457560000
	9	-.063451770000	-.063451830000

Tablo 4-17. $3p$ – türü orbital için üç merkezli nükleer çekim integralleri.

R	N	1S-4G	1S-8G
2	2	-.145474100000	-.145350900000
	4	-.145474100000	-.145350900000
	7	-.145474200000	-.145351000000
	9	-.145477300000	-.145354000000
4	2	-.040673700000	-.040656960000
	4	-.040673700000	-.040656960000
	7	-.040673700000	-.040656960000
	9	-.040673700000	-.040656970000
7	2	-.005626399000	-.005625633000
	4	-.005626399000	-.005625633000
	7	-.005626399000	-.005625633000
	9	-.005626399000	-.005625633000
8	2	-.002767990000	-.002767971000
	4	-.002767990000	-.002767971000
	7	-.002767990000	-.002767971000
	9	-.002767990000	-.002767971000
9	2	-.001331540000	-.001331951000
	4	-.001331540000	-.001331951000
	7	-.001331540000	-.001331951000
	9	-.001331540000	-.001331951000
12	2	-.000131555400	-.000133009300
	4	-.000131555400	-.000133009300
	7	-.000131555400	-.000133009300
	9	-.000131555400	-.000133009300
16	2	-.000004503755	-.000005275239
	4	-.000004503755	-.000005275239
	7	-.000004503755	-.000005275239
	9	-.000004503755	-.000005275239

Tablo 4-18. $3d$ – türü orbital için iki-merkezli nükleer çekim integralleri.

R	N	1S-4G	1S-8G
2	2	-1.729375000000	-1.749853000000
	4	5.405478000000	5.427635000000
	7	53.407010000000	-54.847970000000
	9	871.798500000000	943.466700000000
4	2	-.398401900000	-.406211000000
	4	-.175437700000	-.181914600000
	7	-.634910300000	-.652817500000
	9	1.172132000000	1.297016000000
7	2	-.167843200000	-.171993900000
	4	-.154258600000	-.158328100000
	7	-.163399600000	-.167696500000
	9	-.151660800000	-.155030100000
8	2	-.140915200000	-.144516100000
	4	-.133947600000	-.137506900000
	7	-.137537200000	-.141185800000
	9	-.134007900000	-.137377500000
9	2	-.121633500000	-.124815300000
	4	-.117766900000	-.120925700000
	7	-.119340800000	-.122538800000
	9	-.118118100000	-.121219400000
12	2	-.086747740000	-.089110820000
	4	-.085830170000	-.088187750000
	7	-.086040280000	-.088403080000
	9	-.085948470000	-.088304030000
16	2	-.063171910000	-.064934370000
	4	-.062954160000	-.064715350000
	7	-.062982210000	-.064744080000
	9	-.062975310000	-.064736640000

Tablo 4-19. $3d$ – türü orbital için üç merkezli nükleer çekim integralleri.

R	N	1S-4G	1S-8G
2	2	-.120833300000	-.173341300000
	4	-.120833300000	-.173341300000
	7	-.120833300000	-.173341300000
	9	-.120833700000	-.173341700000
4	2	-.023781890000	-.027969430000
	4	-.023781890000	-.027969430000
	7	-.023781890000	-.027969430000
	9	-.023781890000	-.027969430000
7	2	-.001750738000	-.001873821000
	4	-.001750738000	-.001873821000
	7	-.001750738000	-.001873821000
	9	-.001750738000	-.001873821000
8	2	-.000711932500	-.000751830300
	4	-.000711932500	-.000751830300
	7	-.000711932500	-.000751830300
	9	-.000711932500	-.000751830300
9	2	-.000285161200	-.000299937700
	4	-.000285161200	-.000299937700
	7	-.000285161200	-.000299937700
	9	-.000285161200	-.000299937700
12	2	-.000015801300	-.000018441000
	4	-.000015801300	-.000018441000
	7	-.000015801300	-.000018441000
	9	-.000015801300	-.000018441000
16	2	-.000000219063	-.000000436947
	4	-.000000219063	-.000000436947
	7	-.000000219063	-.000000436947
	9	-.000000219063	-.000000436947

R'nin küçük değerlerinde serinin yakınsamasına sebep, (2-46) ayrılışının orbitalerin üst üste binmesi durumunda geçerli olmasındandır. Şöyle ki, $3p$ -türü orbitalin yarıçapının ortalama değeri,

$$\bar{r} = \frac{1}{2Z} [3n^2 - l(l+1)] a_0 \quad (4-1)$$

ifadesinden hesaplanarak atomik birimlerde 12 bulundu⁵⁴. Tablo 4-17 $\left\langle 3p_1 \left| \frac{1}{r_3} \right| 3p_2 \right\rangle$

üç- merkezli nükleer çekim integrallerinin hesaplanan değerlerini vermektedir. Tablo- dan görüldüğü üzere, iki-merkezli integrallerde olduğu gibi üç-merkezli integrallerde de hem M'nin hem de N'ye göre R'nin küçük değerlerinde de serilerin yakınsaması gerçekleşmektedir.

$\left\langle 3d_1 \left| \frac{1}{r_3} \right| 3d_1 \right\rangle$ türü iki-merkezli çekim integrallerinin çeşitli uzaklıklarda M=4, M=8 N=2, 4, 7, 9 için hesaplama sonuçları Tablo 4-18'de verilmiştir. Bu tablodan görüldüğü üzere, 3p-türü orbitallerden oluşmuş $\left\langle 3p_1 \left| \frac{1}{r_3} \right| 3p_1 \right\rangle$ iki- merkezli integ- rallerde olduğu gibi $\bar{r}_{3d}= 10.5$ 'den başlayarak N'lerin değerlerine göre serinin yakın- saması büyük ölçüde sağlanmaktadır ve baz fonksiyonlarının genişletilmesinin bu olayı etkilemediği görülmektedir.

Tablo 4-19'da $\left\langle 3d_1 \left| \frac{1}{r_3} \right| 3d_2 \right\rangle$ türü üç-merkezli çekirdeğe çekim integrallerinin değerleri verilmiştir. N'ye göre serinin yakınsama uzaklığın tüm değerlerinde, görülmektedir. M'ye göre hassasiyet ise R değerleri büyüdükçe daha kesin sağlanmaktadır.

Sonuç olarak, farklı orbitallerden oluşturulmuş üst üste binme ve kinetik enerji in- tegral değerlerinin hesaplama hassasiyetinin M'ye bağlılığı görülmüştür, bu nedenle bu tür integrallerinin hesaplanmasında Gauss açılımlarında daha çok sayıda terimin ele alınmasını gerektirmektedir. Öteki yandan, bir-elektronlu çok-merkezli nükleer çekim integrallerinin dağılım merkeziyle çekirdek arasındaki uzaklığın belirli bir değerinden sonra M ve N'ye göre yakınsamanın keskin gerçekleşmesinden dolayı hem moleküliçi hem de moleküllerarası etkileşme potansiyellerini GTO'ler yardımıyla hesaplarken N ve M'nin küçük değerlerinde çalışmak yeterlidir. Bu, çok-atomlu sis- temlerle ilgili hesaplamalarda, çok sayıda integral değeri bulunacağından, zaman açısından oldukça önemlidir. Buna ilâveten, bu integraller hesaplanırken yaklaşım metotları (nümerik, simülasyon ve benzeri) kullanılmadığı için bulunan analitik in- tegraller oldukça hassas sonuçlar vermektedir.

