



## Gerçek Küresel Harmoniklerin Sayısal Değerlerinin Tekrarlama Bağlılarıyla Hesaplanması

Erhan AKIN

Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Kampüs, 42250, Konya, Türkiye  
e-mail: eakin@selcuk.edu.tr

**Öz:** Bu çalışmada,  $Y_{\ell m}^*(\theta, \varphi) = Y_{\ell -m}(\theta, \varphi)$  faz kuralındaki gerçek küresel harmoniklerin sayısal değerleri, Condon-Shortley faz kuralındaki kompleks küresel harmonikler için Weniger ve Steinborn'un algoritmaları kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar gerçek küresel harmoniklerin çiftlenim bağıntısı kullanılarak test edilmiş ve sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** Gerçek küresel harmonikler, Kompleks küresel harmonikler

### Numerical Evaluation of Real Spherical Harmonics by Using Recursive Relations

**Abstract:** In this study, numerical values of real spherical harmonics in  $Y_{\ell m}^*(\theta, \varphi) = Y_{\ell -m}(\theta, \varphi)$  phases convention have been calculated by using Weniger and Steinborn's algorithm for complex spherical harmonics in Condon-Shortley phases convention. Results have been tested by using coupling relation of real spherical harmonics and it has been seen that the results are in good agreement with each other.

**Keywords:** Real spherical harmonics, Complex spherical harmonics

#### 1. Giriş

Atom ve moleküllerin fiziksel özelliklerinin teorik olarak hesaplanmasında, dalga fonksiyonları olarak Hartree-Fock-Roothan dalga fonksiyonları kullanılır. Bu dalga fonksiyonları elemanları bir elektronlu atomik ya da moleküler orbitaller olan Slater determinantı şeklindedir. Slater determinantları ise literatürde tablolar şeklinde verilir (Cade ve Huo, 1975). Böyle dalga fonksiyonları kullanılarak atom ya da molekülün taban durum enerjisi hesaplanırken Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden coulomb, exchange gibi

integrallerin hesaplanması gerekir. Bu integrallerde de üç kompleks küresel harmoniğin çarpımının katı açı üzerinden integrali olarak tanımlanan Gaunt Katsayıları kullanılır. Weniger ve Steinborn (1982), Gaunt katsayılarını hesaplamak için tekrarlamaya bağıntılarından yararlanmışlardır ve hesapladıkları Gaunt katsayılarının duyarlılığını test etmek için kompleks küresel harmoniklerin sayısal değerlerinden yararlanmışlardır. Ancak kompleks küresel harmoniklerde sanal terimler vardır ve kompleks aritmetikten kurtulmak için Weniger ve Steinborn hesaplamalarında

$\varphi = 0^\circ$  almışlardır. Bununla birlikte aynı test gerçek küresel harmonikler kullanılarak  $\varphi$  açısı sıfır alınmadan da yapılabilir. Yukarıda sözü geçen Gaunt katsayılarını hesaplamak için Xu (1996) yine küresel harmoniklerin sayısal değerlerini kullanmıştır. Ayrıca Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden çok merkezli moleküler integrallerin hesaplanmasında da özellikle gerçek küresel harmoniklerin sayısal değerlerine ihtiyaç duyulur. Çünkü özellikle atomları bir çizgi üzerinde olmayan ikiden çok atoma sahip moleküllerde yapılan hesaplamalarda çok merkezli moleküler integral adı verilen integraller ile karşılaşılır. Bu integrallerde integral içindeki Slater-tipi atom orbitallerinin merkezlendikleri atomların çekirdeklerini birleştiren vektör molekülün ortak koordinat sisteminde teta ve fi küresel açılara sahiptir. Böyle bir moleküler integral ise dönme katsayıları adı

verilen katsayılar yardımıyla hesaplanabilir (Guseinov ve ark., 1997). Dönme katsayılarının hesaplanabilmesi için ise gerçek küresel harmoniklerin sayısal değerlerinin hesaplanmasına gerek duyulur. Bu nedenle gerçek küresel harmoniklerin sayısal değerlerinin hesaplanması gerek Hartree-Fock-Roothann dalga fonksiyonları gerekse de başka yöntemlerle elde edilen hidrojen-tipi atom orbitalleri kullanılarak yapılan moleküler elektronik yapı hesaplamalarında çok önemlidir.

