Küresel Harmoniklerin Tekrarlama Bağıntıları İle Hesaplanması

Erhan AKIN[1], Atilla GÜLEÇ[1], Hüseyin YÜKSEL[1]

ÖZET: Bu çalışmada atomik ve moleküler hesaplamalarda yaygın olarak kullanılan küresel harmoniklerin istenilen bir $\lambda_{\max}$ değerine kadar mümkün olan tüm λ ve m kuantum sayı çiftleri için sayısal değerlerini veren bir tekrarlama bağıntısı elde edilmiştir. Elde edilen bu tekrarlama bağıntısının, çok büyük kuantum sayıları ve tüm açı değerlerinde duyarlı sonuçlar verdiği bilgisayar hesaplamaları ile doğrulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Küresel Harmonikler, Gaunt Katsayıları.

Recursive Relations Of The Spherical Harmonics And Their Calculations

ABSTRACT: In this study a recursive relation was obtained for the spherical harmonics which is widely used in atomic and molecular calculations. The recursive relation gives the values of spherical harmonics for all possible combinations of quantum numbers λ and m up to an arbitrary $\lambda_{\max}$ value. It was also verified that this recursive relation gives accurate results for very large quantum number combinations and for all angles.

Key Words: Spherical Harmonics, Gaunt Coefficients.

1. GİRİŞ

Kompleks küresel harmonikler, Condon-Shortley fazında biçiminde yazılır [1].

$(Y^{*}_{\lambda,m}(\theta,\varphi) = (-1)^{m} Y_{\lambda,-m}(\theta,\varphi))$

$$Y_{\lambda m}(\theta,\varphi) = i^{m+|m|}\left[\frac{(2\lambda+1)(\lambda-|m|)!}{4\pi(\lambda+|m|)!}\right]^{1/2} P_{\lambda|m|}(\cos\theta)e^{im\varphi} \tag{1}$$

Bu ifadedeki $P_{\lambda|m|}$ ler ilgili normalize Legendre polinomları olup $x \equiv \cos\theta$ olmak üzere

[1] Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 42049 KONYA.

$$P_{\lambda|m|}(x) = \frac{1}{2^{\lambda}\lambda!}(1-x^2)^{|m|/2}\frac{d^{\lambda+|m|}}{dx^{\lambda+|m|}}(x^2-1)^{\lambda} \tag{2}$$

şeklinde tanımlanır [2].

Küresel harmoniklerin belli bir θ ve φ açısı altında belli kuantum sayıları için sayısal değerleri, atomik ve moleküler hesaplamalarda önem taşır. Örneğin Hartree-Fock-Roothaan denkleminin çözümünde [3] ve bir çekirdekte merkezlenmiş Slater-tipi atom orbitalinin başka bir çekirdekte merkezlenmiş Slater-tipi atom orbitalleri cinsinden seri açılımını kullanan moleküler hesaplama yöntemlerinde [4,5] $S_{n\lambda m,n'\lambda'm'}(\zeta,\zeta';\vec{R}_{ab})$ ile gösterilen overlap integrallerinin hesaplanması gerekir. Bu overlap integrallerinin hesaplanmasında ise küresel harmoniklerin sayısal değerlerini kullanan $D^{\lambda}_{\lambda m,\lambda'm'}(\theta,\varphi)$ dönme katsayılarının hesaplanması gerekir [6]. [4] ve [5] kaynaklarında bulunan analitik ifadelerde özellikle büyük kuantum sayılarına ve kritik θ ve φ açılarına sahip çok sayıda küresel harmoniğin duyarlı bir şekilde hesaplanması gerekir. Ayrıca Slater-tipi orbitaller üzerinden spin-spin çekirdek etkileşim integrallerinin analitik olarak hesaplanmasında da küresel harmoniklerin sayısal değerleri gereklidir [7]. Bu hesaplamalar genellikle her bir kuantum sayı çifti için ayrı hesaplama yapan analitik bağıntılarla gerçekleştirilmektedir [8]. Weniger ve Steinborn tarafından önerilen küresel harmoniklerin tekrarlama bağıntısı yalnızca λ kuantum sayısına göre tekrarlama şeklindedir [9]. Bu çalışmada ise hem λ hem de m kuantum sayılarına göre tekrarlama bağıntıları türetilerek daha genel bir hesaplama yöntemi ortaya konulmuştur.