5 EK AÇIKLAMALAR

EK 1. STO'LER YARDIMIYLA BULUNAN BİR MERKEZLİ BİR ELEKTRONLU İNTEGRALLER İÇİN FORTRAN BİLGİSAYAR PROGRAMI

```

DIMENSION K(100),L(100),M(100),N(100),P(100),QS(100)
COMMON/HESAP1/WA,EK
OPEN(5,FILE='BIRSLA.DAT',FORM='FORMATTED',STATUS='OLD')
OPEN(6,FILE='BIRSLA.PRN',FORM='FORMATTED',STATUS='OLD')
READ(5,21) NA
WRITE(6,21) NA
21 FORMAT(I3)
   READ(5,22) (K(I),I=1,NA)
   WRITE(6,22) (K(I),I=1,NA)
22 FORMAT(I3)
   NN=0.0
   DO 14 I=1,NA
   DO 10 JJ=1,K(I)
   NN=NN+1
   READ(5,23) L(NN),M(NN),N(NN),P(NN),QS(NN)
   WRITE(6,23) L(NN),M(NN),N(NN),P(NN),QS(NN)
23 FORMAT(3I2,3X,F8.5,1X,F5.2)
10 CONTINUE
14 CONTINUE
   J2=1
   DO 15 I=1,NA
   LN=J2
   DO 20 J1=LN,K(I)+J2
   DO 30 J2=LN,K(I)+LN-1
   IF(J1.GT.J2) GO TO 30
   IF(J1.GT.K(I).OR.J2.GT.K(I)) GO TO 30
   CALL USTUSTE(J1,J2,L(J1),L(J2),M(J1),M(J2),N(J1),N(J2),
1 P(J1),P(J2),QS(J1))
30 CONTINUE
20 CONTINUE
15 CONTINUE
   CLOSE(5)
   CLOSE(6)
   END
C
SUBROUTINE USTUSTE(I,J,LS1,LS2,MS1,MS2,NS1,NS2,XSI1,XSI2,ZZ)
COMMON/HESAP1/WA,EK
SNN1=SNN(NS1,XSI1)
SNN2=SNN(NS2,XSI2)
IF(LS1.EQ.LS2) DELLS1=1.
IF(LS1.NE.LS2) DELLS1=0.
IF(MS1.EQ.MS2) DELMS1=1.
IF(MS1.NE.MS2) DELMS1=0.
SB=SNN1*SNN2*FACT(NS1+NS2)*(XSI1+XSI2)**(-(NS1+NS2+1))*DELLS1
1 *DELMS1
WRITE(6,*)I,J,'---BIR MERK. OVER. INT.=',SB

```



```

WA=ZZ*SNN1*SNN2*FACT(NS1+NS2-1)*(XSI1+XSI2)**(-1*(NS1+NS2))*
1 DELMS1*DELS1
WRITE(6,*)I,J,'---BIR MERK. NUC. INT.=',WA
RN1K1=BUYUK(NS1+NS2,XSI1+XSI2)
RNE1K1=BUYUK(NS1+NS2-1,XSI1+XSI2)
RNE2K1=BUYUK(NS1+NS2-2,XSI1+XSI2)
EK=DELS1*DELMS1*SNN1*SNN2*(-0.5*XSI2**2*RN1K1+NS2*XSI2*
1 RNE1K1-(NS2*((NS2-1)/2.)-(LS2*(LS2+1)/2.))*RNE2K1)
WRITE(6,*) I,J,'---BIR MERK. KIN. EN.=',EK
RETURN
END

```

```

C
FUNCTION SNN(N,XSI)
SNN=0.0
SNN=(2*XSI)**(N+0.5)/SQRT(FACT(2*N))
RETURN
END

```

```

C
FUNCTION BUYUK(NS,TS)
BUYUK=0.0
BUYUK=FACT(NS)*TS**(-NS-1)
RETURN
END

```

```

C
FUNCTION FACT(N)
FACT=0.0
PRODT=1.0
IF (N.EQ.0) GO TO 20
DO 100 I=1,N
100 PRODT=PRODT*I
20 FACT=PRODT
RETURN
END

```

C atomu için birsla.dat verileri

```

1
3
0 0 1 5.70000 6.00
0 0 2 1.62500 6.00
1 1 2 1.62500 6.00

```

C atomu için birsla.prn sonuçları

```

1
3
0 0 1 5.70000 6.00
0 0 2 1.62500 6.00
1 1 2 1.62500 6.00
1 1--BIR MERK. OVER. INT.= 1.000000
1 1--BIR MERK. NUC. INT.= -34.200000
1 1--BIR MERK. KIN. EN.= 16.245000
1 2--BIR MERK. OVER. INT.= 2.204783E-01

```

1	2--BIR MERK. NUC. INT.=	-3.230007
1	2--BIR MERK. KIN. EN.=	-5.131633E-01
1	3--BIR MERK. OVER. INT.=	0.000000E+00
1	3--BIR MERK. NUC. INT.=	0.000000E+00
1	3--BIR MERK. KIN. EN.=	0.000000E+00
2	2--BIR MERK. OVER. INT.=	1.000000
2	2--BIR MERK. NUC. INT.=	-4.875000
2	2--BIR MERK. KIN. EN.=	4.401042E-01
2	3--BIR MERK. OVER. INT.=	0.000000E+00
2	3--BIR MERK. NUC. INT.=	0.000000E+00
2	3--BIR MERK. KIN. EN.=	0.000000E+00
3	3--BIR MERK. OVER. INT.=	1.000000
3	3--BIR MERK. NUC. INT.=	-4.875000
3	3--BIR MERK. KIN. EN.=	1.320313

H, He, Li, Be, C ve Ne atomları için bir elektronlu bir-merkezli integral değerleri

H atomu

1	1--BIR MERK. OVER. INT.=	1.000000
1	1--BIR MERK. NUC. INT.=	-1.000000
1	1--BIR MERK. KIN. EN.=	5.000000E-01

He atomu

1	1--BIR MERK. OVER. INT.=	1.000000
1	1--BIR MERK. NUC. INT.=	-3.375000
1	1--BIR MERK. KIN. EN.=	1.423828

Li atomu

1	1--BIR MERK. OVER. INT.=	1.000000
1	1--BIR MERK. NUC. INT.=	-8.100000
1	1--BIR MERK. KIN. EN.=	3.645000
1	2--BIR MERK. OVER. INT.=	4.627162E-01
1	2--BIR MERK. NUC. INT.=	-1.850865
1	2--BIR MERK. KIN. EN.=	-2.082226E-02
2	2--BIR MERK. OVER. INT.=	1.000000
2	2--BIR MERK. NUC. INT.=	-1.950000
2	2--BIR MERK. KIN. EN.=	2.816667E-01