## 2. Materyal ve Metot

Hidrojen-benzeri atomlar için Schrödinger dalga denkleminin çözümünün açısal kısmı küresel harmonikler adı verilen fonksiyonlardır. Kompleks küresel harmonikler Condon-Shortley fazında

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

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

biçimindedir (Weniger ve Steinborn, 1982).  $Y_{\ell m}^*(\theta, \varphi) = Y_{\ell -m}(\theta, \varphi)$  olduğu fazda ise

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

şeklinindedir. Gerçek küresel harmonikler ise kompleks küresel harmonikler cinsinden

$$S_{\ell m}(\theta, \varphi) = \begin{cases} \frac{-i}{\sqrt{2}} P_{\ell|m|}(\cos \theta) [Y_{\ell|m|}(\theta, \varphi) - Y_{\ell-|m|}(\theta, \varphi)] & m < 0 \text{ ise} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} P_{\ell|m|}(\cos \theta) [Y_{\ell|m|}(\theta, \varphi) + Y_{\ell-|m|}(\theta, \varphi)] & m \geq 0 \text{ ise} \end{cases} \quad (3)$$

biçiminde tanımlanır. Yani

$$S_{\ell m}(\theta, \varphi) = P_{\ell|m|}(\cos \theta) \frac{1}{\pi(1 + \delta_{m0})} \begin{cases} \cos(|m|\varphi) & m \geq 0 \text{ ise} \\ \sin(|m|\varphi) & m < \text{ise} \end{cases} \quad (4)$$

şeklindedir (Guseinov, 1995).

harmoniklerin sayısal değerlerini

Weniger ve Steinborn (1982),

hesaplamak için Condon-Shortley fazında

Denk.(1) ile verilen kompleks küresel

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \cos \theta \left[ \frac{(2\ell + 1)(2\ell - 1)}{(\ell + m)(\ell - m)} \right]^{\frac{1}{2}} Y_{\ell-1m}(\theta, \varphi) - \left[ \frac{(2\ell + 1)(\ell + m - 1)(\ell - m - 1)}{(2\ell - 3)(\ell + m)(\ell - m)} \right]^{\frac{1}{2}} Y_{\ell-2m}(\theta, \varphi) \quad (5)$$

tekrarlama bağıntısını kullanmışlardır. Bu tekrarlamamanın başlangıç değerleri ise

$$Y_{mm}(\theta, \varphi) = (-1)^m \left[ \frac{(2m + 1)(2m - 1)!!}{4\pi(2m)!!} \right]^{\frac{1}{2}} \sin^m(\theta) e^{im\varphi} \quad (6)$$

$$Y_{m-m}(\theta, \varphi) = \left[ \frac{(2m + 1)(2m - 1)!!}{4\pi(2m)!!} \right]^{\frac{1}{2}} \sin^m(\theta) e^{im\varphi} \quad (7)$$

dir. (5) bağıntısı Condon-Shortley fazında gerçek küresel harmonikler için de aynen kullanılabilir. Ancak başlangıç değerleri gerçek küresel harmonikler için yeniden

yazılmalıdır.

Bu çalışmada  $Y_{\ell m}^*(\theta, \varphi) = Y_{\ell -m}(\theta, \varphi)$  fazını kullanacağımız için bizim başlangıç değerlerimiz ise

$$S_{mm}(\theta, \varphi) = \left[ \frac{(2m+1)}{2\pi} F_m(2m) \right]^{\frac{1}{2}} \sin^m(\theta) \cos(m\varphi) \quad (8)$$

ve

$$S_{m-m}(\theta, \varphi) = \left[ \frac{(2m+1)}{2\pi} F_m(2m) \right]^{\frac{1}{2}} \sin^m(\theta) \sin(m\varphi) \quad (9)$$

şeklinde dir. Ayrıca tüm hesaplamalarda  $S_{\ell 0}(\theta, \varphi) = Y_{\ell 0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$  dir.

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada, Weniger ve Steinborn'un (Weniger ve Steinborn, 1982) tekrarlama bağıntıları kullanarak hesapladıkları Gaunt katsayılarının doğruluğunu test etmek için kullandıkları Condon-Shortley fazındaki kompleks küresel harmoniklerin sayısal değerlerini hesaplama yöntemi kullanılarak moleküler

hesaplamalarda çok gerekli olan  $Y_{\ell m}^*(\theta, \varphi) = Y_{\ell -m}(\theta, \varphi)$  fazındaki gerçek küresel harmoniklerin sayısal değerleri hesaplanmıştır. Söz konusu hesaplamalar üç farklı  $\theta$  ve  $\varphi$  açısı kullanılarak ayrı ayrı yapılmıştır. Hesaplamaların duyarlılığı ise literatürde bulunan (Guseinov, 1970)

$$S_{\ell m}(\theta, \varphi) S_{\ell' m'}(\theta, \varphi) = \sum_{L=|\ell-\ell'|}^{\ell+\ell'} {}^{(2)} \sum_{M=-L}^L \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} C^{L|M|}(\ell m, \ell' m') A_{mm'}^M S_{LM}(\theta, \varphi) \quad (10)$$

gerçek küresel harmoniklerin çiftlenim bağıntısı yardımı ile bağıntının sol tarafı ile sağ tarafının sayısal değerleri karşılaştırılarak yapılmıştır. Buradaki çiftlenim sabitlerine Gaunt katsayıları denir ve Gaunt katsayılarını hesaplamak için