2. TEORİ

(1) eşitliği ile verilen küresel harmonik,

$$A_{\lambda m} = \frac{i^{m+|m|}}{2^{\lambda}\lambda!}\left[\frac{(2\lambda+1)(\lambda-|m|)!}{4\pi(\lambda+|m|)!}\right]^{1/2}(1-x^2)^{|m|/2}e^{im\varphi} \tag{3}$$

ve

$$B_{\lambda m} = \frac{d^{\lambda+|m|}}{dx^{\lambda+|m|}}(x^2-1)^{\lambda} \tag{4}$$

tanımları kullanılarak

$$Y_{\lambda m}(\theta,\varphi) = A_{\lambda m}B_{\lambda m} \tag{5}$$

şeklinde yazılabilir. Bu durumda

$$Y_{\lambda+1\,m}(\theta,\varphi) = A_{\lambda+1\,m}B_{\lambda+1\,m} \tag{6}$$

ve

$$Y_{\lambda m+1}(\theta,\varphi) = A_{\lambda m+1}B_{\lambda m+1} \tag{7}$$

şeklini alır. Bu çalışmada (6) ve (7) ifadelerindeki A ve B fonksiyonları için tekrarlama bağıntıları,

$$A_{\lambda m} = \frac{1}{2\lambda}\left[\frac{2\lambda+1}{2\lambda-1}\frac{(\lambda-|m|)}{(\lambda+|m|)}\right]^{1/2} A_{\lambda-1\,m} \tag{8}$$

ve pozitif m değerleri için

$$A_{\lambda m} = -\left[\frac{1}{(\lambda-|m-1|)(\lambda+|m|)}\right]^{1/2} (1-x^2)^{1/2} e^{i\varphi} A_{\lambda m-1} \ , \tag{9}$$

$$B_{\lambda\nu} = 2F_{\lambda-2}(\lambda)B_{\lambda-2\nu-1} + 2x\lambda B_{\lambda-1\nu-1} + (x^2-1)B_{\lambda\nu-1} \tag{10}$$

olarak elde edilmiştir. Burada $F_m(n) = n!/m!(n-m)!$ şeklinde tanımlanan binom katsayıları olup $A_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$ *ve* $B_{00} = 1$, $\lambda < 0$ *için* $B_{\lambda\nu} = 0$ dır. (10) ifadesinde $\lambda = \lambda + |m|$ ve $\nu = \lambda$ yi göstermektedir ve keyfi bir $\lambda_{\max}$ değerine kadar hesaplanacak küresel harmonikler için

$$\nu = 0,1,2,\Lambda\ ,\lambda_{\max}$$
$$\lambda = 0,1,2,\Lambda\ ,2\nu$$

değerlerini alır. Aynı zamanda $B_{\lambda m} = B_{\lambda -m}$ ve $A_{\lambda -m} = (-1)^m e^{-i2m\varphi} A_{\lambda m}$ ifadeleri (5) eşitliğinde dikkate alınırsa

$$Y_{\lambda -m}(\theta,\varphi) = (-1)^m e^{-i2m\varphi} Y_{\lambda m}(\theta,\varphi) \tag{11}$$

ifadesini kullanmak hesaplamalarda önemli ölçüde zaman tasarrufu sağlar.

3. BİLGİSAYAR HESAPLAMALARI

Bu çalışmada küresel harmoniklerin sayısal değerlerini hesaplamak için Fortran 77 programlama dili kullanılmıştır. Bilgisayar programında istenilen bir $\lambda_{\max}$ değerine kadar mümkün λ ve pozitif m değerleri için (8)-(11) ifadelerindeki $A_{\lambda m}$ ve $B_{\lambda m}$ değerleri iki ayrı dizi şeklinde bilgisayar hafızasına kaydedilmiştir. Böylece (6) ve (7) eşitliği kullanılarak m nin pozitif değerleri için mümkün tüm $Y_{\lambda m}$ lerin sayısal değerleri, Weniger ve Steinborn'un çalışmalarında [9] yapıldığı şekilde kompleks aritmetiği kullanmamak için $\varphi = 0$ alınarak üç θ değerinde hesaplanmıştır. Ayrıca bu hesaplama sonuçları kullanılarak (11) eşitliği yardımıyla negatif m değerlerine sahip $Y_{\lambda m}$ ler de hesaplanmıştır.