Be atomu

1	1--BIR MERK. OVER. INT.=	9.999999E-01
1	1--BIR MERK. NUC. INT.=	-14.800000
1	1--BIR MERK. KIN. EN.=	6.844999
1	2--BIR MERK. OVER. INT.=	5.138614E-01
1	2--BIR MERK. NUC. INT.=	-3.871089
1	2--BIR MERK. KIN. EN.=	6.337645E-02
2	2--BIR MERK. OVER. INT.=	1.000000
2	2--BIR MERK. NUC. INT.=	-3.900000

2 2--BIR MERK. KIN. EN.= 6.337499E-01

C atomu

1 1--BIR MERK. OVER. INT.= 1.000000
 1 1--BIR MERK. NUC. INT.= -34.200000
 1 1--BIR MERK. KIN. EN.= 16.245000
 1 2--BIR MERK. OVER. INT.= 2.204783E-01
 1 2--BIR MERK. NUC. INT.= -3.230007
 1 2--BIR MERK. KIN. EN.= -5.131633E-01
 1 3--BIR MERK. OVER. INT.= 0.000000E+00
 1 3--BIR MERK. NUC. INT.= 0.000000E+00
 1 3--BIR MERK. KIN. EN.= 0.000000E+00
 2 2--BIR MERK. OVER. INT.= 1.000000
 2 2--BIR MERK. NUC. INT.= -4.875000
 2 2--BIR MERK. KIN. EN.= 4.401042E-01
 2 3--BIR MERK. OVER. INT.= 0.000000E+00
 2 3--BIR MERK. NUC. INT.= 0.000000E+00
 2 3--BIR MERK. KIN. EN.= 0.000000E+00
 3 3--BIR MERK. OVER. INT.= 1.000000
 3 3--BIR MERK. NUC. INT.= -4.875000
 3 3--BIR MERK. KIN. EN.= 1.320313

Ne atomu

1 1--BIR MERK. OVER. INT.= 1.000000
 1 1--BIR MERK. NUC. INT.= -97.000000
 1 1--BIR MERK. KIN. EN.= 47.045000
 1 2--BIR MERK. OVER. INT.= 2.411001E-01
 1 2--BIR MERK. NUC. INT.= -10.146290
 1 2--BIR MERK. KIN. EN.= -1.500647
 1 3--BIR MERK. OVER. INT.= 0.000000E+00
 1 3--BIR MERK. NUC. INT.= 0.000000E+00
 1 3--BIR MERK. KIN. EN.= 0.000000E+00
 1 4--BIR MERK. OVER. INT.= 0.000000E+00
 1 4--BIR MERK. NUC. INT.= 0.000000E+00
 1 4--BIR MERK. KIN. EN.= 0.000000E+00
 1 5--BIR MERK. OVER. INT.= 0.000000E+00
 1 5--BIR MERK. NUC. INT.= 0.000000E+00
 1 5--BIR MERK. KIN. EN.= 0.000000E+00
 2 2--BIR MERK. OVER. INT.= 9.999999E-01
 2 2--BIR MERK. NUC. INT.= -14.625000
 2 2--BIR MERK. KIN. EN.= 1.425937
 2 3--BIR MERK. OVER. INT.= 0.000000E+00
 2 3--BIR MERK. NUC. INT.= 0.000000E+00
 2 3--BIR MERK. KIN. EN.= 0.000000E+00
 2 4--BIR MERK. OVER. INT.= 0.000000E+00
 2 4--BIR MERK. NUC. INT.= 0.000000E+00
 2 4--BIR MERK. KIN. EN.= 0.000000E+00
 2 5--BIR MERK. OVER. INT.= 0.000000E+00
 2 5--BIR MERK. NUC. INT.= 0.000000E+00
 2 5--BIR MERK. KIN. EN.= 0.000000E+00
 3 3--BIR MERK. OVER. INT.= 9.999999E-01

3 3---BIR MERK. NUC. INT.= -14.625000
3 3---BIR MERK. KIN. EN.= 4.277812
3 4---BIR MERK. OVER. INT.= 0.000000E+00
3 4---BIR MERK. NUC. INT.= 0.000000E+00
3 4---BIR MERK. KIN. EN.= 0.000000E+00
3 5---BIR MERK. OVER. INT.= 0.000000E+00
3 5---BIR MERK. NUC. INT.= 0.000000E+00
3 5---BIR MERK. KIN. EN.= 0.000000E+00
4 4---BIR MERK. OVER. INT.= 9.999999E-01
4 4---BIR MERK. NUC. INT.= -14.625000
4 4---BIR MERK. KIN. EN.= 4.277812
4 5---BIR MERK. OVER. INT.= 0.000000E+00
4 5---BIR MERK. NUC. INT.= 0.000000E+00
4 5---BIR MERK. KIN. EN.= 0.000000E+00
5 5---BIR MERK. OVER. INT.= 9.999999E-01
5 5---BIR MERK. NUC. INT.= -14.625000
5 5---BIR MERK. KIN. EN.= 4.277812



EK 2. GTO'LER YARDIMIYLA BULUNAN ÇOK MERKEZLİ BİR ELEKTRONLU İNTEGRALLER İÇİN FORTRAN BİLGİSAYAR PROGRAMI

```

DIMENSION K(100),L(100),M(100),N(100),P(100),QS(100)
DIMENSION XO(100),YO(100),ZO(100),XM(100),YM(100),ZM(100)
COMMON/PSAY/PI
COMMON/SONSUZ/JS1S2
COMMON/ADGRUP/ALPHA(50,10),DHALP(50,10)
COMMON/AC/NT
OPEN(5,FILE='BOYSON.DAT',FORM='FORMATTED',STATUS='OLD')
OPEN(6,FILE='BOYSON.PRN',FORM='FORMATTED',STATUS='OLD')
PI=4*ATAN(1.00)
C MOLEKULDEKI ATOM SAYISI (NA)
WRITE(6,189)
189 FORMAT('GIRILEN DEGERLER')
WRITE(6,301)
301 FORMAT(2X,'MOLEKULDEKI ATOM SAYISI (NA)')
READ(5,21) NA
WRITE(6,21) NA
21 FORMAT(I3)
C MOLEKULDEKI HERBİR ATOMUN ORBITAL SAYISI (K(I))
C
C MERKEZ ATOMUN KOORDİNATLARININ VE YUKUNUN GIRILMESİ
KTOP=0
DO 11 I=1,NA
READ(5,22) K(I)
WRITE(6,22) K(I)
22 FORMAT(I3)
KTOP=K(I)+KTOP
READ(5,32) XM(I),YM(I),ZM(I),QS(I)
WRITE(6,32) XM(I),YM(I),ZM(I),QS(I)
32 FORMAT(4(3X,F12.8))
11 CONTINUE
NN=0.0
DO 14 I=1,NA
DO 10 JJ=1,K(I)
NN=NN+1
READ(5,23) L(NN),M(NN),N(NN)
WRITE(6,23) L(NN),M(NN),N(NN)
23 FORMAT(3I2)
READ(5,24) XO(NN),YO(NN),ZO(NN)
WRITE(6,24) XO(NN),YO(NN),ZO(NN)
24 FORMAT(3(3X,F12.8))
10 CONTINUE
14 CONTINUE
WRITE(6,302)
302 FORMAT(2X,'KESİLME SINIRINI (JS1S2)')
READ(5,222) JS1S2
WRITE(6,222) JS1S2
222 FORMAT(I2)