Guseinov ve arkadaşlarının (1995) analitik ifadelerinden yararlanılmıştır. Hesaplama sonuçları Çizelge 1, Çizelge 2 ve Çizelge 3 de verilmiştir. Bu sonuçlardan görüldüğü gibi tüm açı değerlerinde bu çalışmada

sunulan algoritma çok duyarlı sonuçlar vermektedir.

Gerçek küresel harmoniklerin sayısal değerleri gerçek küresel harmoniklerin analitik ifadeleri ile tekrarlama yerine doğrudan da hesaplanabilir. Ancak söz konusu analitik ifadeler her  $\theta$  açısında kararlı olmamaktadır. Örneğin Guseinov ve

ark. (1995) farklı merkezli gerçek küresel harmoniklerin dönme katsayılarını hesaplamak için  $0^\circ \leq \theta$  aralığında bir analitik ifade kullanırken  $\theta < 90^\circ$  aralığında başka bir analitik ifade kullanmışlardır. Burada kullanılan tekrarlama biçimindeki analitik ifade ise her  $\theta$  değerinde kararlı sonuçlar vermektedir.

## Kaynaklar

- Cade PE, Huo WM (1975). Hartree-Fock-Roothaan wavefunctions for diatomic molecules: III first-row heteronuclear systems, AB, AB $\pm$ , AB\*, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 15(1), 1–39.
- Guseinov II (1970). Analytical evaluation of two-centre Coulomb, hybrid and one-electron integrals for Slater-type orbitals, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 3(11), 1399.
- Guseinov II (1995). On the evaluation of multielectron molecular integrals over Slater-type orbitals using binomial coefficients, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 336(1), 17–20.
- Guseinov II, Atav Ü, Özmen A, Yüksel H, Aliyeva TH (1997). Calculation of rotation coefficients for overlap integrals over arbitrary atomic orbitals, *Turkish Journal of Physics* 21(10), 1087–1092.
- Guseinov II, Özmen A, Atav Ü, Yüksel H (1995). Computation of Clebsch-Gordan and Gaunt coefficients using binomial coefficients, *Journal of Computational Physics* 122(2), 343–347.
- Weniger EJ, Steinborn EO (1982). Programs for the coupling of spherical harmonics, *Computer Physics Communications* 25(2), 149–157.
- Xu YL (1996). Fast evaluation of the Gaunt coefficients, *Mathematics of Computation of the American Mathematical Society* 65(216), 1601–1612.

**Çizelge 1:** Gerçek küresel harmoniklerin bazı değerleri ( $\theta = 10^\circ$  ,  $\varphi = 30^\circ$ )

$\ell$	m	$S_{\ell m}(\theta, \varphi)$
1	-1	4.242246789771E-02
1	0	0.481179541863
1	1	7.347786978130E-02
3	-3	3.089546860281E-03
3	-2	3.716911944367E-02
3	-1	0.152747458606
3	0	0.679605439324
3	1	0.264566359033
3	2	2.145960111634E-02
3	3	5.321825417708E-19
5	-5	5.181766689571E-05
5	-4	1.609606477808E-03
5	-3	1.979852846186E-02
5	-2	0.117700182583
5	-1	0.282160705282
5	0	0.733503220872
5	1	0.488716677449
5	2	6.795423209799E-02
5	3	3.410348402742E-18
5	4	-9.293067332518E-04
5	5	-8.975083179304E-05
7	-7	-1.683375413105E-06
7	-6	2.461229175353E-20
7	-5	4.755271733064E-04
7	-4	7.732551157251E-03
7	-3	6.021102254673E-02
7	-2	0.243677105185
7	-1	0.405339568845
7	0	0.673486476080
7	1	0.702068727557
7	2	0.140687042274
7	3	1.037150639580E-17
7	4	-4.464390492162E-03
7	5	-8.236372245463E-04
7	6	-7.144243069156E-05
7	7	-2.915691743710E-06

Denklem 10'un sol tarafı: 1.092406509619E-02 ( $\ell_1 = 4$  ,  $m_1 = 2$  ;  $\ell_2 = 3$  ,  $m_2 = 1$ )