(1) eşitliğinden görüldüğü gibi küresel harmoniklerin sayısal değerlerinin hesaplanmasında ilgili normalize Legendre polinomlarının sayısal değerlerinin duyarlı bir şekilde hesaplanması gerekir. [10] nolu çalışmada böyle bir hesaplama ancak $0^{\circ} < \theta < 45^{\circ}$ ve $45^{\circ} < \theta < 90^{\circ}$ için iki ayrı analitik ifade kullanılarak yapılmış olup çok büyük kuantum

sayıları için bu hesaplamaların çok duyarlı olmadığı bildirilmiştir. Bu çalışmada $\lambda_{\max} = 60$ için θ nın 45^{o} ile 0^{o} ve 90^{o} ye çok yakın olduğu üç kritik açı değerinde hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplama sonuçlarının bazıları Tablo 1 de görülmektedir. Bu tablonun son sütununda $\theta = 45^{o}$ için Weniger ve Steinborn'un sonuçları verilmiştir. Ayrıca hesaplama sonuçlarının doğruluğunu test etmek için

$$Y^{*}_{l_3 m_3}(\theta,\varphi) Y_{l_2 m_2}(\theta,\varphi) = \sum_{\lambda_1=\lambda_{\min}}^{\lambda_2+\lambda_3}{}^{(2)} < \lambda_3 m_3 \left| \lambda_2 m_2 \right| \lambda_1 m_3 - m_2 > Y_{\lambda_1\, m_3 - m_2}(\theta,\varphi) \tag{12}$$

ile verilen aynı merkezli iki küresel harmoniğin çarpım ifadesi kullanılmıştır [9]. Bu son eşitlikte toplam içindeki katsayılar Gaunt katsayılarıdır ve

Tablo 1: Seçilen bazı küresel harmoniklerin sayısal değerleri (m=29).

λ \ θ	0.07°	45°	89.93°	45° [9]
30	-0.181947651208367D-083	-0.166806571308977D-003	-0.667773208109863D-002	-0.166806571308977D-003
32	-0.463876584967489D-082	-0.202005615998746D-002	0.851220472260087D-002	-0.202005615998746D-002
34	-0.667914260468141D-081	-0.128186987794048D-001	-0.988382132543851D-002	-0.128186987794048D-001
36	-0.683720897117487D-080	-0.531067288544085D-001	0.110658942189309D-001	-0.531067288544085D-001
38	-0.550307075753702D-079	-0.156519946025103D+000	-0.121449556950648D-001	-0.156519946025103D+000
40	-0.368624375164800D-078	-0.339480201382304D+000	0.131595925194771D-001	-0.339480201382304D+000
42	-0.213140510328985D-077	-0.539951694875527D+000	-0.141303417777807D-001	-0.539951694875527D+000
44	-0.109111024275163D-076	-0.592993154368283D+000	0.150694082823623D-001	-0.592993154368283D+000
46	-0.503820877585494D-076	-0.343513958354564D+000	-0.159846174145623D-001	-0.343513958354564D+000
48	-0.212842637625691D-075	0.135142015280774D+000	0.168812741503184D-001	0.135142015280774D+000
50	-0.831895134367762D-075	0.475233070987145D+000	-0.177631319183001D-001	0.475233070987145D+000
52	-0.303538426535603D-074	0.329086708917629D+000	0.186329379227048D-001	0.329086708917629D+000
54	-0.104160119415082D-073	-0.175147503392026D+000	-0.194927590635512D-001	-0.175147503392026D+000
56	-0.338225846566003D-073	-0.456110367770120D+000	0.203441863522411D-001	-0.456110367770120D+000
58	-0.104469639595520D-072	-0.151560150812240D+000	-0.211884683076476D-001	-0.151560150812240D+000
60	-0.308307031838324D-072	0.348348592442071D+000	0.220266009488085D-001	0.348348592442071D+000

$$\lambda_{\min} = \begin{cases} \max(\left|\lambda_2 - \lambda_3\right|, \left|m_3 - m_2\right|) & \max(\left|\lambda_2 - \lambda_3\right|, \left|m_3 - m_2\right|) + \lambda_2 + \lambda_3 \ \textit{çift sayı için} \\ \max(\left|\lambda_2 - \lambda_3\right|, \left|m_3 - m_2\right|) + 1 & \max(\left|\lambda_2 - \lambda_3\right|, \left|m_3 - m_2\right|) + \lambda_2 + \lambda_3 \ \textit{tek sayı için} \end{cases}$$