```

```

WRITE(6,400)
400 FORMAT(3X,'ACILIM KATSAYISI')
READ(5,401) NT
WRITE(6,401) NT
401 FORMAT(I2)
DO 201 IJ1=1,KTOP
DO 202 IJ2=1,NT
READ(5,403) ALPHA(IJ1,IJ2),DHALP(IJ1,IJ2)
WRITE(6,403) ALPHA(IJ1,IJ2),DHALP(IJ1,IJ2)
403 FORMAT(2(2X,F15.11))
202 CONTINUE
201 CONTINUE
WRITE(6,89)
89 FORMAT(30('*'))
kl=0
km=k(1)
DO 15 I=1,NA
DO 20 J1=1+KL,K(I)+kl
DO 30 J2=1+Km,ktop
CALL OVERLA(J1,J2,L(J1),L(J2),M(J1),M(J2),N(J1),N(J2),
1 XO(J1),YO(J1),ZO(J1),XO(J2),YO(J2),ZO(J2))
CALL KINETI(J1,J2,L(J1),L(J2),M(J1),M(J2),N(J1),N(J2),
1 XO(J1),YO(J1),ZO(J1),XO(J2),YO(J2),ZO(J2))
30 CONTINUE
20 CONTINUE
KL=K(I)+kl
km=km+k(i+1)
15 CONTINUE
WRITE(6,*)'-----'
write(6,*)'NUKLEER CEKIM INTEGRALLER'
WRITE(6,*)'-----'
DO 615 I=1,NA
DO 620 J1=1,ktop
DO 630 J2=1,ktop
RI1I2=(XO(J1)-XO(J2))**2+(YO(J1)-YO(J2))**2+(ZO(J1)-ZO(J2))**2
RI1MI=(XO(J1)-XM(I))**2+(YO(J1)-YM(I))**2+(ZO(J1)-ZM(I))**2
RI2MI=(XO(J2)-XM(I))**2+(YO(J2)-YM(I))**2+(ZO(J2)-ZM(I))**2
IF(RI1I2.EQ.0.0.AND.RI1MI.EQ.0.0.AND.RI2MI.EQ.0.0) GO TO 630
IF(RI1I2.EQ.0.0.AND.RI1MI.NE.0.0) GO TO 31
IF(RI1I2.NE.0.0) GO TO 37
37 CALL NUC3(I,J1,J2,L(J1),L(J2),M(J1),M(J2),N(J1),N(J2),
1 XO(J1),XO(J2),XM(I),YO(J1),YO(J2),YM(I),ZO(J1),ZO(J2),ZM(I),
2 QS(I))
GO TO 630
31 CALL NUC2(I,J1,J2,L(J1),L(J2),M(J1),M(J2),N(J1),N(J2),
2 XO(J1),XM(I),YO(J1),YM(I),ZO(J1),ZM(I),QS(I))
630 CONTINUE
620 CONTINUE
615 CONTINUE
CLOSE(5)
CLOSE(6)
END
C
SUBROUTINE OVERLA(J1,J2,L1,L2,M1,M2,N1,N2,XA,YA,ZA,XB,

```

```

1 YB,ZB)
COMMON/ADGRUP/ALPHA(50,10),DHALP(50,10)
COMMON/AC/NT
OVTOP=0.0
DO 10 MN1=1,NT
DO 15 MN2=1,NT
A1=ALPHA(J1,MN1)
A2=ALPHA(J2,MN2)
AA1=SQRT(ORM(L1,A1)*ORM(M1,A1)*ORM(N1,A1))
AA2=SQRT(ORM(L2,A2)*ORM(M2,A2)*ORM(N2,A2))
RAB2=(XB-XA)**2+(YB-YA)**2+(ZB-ZA)**2
USTU=EXP((-A1*A2*RAB2)/(A1+A2))
OO=AA1*AA2*USTU*OVER(L1,L2,A1,A2,XA,XB)*OVER(M1,M2,A1,A2,YA,YB)*
1 OVER(N1,N2,A1,A2,ZA,ZB)
OO1=DHALP(J1,MN1)*DHALP(J2,MN2)*OO
OVTOP=OVTOP+OO1
15 CONTINUE
10 CONTINUE
WRITE(6,51) J1,J2,OVTOP
51 FORMAT(2I3,2X,'OVERLAP:',F19.12)
RETURN
END

```

C

```

SUBROUTINE KINETI(J1,J2,L1,L2,M1,M2,N1,N2,XA,YA,ZA,XB,
1 YB,ZB)
COMMON/ADGRUP/ALPHA(50,10),DHALP(50,10)
COMMON/AC/NT
TK1=0.0
DO 10 MN1=1,NT
DO 15 MN2=1,NT
A1=ALPHA(J1,MN1)
A2=ALPHA(J2,MN2)
AA1=SQRT(ORM(L1,A1)*ORM(M1,A1)*ORM(N1,A1))
AA2=SQRT(ORM(L2,A2)*ORM(M2,A2)*ORM(N2,A2))
RAB2=(XB-XA)**2+(YB-YA)**2+(ZB-ZA)**2
O1=OVER(L1,L2,A1,A2,XA,XB)*OVER(M1,M2,A1,A2,YA,YB)*
1 OVER(N1,N2,A1,A2,ZA,ZB)
OLA2=OVER(L1,L2+2,A1,A2,XA,XB)*OVER(M1,M2,A1,A2,YA,YB)*
2 OVER(N1,N2,A1,A2,ZA,ZB)
OMA2=OVER(L1,L2,A1,A2,XA,XB)*OVER(M1,M2+2,A1,A2,YA,YB)*
1 OVER(N1,N2,A1,A2,ZA,ZB)
ONA2=OVER(L1,L2,A1,A2,XA,XB)*OVER(M1,M2,A1,A2,YA,YB)*
1 OVER(N1,N2+2,A1,A2,ZA,ZB)
OLE2=OVER(L1,L2-2,A1,A2,XA,XB)*OVER(M1,M2,A1,A2,YA,YB)*
1 OVER(N1,N2,A1,A2,ZA,ZB)
OME2=OVER(L1,L2,A1,A2,XA,XB)*OVER(M1,M2-2,A1,A2,YA,YB)*
1 OVER(N1,N2,A1,A2,ZA,ZB)
ONE2=OVER(L1,L2,A1,A2,XA,XB)*OVER(M1,M2,A1,A2,YA,YB)*
1 OVER(N1,N2-2,A1,A2,ZA,ZB)
TK=AA1*AA2*EXP((-A1*A2*RAB2)/(A1+A2))*(A2*(2*(L2+M2+N2)+3)
2 *O1-2*A2**2*(OLA2+OMA2+ONA2)-0.5*L2*(L2-1)*OLE2-0.5*M2*
3 (M2-1)*OME2-0.5*N2*(N2-1)*ONE2)
TK2=DHALP(J1,MN1)*DHALP(J2,MN2)*TK
TK1=TK1+TK2