Denklem 10'un sağ tarafı: 1.092406509613E-02

**Çizelge 2:** Gerçek küresel harmoniklerin bazı değerleri ( $\theta = 45^\circ$ ,  $\varphi = 60^\circ$ )

$\ell$	m	$S_{\ell m}(\theta, \varphi)$	$\ell$	m	$S_{\ell m}(\theta, \varphi)$
3	-3	7.186789681126E-17	7	1	-0.243519976806
3	-2	0.442532692445	7	2	0.166237617229
3	-1	0.419823374164	7	3	-0.318070372695
3	0	-0.131937757676	7	4	-0.321062634004
3	1	0.242385138086	7	5	0.252263498146
3	2	-0.255496369108	7	6	0.233872090839
3	3	-0.208611911816	7	7	3.125247272316E-02
5	-5	-0.100487569724	9	-9	3.420633063080E-17
5	-4	-0.317769596861	9	-8	0.121606359229
5	-3	2.085639921706E-16	9	-7	0.312829778282
5	-2	0.366928724576	9	-6	-4.215063030639E-16
5	-1	-0.208029033025	9	-5	-0.540953355711
5	0	-0.351459555792	9	-4	-0.156066913428
5	1	-0.120105618216	9	-3	-1.476209634419E-16
5	2	-0.211846397908	9	-2	-0.393327275970
5	3	-0.605401508507	9	-1	0.194845732439
5	4	-0.183464362288	9	0	0.351101292223
5	5	5.801652543011E-02	9	1	0.112494236074
7	-7	5.413087061867E-02	9	2	0.227087608661
7	-6	-1.611403217114E-16	9	3	0.428501358384
7	-5	-0.436933195684	9	4	-9.010527447952E-02
7	-4	-0.556096794507	9	5	0.312319565539
7	-3	1.095769101799E-16	9	6	0.611756010864
7	-2	-0.287931999169	9	7	0.180612356702
7	-1	-0.421788972487	9	8	-7.020946423624E-02
7	0	0.138817291352	9	9	-3.309705884328E-02

Denklem 10'un sol tarafı: -6.977702001022E-03 ( $\ell_1 = 6$ ,  $m_1 = 2$ ;  $\ell_2 = 3$ ,  $m_2 = 1$ )

Denklem 10'un sağ tarafı: -6.977702001020E-03



**Çizelge 3:** Gerçek küresel harmoniklerin bazı değerleri ( $\theta = 80^\circ$ ,  $\varphi = 15^\circ$ )

$\ell$	m	$S_{\ell m}(\theta, \varphi)$	$\ell$	m	$S_{\ell m}(\theta, \varphi)$
4	-4	0.509796471788	8	0	2.710951476010E-02
4	-3	0.207594078080	8	1	-0.437350519940
4	-2	-0.180987890824	8	2	-5.020106205336E-02
4	-1	-8.258686059922E-02	8	3	0.326163440292
4	0	0.225028378623	8	4	6.189855177506E-02
4	1	-0.308218359794	8	5	-0.121971319088
4	2	-0.313480222462	8	6	-4.581379756607E-17
4	3	0.207594078080	8	7	-0.117725487994
4	4	0.294331130219	8	8	-0.322452323543
6	-6	0.623227355102	10	-10	0.329233202257
6	-5	0.367705122094	10	-9	0.367157490528
6	-4	-0.274682557763	10	-8	-0.182177049843
6	-3	-0.288271830892	10	-7	-0.498742239326
6	-2	0.108828109837	10	-6	3.288880993243E-02
6	-1	0.106382403578	10	-5	0.467332935878
6	0	-0.134381569530	10	-4	5.102367642263E-02
6	1	0.397024535183	10	-3	-0.321914103034
6	2	0.188495815530	10	-2	-5.221062328137E-02
6	3	-0.288271830892	10	-1	0.113791916602
6	4	-0.158588048666	10	0	8.361592776835E-02
6	5	9.852629051798E-02	10	1	0.424677214250
6	6	1.073525448678E-16	10	2	-9.043145221818E-02
8	-8	0.558503807396	10	3	-0.321914103034
8	-7	0.439357502539	10	4	2.945853331765E-02
8	-6	-0.265968654208	10	5	0.125221482765
8	-5	-0.455203159901	10	6	5.665183684597E-18
8	-4	0.107211436589	10	7	0.133637580259
8	-3	0.326163440292	10	8	0.105179968767
8	-2	-2.898359669011E-02	10	9	-0.367157490528
8	-1	-0.117187718627	10	10	-0.570248633848

Denklem 10'un sol tarafı: -0.140755281432 ( $\ell_1 = 7$ ,  $m_1 = 2$ ;  $\ell_2 = 3$ ,  $m_2 = 1$ )

Denklem 10'un sağ tarafı: -0.140755281436