şeklinde tanımlanmıştır. (12) eşitliğinde $\lambda_2 = 25$, $m_2 = -17$, $\lambda_3 = 35$, $m_3 = 12$ alınırsa toplam içerisindeki küresel harmonikler için $m_3 - m_2 = 29$ ve $\lambda_1 = 30, 32, 34, \Lambda, 60$ değerlerini alabilir. Bu λ ve m değerleri için (12) eşitliğindeki toplam içerisindeki küresel harmoniklerin sayısal değerleri Tablo 1 de üç faklı θ değerinde verilmiştir. Son sütunda verilen değerler ise Weniger ve Steinborn'un sonuçlarını göstermektedir.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada elde edilen tekrarlama şeklindeki (6) ve (7) ifadeleri kullanılarak kritik üç θ değeri için $(0.07^{o}, 45^{o}, 89.93^{o})$ hesaplanan küresel harmoniklerin sayısal değerleri Tablo 1 de verilmiştir. Bu tablodan görüldüğü gibi $\theta = 45^{o}$ için bulunan sonuçlar literatür ile [9] uyum içindedir. $\theta = 0.07^{o}$ ve $\theta = 89.93^{o}$ açılarında yapılan hesaplamaların doğruluğu ise (12) eşitliği kullanılarak test edilmiştir. (12) eşitliğinden elde edilen sonuçlar Tablo 2 de verilmiştir. Bu tablodan görüldüğü gibi küresel harmoniklerin sayısal değerleri (12) eşitliğini sağlamaktadır. Weniger ve Steinborn'un çalışmalarında [9] da küresel harmonikler duyarlı bir şekilde hesaplanabilmektedir. Ancak Weniger ve Steinborn'un yönteminde tekrarlama yalnızca λ kuantum sayısına göre yapılmaktadır. Ayrıca sözü edilen çalışmada θ nın kritik değerleri için bir hesaplama yapılmamıştır. Bu çalışmada ise (6) ve (7) tekrarlama bağıntısı hem λ hem de m kuantum sayılarına göre elde edildiği için küresel harmoniklerin sayısal değerlerini hesaplamak için bu çalışmada önerilen yöntem daha kullanışlıdır.

Tablo 2: Küresel harmoniklerin sayısal değerlerinin (12) eşitliği kullanılarak doğrulanması.

θ	(12) Eşitliğinin Sol Tarafı	(12) Eşitliğinin Sağ tarafı
0.07^{o}	0.102887183644863D-0073	0.102887183644863D-0073
45^{o}	-0.124050860809477D+000	-0.124050860809477D+000
89.93^{o}	-0.493341479844039D-002	-0.493341479844039D-002

KAYNAKLAR

[1] Condon, E.U. and Odabaşı, H., **Atomic Structure**, Cambridge Univ.Press., Cambridge, 1988.

[2] Messiah, A., **Quantum Mechanics**, North-Holland, Amsterdam, Appendix BIV, 1961.

[3] Guseinov, I.I., **Restricted Open Shell Hartree-Fock Theory**, J.Mol.Struct. (THEOCHEM), 422, 1998.

[4] Guseinov, I.I., **Expansion of Slater-Type Orbitals About a Displaced Center and the Evaluation of Multicenter Electrıon-Repulsion Integrals**, Phys.Rev.A, 31,1985.

[5] Guseinov, I.I., **Evaluation of Multielectron Molecular Integrals over Slater-Type Orbitals Using Binomial Coefficients**, J.Mol.Struct. (THEOCHEM), 417, 1997.

[6] Guseinov, I.I., **Evaluation of Two-Center Overlap and Nuclear Attraction Integrals for Slater-Type Orbitals**, Phys.Rev.A, 32,1985.

[7] Guseinov, I.I. and Imamov, E.M., **Analytical evaluation of One- and Two-Center Spin-Spin Nuclear Attraction Integrals Over Slater-Type Orbitals**, J.Phys.B, 11, 1978.

[8] Guseinov, I.I., **On the Evaluation of Multielectron Molecular Integrals Over Slater-Type Orbitals Using Binomial Coefficients**, J.Mol.Struct. (THEOCHEM), 335, 1995.

[9] Weniger, E.J. and Steinborn, E.O., **Programs for Coupling of Spherical Harmonics**, Computer Physics Communications, 25, 1982.

[10] Guseinov, I.I., Atav, Ü., Özmen, A., Yüksel, H. and Aliyeva, T.H., **Calculation of Rotation Coefficients for Overlap Integrals Over Arbitrary Atomic Orbitals**, Turkish J.Phys.(DOĞA), 21/10, 1997.