```

```

15 CONTINUE
10 CONTINUE
  WRITE(6,52) J1,J2,TK1
52 FORMAT(2I3,2X,'KIN.EN.:',F19.12)
  END
C
  SUBROUTINE NUC2(I,J1,J2,LA,LB,MA,MB,NA,NB,AX,CX,AY,CY,
1 AZ,CZ,QS)
  COMMON/ADGRUP/ALPHA(50,10),DHALP(50,10)
  COMMON/SONSUZ/JS1S2
  COMMON/PSAY/PI
  COMMON/AC/NT
  REAL*8 FACT
  UCLE1=0.0
  DO 10 MN1=1,NT
  DO 15 MN2=1,NT
  AA=ALPHA(J1,MN1)
  AB=ALPHA(J2,MN2)
  AA1=SQRT(ORM(LA,AA)*ORM(MA,AA)*ORM(NA,AA))
  AA2=SQRT(ORM(LB,AB)*ORM(MB,AB)*ORM(NB,AB))
  XAC=AX-CX
  YAC=AY-CY
  ZAC=AZ-CZ
  RAC=SQRT(XAC**2+YAC**2+ZAC**2)
  IF(RAC.EQ.0.0) GO TO 103
  THER=ACOS(ZAC/RAC)
  IF(XAC.EQ.0.0) GO TO 105
  PHIR=ATAN(YAC/XAC)
  GO TO 104
103 THER=0.0
105 PHIR=0.0
104 UCLE2=0.0
  DO 20 L=0,JS1S2
  ATA=(-1)**L/RAC**(L+1)
  RA1=RR(LA+LB+MA+MB+NA+NB+2+L,AA+AB)
  THEH1=PHI(LA+LB,MA+MB)
  SL=L
  ALAJ1=ALEJAN(SL,0,LA+LB+MA+MB+1,NA+NB)
  ALKA=PLX(COS(THER),L,0)
  TI1H=THEH1*ALAJ1*ALKA
  ATOP=0.0
  DO 25 M=1,L
  SAB1=FACT(L-M)/FACT(L+M)
  THRI1=PHICOS(MA+MB,LA+LB,M)
  THRI2=PHISIN(MA+MB,LA+LB,M)
  ALAJ2=ALEJAN(SL,M,LA+LB+MA+MB+1,NA+NB)
  TI2H=SAB1*((THRI1*COS(M*PHIR)+THRI2*SIN(M*PHIR))*ALAJ2)
  1 *PLX(COS(THER),L,M)
  ATOP=ATOP+TI2H
25 CONTINUE
  UCLE1=ATA*RA1*(TI1H+2*ATOP)
  UCLE2=UCLE2+UCLE1
20 CONTINUE
18 TWONC=-QS*UCLE2

```



```

TWOMER=AA1*AA2*TWONC
UCLE=DHALP(J1,MN1)*DHALP(J2,MN2)*TWOMER
UCLE11=UCLE11+UCLE
15 CONTINUE
10 CONTINUE
WRITE(6,53) J1,J2,I,UCLE11
53 FORMAT(2I3,2X,'1/',I2,1X,'iki mer.:',F19.12)
RETURN
END
C
SUBROUTINE NUC3(I,J1,J2,LA,LB,MA,MB,NA,NB,AX,BX,CX,AY,BY,CY,
1 AZ,BZ,CZ,QS)
COMMON/ADGRUP/ALPHA(50,10),DHALP(50,10)
COMMON/SONSUZ/JS1S2
COMMON/PSAY/XI
AA=ALPHA(J1,MN1)
AB=ALPHA(J2,MN2)
AA1=SQRT(ORM(LA,AA)*ORM(MA,AA)*ORM(NA,AA))
AA2=SQRT(ORM(LB,AB)*ORM(MB,AB)*ORM(NB,AB))
XD=(AA*AX+AB*BX)/(AA+AB)
YD=(AA*AY+AB*BY)/(AA+AB)
ZD=(AA*AZ+AB*BZ)/(AA+AB)
RCD=SQRT(((CX-XD)**2+(CY-YD)**2+(CZ-ZD)**2)
RAB=SQRT(((AX-BX)**2+(AY-BY)**2+(AZ-BZ)**2)
IF(RCD.EQ.0.0) GO TO 103
TAK1=((ZD-CZ)/RCD)
TAR=ACOS(TAK1)
IF((XD-CX).EQ.0.0) GOTO 105
TAK2=(YD-CY)/(XD-CX)
PIR=ATAN(TAK2)
GO TO 104
103 TAR=0.0
105 PIR=0.0
104 XDA=XD-AX
YDA=YD-AY
ZDA=ZD-AZ
XDB=XD-BX
YDB=YD-BY
ZDB=ZD-BZ
ALFAD=AA+AB
THREE=0.0
SON1=LA
IF(XDA.EQ.0.0) SON1=0.
DO 41 K1=0,SON1
IF(XDA.NE.0.0) ABB1=LNKN(LA,K1)*XDA**(LA-K1)
IF(XDA.EQ.0.0) ABB1=1
SON2=MA
IF(YDA.EQ.0.0) SON2=0.
DO 42 K2=0,SON2
IF(YDA.NE.0.0) ABB2=LNKN(MA,K2)*YDA**(MA-K2)
IF(YDA.EQ.0.0) ABB2=1.
SON3=NA
IF(ZDA.EQ.0.0) SON3=0.
DO 43 K3=0,SON3

```

```

IF(ZDA.NE.0.0) ABB3=LNKN(NA,K3)*ZDA**(NA-K3)
IF(ZDA.EQ.0.0) ABB3=1.
SON4=LB
IF(XDB.EQ.0.0) SON4=0.
DO 44 K4=0,SON4
IF(XDB.NE.0.0) ABB4=LNKN(LB,K4)*XDB**(LB-K4)
IF(XDB.EQ.0.0) ABB4=1.
SON5=MB
IF(YDB.EQ.0.0) SON5=0.
DO 45 K5=0,SON5
IF(YDB.NE.0.0) ABB5=LNKN(MB,K5)*YDB**(MB-K5)
IF(YDB.EQ.0.0) ABB5=1.
SON6=NB
IF(ZDB.EQ.0.0) SON6=0.
DO 46 K6=0,SON6
IF(ZDB.NE.0.0) ABB6=LNKN(NB,K6)*ZDB**(NB-K6)
IF(ZDB.EQ.0.0) ABB6=1.
UC4=0.0
DO 120 L=0,JS1S2
ATA3=(-1)**L/RCD**(L+1)
RAD1=RR(K1+K2+K3+K4+K5+K6+L+2,ALFAD)
AP1=PHI(K1+K4,K2+K5)
SL=L
AL1=ALEJAN(SL,0,K1+K2+K4+K5+1,K3+K6)
PL1=PLX(COS(TAR),L,0)
T1H1=AP1*AL1*PL1
A3TOP=0.0
DO 125 M=1,L
SB1=FACT(L-M)/FACT(L+M)
PHC1=PHICOS(K2+K5,K1+K4,M)
PHS1=PHISIN(K2+K5,K1+K4,M)
AL2=ALEJAN(SL,M,K1+K2+K4+K5+1,K3+K6)
PL2=PLX(COS(TAR),L,M)
T2H2=SB1*AL2*(PHC1*PL2*COS(M*PIR)+PHS1*PL2*SIN(M*PIR))
A3TOP=A3TOP+T2H2
125 CONTINUE
UC3=ATA3*RAD1*(T1H1+2*A3TOP)
UC4=UC4+UC3
120 CONTINUE
18 ABBN=ABB1*ABB2*ABB3*ABB4*ABB5*ABB6
THEEN=ABBN*UC4
THREE=THEEN+THREE
46 CONTINUE
45 CONTINUE
44 CONTINUE
43 CONTINUE
42 CONTINUE
41 CONTINUE
EE1=EXP(-AA*AB*RAB**2/(AA+AB))
UNKA=-QS*EE1*THREE
UCMER=AA1*AA2*UNKA
UCLE4=DHALP(J1,MN1)*DHALP(J2,MN2)*UCMER
UCLE3=UCLE3+UCLE4
15 CONTINUE

```

```

10 CONTINUE
  WRITE(6,54) J1,J2,I,UCLE3
54 FORMAT(2I3,2X,'1/',I2,1X,'uc mer.:',F19.12)
  RETURN
  END
C
  FUNCTION PLX(X,L,M)
  REAL*8 FACT
  ATOP=0.0
  PLX=0.0
  DO 10 K=0,(L-M)/2
  TA=(-1)**K*(FACT(2*L-2*K)/(FACT(K)*FACT(L-M-2*K)*FACT(L-K)))
  1 *X**(L-M-2*K)
  ATOP=ATOP+TA
10 CONTINUE
  PLX=(1-X**2)**(M/2.)**2.**(-L)*ATOP
  RETURN
  END
C
  FUNCTION THETA(LMC,N12)
  COMMON/PSAY/PI
  REAL*8 FACT2,FACT,ICC,ICB,SST
  THETA=0.0
  NA2=N12/2
  LC2=LMC/2
  LT2=(LMC-1)/2
  LCBAS=2*LC2+2
  LCSON=2*NA2+2*LC2
  ICB=ADIM(LCBAS,LCSON)
  ST0=0.0
  ITBAS=2*LT2+3
  ITSON=2*NA2+2*LT2+1
  ICC=ADIM(ITBAS,ITSON)
  ST1=(FACT2(2*NA2-1)/ICC)**2**((2*LT2+1)*FACT(LT2)**2/FACT(2*LT2+1))
  ST2=(FACT2(2*NA2-1)/ICB)*(FACT2(2*LC2-1)*PI/(2**LC2*FACT(LC2)))
  NN1=MOD(N12,2)
  LLMC=MOD(LMC,2)
  IF(NN1.NE.0) SST=ST0
  IF(NN1.EQ.0.AND.LLMC.EQ.0) SST=ST2
  IF(NN1.EQ.0.AND.LLMC.NE.0) SST=ST1
  THETA=SST
  RETURN
  END
C
  FUNCTION ADIM(LBAS,LSON)
  REAL*8 ICA
  ADIM=0.0
  ICA=1
  DO 10 I=LBAS,LSON,2
  ICA=ICA*I
10 CONTINUE
  ADIM=ICA
  RETURN
  END

```

```

C
FUNCTION LNKN(LN,KN)
REAL*8 FACT
LNKN=1
LNKN=FACT(LN)/(FACT(KN)*FACT(LN-KN))
RETURN
END

C
FUNCTION RR(LTOP,AAT)
COMMON/PSAY/PI
REAL*8 FACT2,FACT
RR=0.0
N=(LTOP)/2
N1=(LTOP-1)/2
TIR=FACT(N1)/(2*AAT**(N1+1))
CIR=FACT2(2*N-1)/(2**(N+1)*AAT**N)*SQRT(PI/AAT)
LLTOP=MOD(LTOP,2)
IF(LLTOP.EQ.0) CCIR=CIR
IF(LLTOP.NE.0) CCIR=TIR
RR=CCIR
RETURN
END

C
FUNCTION FACT(N)
REAL*8 PRODT,FACT
FACT=1.0
PRODT=1.0
IF(N.EQ.0) GO TO 20
DO 100 I=1,N
100 PRODT=PRODT*I
20 FACT=PRODT
RETURN
END

C
FUNCTION FACT2(LAB)
REAL*8 PRODT,FACT2
FACT2=1.0
PRODT=1.0
IF (LAB.EQ.0) GO TO 20
DO 10 I=1,LAB,2
10 PRODT=PRODT*I
20 FACT2=PRODT
RETURN
END

C
FUNCTION PHI(L12,M12)
REAL*8 FACT,FACT2,ICA
double precision ccif,cif,tif
PHI=0.0
PI=3.141592654
ML12=MOD(L12,2)
MM12=MOD(M12,2)
LA2=L12/2
MA2=M12/2

```

```

LBAS=2*MA2+2
LSON=2*LA2+2*MA2
ICA=ADIM(LBAS,LSON)
TIF=0.0
LAA2=2*LA2-1
MAA2=2*MA2-1
CIF=(FACT2(LAA2)*FACT2(MAA2)/ICA)*(2*PI/(2**MA2
1 *FACT(MA2)))
IF(ML12.EQ.0.AND.MM12.EQ.0) CCIF=CIF
IF(ML12.NE.0.OR.MM12.NE.0) CCIF=TIF
PHI=CCIF
RETURN
END

```

C

```

FUNCTION ORM(LL,AA)
COMMON/PSAY/PI
REAL*8 FACT,FACT2
ORM=0.0
IF(LL.EQ.0) GOTO 100
LAB=(2*LL-1)
ANAX=(2**(2*(LL))*AA**LL/FACT2(LAB))*(SQRT(2*AA/PI))
GOTO 110
100 ANAX=SQRT(2*AA/PI)
110 ORM=ANAX
RETURN
END

```

C

```

FUNCTION OVER(LL1,LL2,CA1,CA2,XXA,XXB)
COMMON/PSAY/PI
REAL*8 FACT,FACT2
OVER=0.0
AD=CA1+CA2
XD=(CA1*XXA+CA2*XXB)/AD
XDA=XD-XXA
XDB=XD-XXB
OX=0.0
OX1=0.0
DO 10 K1=0,LL1
ABB1=LNKN(LL1,K1)*XDA**(LL1-K1)
DO 11 K2=0,LL2
ABB2=LNKN(LL2,K2)*XDB**(LL2-K2)
JDD=K1+K2
IPPP=MOD(JDD,2)
IF(XXA.EQ.0.0.AND.XXB.EQ.0.0) JDD=LL1+LL2
IF(IPPP.EQ.0.0) OX1=ABB1*ABB2*FACT2(JDD-1)
1 *SQRT(PI/AD)/(2*AD)**(JDD/2.)
IF(IPPP.NE.0.0) OX1=0.0
OX=OX+OX1
11 CONTINUE
10 CONTINUE
OVER=OX
RETURN
END

```

C

```

FUNCTION ALEJAN(S,K,L,M)
REAL*8 FACT,FACT2
ALEJAN=0.0
MN01=L+K
MN02=M+S-K
THE1=THETA(MN01,MN02)
ALPHA=FLOAT(K-S)/2.
BETA=FLOAT(K-S+1.)/2.
GAMA=0.5-S
J=1
10 A1=ALPHA+J-1
   B1=BETA+J-1
   G1=(GAMA+J-1.)*J
   IF(A1.EQ.0.0.OR.B1.EQ.0.0.OR.G1.EQ.0.0) GOTO 20
   J=J+1
   GOTO 10
20 MK=J-1
   TOP=0.0
   DO 100 I=1,MK
     TP1=1.
     MN03=L+K
     MN04=S-K-2*I
     THE2=THETA(MN03,MN04)
     DO 200 LL=1,I
       A2=ALPHA+LL-1
       B2=BETA+LL-1
       G2=(GAMA+LL-1.)*LL
       SERI=(A2*B2/G2)
       TP1=TP1*SERI
200 CONTINUE
     TOP=TP1*THE2+TOP
100 CONTINUE
   MK12=2*S-1
   MK34=S-K
   ALEJAN=(FACT2(MK12)/FACT(MK34))*(THE1+TOP)
   RETURN
END

```

```

C
FUNCTION PHISIN(M,N,K)
DOUBLE PRECISION BB,A,ab1,phi1
PHISIN=0.0
BB=0.
IF(K.EQ.0.0) GO TO 18
KCC=(K-1)/2
DO 10 JD=0,KCC
KD1=K-(JD+1)
KD2=JD
AB1=LNKN(KD1,KD2)
ABB2=2.**(K-(2.*JD+1.))
PHI1=PHI((N+K-(2.*JD+1)),(M+1))
A=(-1.)**(JD)*AB1*ABB2*PHI1
BB=BB+A
10 CONTINUE
18 PHISIN=BB

```

```

RETURN
END
C
FUNCTION PHICOS(M,N,K)
DOUBLE PRECISION B,AK,AK1
PHICOS=0.0
CC=0.0
IF(K.EQ.0) GO TO 31
IF(K.EQ.1) GO TO 21
DO 11 KD=1,K/2
KS1=K-(KD+1)
KS2=KD-1
AK=K/FLOAT(KD)
PHI2=PHI(N+K-2*KD,M)
AKK2=2.**(K-(2.*KD+1.))
B=(-1)**KD*AK*LNKN(KS1,KS2)*AKK2*PHI2
CC=CC+B
11 CONTINUE
21 AK1=2.**(K-1.)
PHICOS=AK1*PHI(N+K,M)+CC
GO TO 41
31 PHICOS=PHI(N,M)
41 RETURN
END

```

Boyson.dat verileri

```

4
1
0.00000000 0.00000000 0.00000000 1.00000000
1
8.00000000 0.00000000 0.00000000 1.00000000
1
0.00000000 8.00000000 0.00000000 1.00000000
1
0.00000000 0.00000000 8.00000000 1.00000000
0 1
0.00000000 0.00000000 0.00000000
0 1
8.00000000 0.00000000 0.00000000
0 1
0.00000000 8.00000000 0.00000000
0 1
0.00000000 0.00000000 8.00000000

```

Boyson.prn sonuçları

```

2
4
0.0424396 .222981000
0.0872582 .578310000
0.1917640 .273254000
1.8579000 -.014316400
0.0424396 .222981000
0.0872582 .578310000
0.1917640 .273254000

```

1.8579000	-.014316400
0.0424396	.222981000
0.0872582	.578310000
0.1917640	.273254000
1.8579000	-.014316400
0.0424396	.222981000
0.0872582	.578310000
0.1917640	.273254000
1.8579000	-.014316400

GIRILEN DEGERLER

MOLEKULDEKI ATOM SAYISI (NA)

4				
1				
	.00000000	.00000000	.00000000	1.00000000
1				
	8.00000000	.00000000	.00000000	1.00000000
1				
	.00000000	8.00000000	.00000000	1.00000000
1				
	.00000000	.00000000	8.00000000	1.00000000
0 0 1				
	.00000000	.00000000	.00000000	
0 0 1				
	8.00000000	.00000000	.00000000	
0 0 1				
	.00000000	8.00000000	.00000000	
0 0 1				
	.00000000	.00000000	8.00000000	

KESILME SINIRINI (JS1S2)

2
ACILIM KATSAYISI

4		
	.04243960000	.22298100000
	.08725820000	.57831000000
	.19176400000	.27325400000
	1.85790000000	-.01431640000
	.04243960000	.22298100000
	.08725820000	.57831000000
	.19176400000	.27325400000
	1.85790000000	-.01431640000
	.04243960000	.22298100000
	.08725820000	.57831000000
	.19176400000	.27325400000
	1.85790000000	-.01431640000
	.04243960000	.22298100000
	.08725820000	.57831000000
	.19176400000	.27325400000
	1.85790000000	-.01431640000

1 2 OVERLAP:	.081298590000
1 2 KIN.EN.:	.000575529400
1 3 OVERLAP:	.081298590000

1 3 KIN.EN.: .000575529500
 1 4 OVERLAP: -.272775800000
 1 4 KIN.EN.: -.021977560000
 2 3 OVERLAP: .011098170000
 2 3 KIN.EN.: -.000919637100
 2 4 OVERLAP: -.029877780000
 2 4 KIN.EN.: .000932549200
 3 4 OVERLAP: -.029877780000
 3 4 KIN.EN.: .000932549100

 NUKLEER CEKIM INTEGRALLER

1 2 1/1 uc mer.: -.006955274000
 1 3 1/1 uc mer.: -.006955274000
 1 4 1/1 uc mer.: .071561220000
 2 1 1/1 uc mer.: -.006955274000
 2 2 1/1 iki mer.: -.133202800000
 2 3 1/1 uc mer.: -.000485199200
 2 4 1/1 uc mer.: .005624036000
 3 1 1/1 uc mer.: -.006955274000
 3 2 1/1 uc mer.: -.000485199200
 3 3 1/1 iki mer.: -.133202800000
 3 4 1/1 uc mer.: .005624036000
 4 1 1/1 uc mer.: .071561230000
 4 2 1/1 uc mer.: .005624036000
 4 3 1/1 uc mer.: .005624036000
 4 4 1/1 iki mer.: -.108594200000
 1 1 1/2 iki mer.: -.133202800000
 1 2 1/2 uc mer.: -.006955274000
 1 3 1/2 uc mer.: -.002767990000
 1 4 1/2 uc mer.: .030527240000
 2 1 1/2 uc mer.: -.006955275000
 2 3 1/2 uc mer.: -.000578458700
 2 4 1/2 uc mer.: .005419406000
 3 1 1/2 uc mer.: -.002767990000
 3 2 1/2 uc mer.: -.000578458700
 3 3 1/2 iki mer.: -.091288430000
 3 4 1/2 uc mer.: .003019080000
 4 1 1/2 uc mer.: .030527240000
 4 2 1/2 uc mer.: .005419406000
 4 3 1/2 uc mer.: .003019080000
 4 4 1/2 iki mer.: -.086938200000
 1 1 1/3 iki mer.: -.133202800000
 1 2 1/3 uc mer.: -.002767990000
 1 3 1/3 uc mer.: -.006955274000
 1 4 1/3 uc mer.: .030527240000
 2 1 1/3 uc mer.: -.002767990000
 2 2 1/3 iki mer.: -.091288430000
 2 3 1/3 uc mer.: -.000578458700
 2 4 1/3 uc mer.: .003019080000
 3 1 1/3 uc mer.: -.006955275000
 3 2 1/3 uc mer.: -.000578458700
 3 4 1/3 uc mer.: .005419406000
 4 1 1/3 uc mer.: .030527240000

4 2 1/3 uc mer.: .003019080000
4 3 1/3 uc mer.: .005419406000
4 4 1/3 iki mer.: -.086938200000
1 1 1/4 iki mer.: -.108594200000
1 2 1/4 uc mer.: -.002767990000
1 3 1/4 uc mer.: -.002767990000



KAYNAKLAR

1. Goca, N., Şahin, Y., 1993, Molekülün Yapısı, 2.Cilt, Erzurum, s 30.
2. Born, M., Openheimer, J., 1927, App. Phys., **84**, 457.
3. Roothaan, C.C., 1951, Rev. Modern Phys., **23**, 69.
4. Slater, J.C., 1930, Phys. Rev., **36**, 57.
5. Pauling, L., Sherman, J., 1932, J. Zc.f. Cristallographic, **81**, 1.
6. Besis, N., Besis, G., 1981, J. Chem. Phys., **74**, 15.
7. Boys, S.F., 1950, Proc. Roy. Soc, **A200**, 542.
8. McWeeny, R., 1953, Acta Cryst., **6**, 631.
9. Huzinaga, S., 1965, J. Chem. Phys., **42**, 1293.
10. Boys, S.F. and Shavitt, I., 1950, Proc. Roy. Soc, (London), **A254**, 487.
11. Reeves, C.M. and Fletcher, R., 1963, J. Chem. Phys., **42**, 4073.
12. O-ohata, K., Taketa, H. and Huzinaga, S., 1966, J. Phys. Soc. Japan, **21**, 2306.
13. Powell, M.J.D., 1964, Computer J., **7**, 155.
14. Stewart, R.F., 1968, J. Chem. Phys., **51**, 4569.
15. Stewart, R.F., 1968, J. Chem. Phys., **50**, 2485.
16. Stewart, R.F., 1969, J. Chem. Phys., **52**, 431.
17. Hehre, W.J., Stewart, R.F. and Pople, J.A., 1968, Symp. Faraday Soc. **2**, 15.
18. Hehre, W.J., Stewart, R.F. and Pople, J.A., 1969, J. Chem. Phys. **51**, 2657.
19. Clementi, E. and Davis, D.R., 1967, J. Comp. Phys., **2**, 223.
20. Budziński, J., Firszt, M. and Woźnicki, W. , 1992, J. Quantum Chem., **41**, 359.

21. Muszyńska, J. , 1976, PhD Thesis, Nicholes Copernicus University, Toruń
(Basılmamış).
22. Sims, J.S. and Hagstrom, S.A., 1971, J. Chem. Phys., **55**, 4699.
23. James, M.M. and Coolidge, A.S., 1936, Phys. Rev., **49**, 688.
24. Preiskorn, A. , 1980, PhD Thesis, Nicholes Copernicus University, Toruń
(Basılmamış).
25. Preiskorn, A. and Żurazski, B. , 1985, Int. J. Quantum Chem., **27**, 641.
26. Malov, I.V., Homeier, H.H.H. and Steinborn, E.O., 1995, Int. J. Quantum
Chem., **55**, 9.
27. Ottschofski E., and Kutzelnigg, W., 1995, J. Chem. Phys., **102**, 1752.
28. Boča, R. , 1990, Int. J. Quantum Chem., **37**, 209.
29. Parr, R.G., 1963, The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure,
W.A. Benjamin, Inc., New York, p 7.
30. Slater, J.C., 1963, Qunatum Theory of Molecules and Solids, Volume 1,
McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, p 60.
31. Lundquist, S.O. and Löwdin, P. O., 1951, Arkiv Fysik, **3**, 147.
32. Barnett, M.P. and Coulson, C.A., 1951, Philos. Trans., R. Soc. Lond., **A243**,
221.
33. Ronsil, B.J., 1960, Rev. Mod, Phys., **32**, 239.
34. Foster, J.M. and Boys, S.F., 1960, Rev. Mod. Phys., **32**, 289.
35. Shavitt, I. and Karplus, M. , 1962, J. Chem. Phys., **36**, 550.
36. Palke, E. and Lipscomp, W.N., 1966, J. Am. Phys., **36**, 550.
37. Pitzer, R.M. , 1967, J. Chem. Phys., **46**, 4871.
38. Magnusson, E.A. and Zauli, C. , 1961, Proc. Phys. Soc., **78**, 33.
39. Arrighini, G.P., Guidotti, C., Maestro, M., Moccia R. and Salvetti, O., 1968,
J. Chem. Phys., **49**, 2224.

40. Živković, T. and Maksić, Z.B., 1968, *J. Chem. Phys.*, **49**, 3083.
41. Montagnani, R. and Salvetti, O. , 1992, *Int. J. Quantum Chem.*, **43**, 273.
42. Allen, L.C., 1959, *J. Chem. Phys.*, **31**, 736.
43. Silver, D.M., 1970, *Chem. Phys. Letter*, **7**, 511.
44. Bugaets, O.P. and Zhogolev, D.A. , 1976, *Chem. Phys. Letter*, **39**, 45.
45. Backsoy, G.B. and Linnett, J.W., 1972, *Theor. Chim. Acta*, **26**, 1.
46. Colle, R., Fortunelli, A. and Salvetti, O. , 1987, *Int. J. Quantum Chem.*, **29**, 1825.
47. Cook, D.B. and Palmieri, P., 1969, *Mol. Phys.*, **17**, 271.
48. Cook, D.B. and Palmieri, P., 1969, *Chem. Phys. Letter*, **3**, 219.
49. Bendazzoli, G.L., Bernandi F. and Palmieri, P., 1971, *Int. J. Quantum Chem.*, **5**, 497.
50. Bendazzoli, G.L., Dixon M. and Palmieri, P., 1973, *Int. J. Quantum Chem.*, **7**, 223.
51. Brown, R.D., Burden F.R. and Williams, G.R., 1970, *Theor. Chim. Acta*, **18**, 98.
52. Brown, R.D., Burden, R.D., Williams, G.R. and Phillips, L.F. , 1971, *Theor. Chim. Acta*, **21**, 205.
53. Brown, R.D., Burden F.R. and Williams, G.R., 1973, *Aust. J. Chem.*, **26**, 1153.
54. P. Gombàs, 1950, *Theorie und Lösungsmethoden Des Mehrteilchenproblems Der Wellenmecmechanik*, Basel, p 266.
55. Taketa H., Huzinaga S. and O-ohata K., 1966, *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, 2313.
56. Gradšteyn, I. S. ve Rıjık, I. M., 1952, *İntegral, Seri, Toplama ve Türev Tabloları*, Moskova (Rusça).