

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SLATER TİP YÖRÜNGESİLER KULLANILARAK BİR-
ELEKTRONLU İKİ-MERKEZLİ MOLEKÜLER İNTEGRALLERİN
HESAPLANMASI**

HASAN TANAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
PROF. DR. METİN YAVUZ

SAMSUN-2005

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından/...../..... tarihinde yapılan sınav ile Fizik Anabilim dalında **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan :

Üye :

Üye :

ONAY :

Yukarıdaki bilgilerin adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylım.

...../...../.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. A. Nur ONAR

SLATER TİP YÖRÜNGEMSİLER KULLANARAK BİR- ELEKTRONLU İKİ-MERKEZLİ MOLEKÜLER İNTEGRALLERİN HESAPLANMASI

ÖZET

Bu çalışmada, Slater tip yörüngemsiler (STY) ve yardımcı fonksiyonlar kullanılarak line-up koordinat sisteminde bir elektronlu iki-merkezli örtme, nükleer çekim ve kinetik enerji integralleri incelenmiştir. Nükleer çekim ve kinetik enerji integralleri örtme integrali cinsinden ifade edilmektedir. Bu nedenle, öncelikle, baş kuantum sayısının tamsayı ve tamsayı olmadığı durumlarda, örtme integralleri sayısal olarak hesaplanmış ve daha sonra diğer moleküler integraller incelenmiştir. Bulunan sonuçlar literatürle iyi uyum sağlamaktadır.

Anahtar kelimeler: Örtme integralleri, Slater tip yörüngemsi, Nükleer çekim integrali, Kinetik enerji integrali.

CALCULATION OF ONE-ELECTRON TWO-CENTER MOLECULAR INTEGRALS BY USING SLATER-TYPE ORBITALS

ABSTRACT

In this study, one electron two-center overlap, nuclear attraction and kinetic energy integrals have been studied by using STOs and auxiliary functions in line-up coordinate systems. Nuclear attraction and kinetic energy integrals have been expressed in terms of overlap integrals. Due to, firstly, overlap integrals have been calculated numerically in case integer and noninteger of principal quantum numbers. And then, the other molecular integrals have been investigated. The obtained results were agreement with literature.

Key Words: Overlap integrals, Slater-type orbitals, Nuclear attraction integrals, Kinetic energy integrals.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca, yardımını, zamanını ve hoşgörüsünü hiçbir zaman benden esirgemeyen ve bana her zaman destek olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan danışmanım Sayın Prof. Dr. Metin YAVUZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın her aşamasında değerli önerileri ve eleştirileri ile beni yönlendiren, bilimsel bakış açısı kazanmamı sağlayan, engin bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım Sayın Yrd. Doç. Dr. Emin ÖZTEKİN'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince, manevi desteklerini eksik etmeyen arkadaşlarım Sayın Arş. Gör. Selda ÖZCAN ve Sayın Arş Gör. Başak KOŞAR'a teşekkür ederim.

Beni yetiştiren anneme, babama ve her zaman olduğu gibi her konuda elinden geldiğince bana yardımcı olan, ona ayırmam gereken zamanın büyük bir bölümünü çalışmalarına ayırmamı anlayışla karşılayan eşim Aytül GÜNEŞ TANAK'a sonsuz şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayf
	a
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Küresel Kutupsal Koordinatlar	3
2.2. Eliptik Koordinat Sistemi	4
2.3. Legendre Polinomları	6
2.4. Bağlı Legendre Polinomları	8
2.5. Küresel Harmonikler	10
2.6. Üç Küresel Harmoniğin Çarpımı	17
2.7. Gamma Fonksiyonları	18
2.7.a. Sonsuz Limit Tanımı	18
2.7.b. Sonsuz İntegral Tanımı	19
2.7.c. Tamamlanmamış Gamma Fonksiyonları	21
3. ÇOK ELEKTRONLU ATOMLAR	22
3.1. Çok Elektronlu Atomların Özellikleri	22
3.2. Etkin Çekirdek Yükü ve Slater Kuralları	23
3.3. Pauli Dışarlama İlkesi ve Slater Determinantları	25
3.4. Öz Uyumlu Alan ve Hartree-Fock-Roothann Yöntemleri	25
3.4.a. Hartree - Fock Metodu	26
3.4.b. Hartree - Fock - Roothaan Metodu	29
3.5. Hartree-Fock-Roothaan Teorideki Çok Merkezli İntegraller	30
3.6. Moleküler Yörüngemsi Teoride Baz Fonksiyonları	32
4. KİMYASAL BAĞLANMA TEORİLERİ	36
4.1. Valans Bağ Teorisi	36
4.2. Moleküler Yörüngemsi Teori	37
4.2.a. s-s Yörüngemsi Arasında Örtme	38
4.2.b. s-p Yörüngemsi Arasında Örtme	40

4.2.c. p-p Yörüngesileri Arasında Örtme.....	40
	<u>Sayfa</u>
4.2.d. d-d Yörüngesileri Arasında Örtme.....	42
5. MATERYAL VE METOD.....	43
5.1. Atomik Yörüngesi Seçimi.....	43
5.2. Örtme İntegrali.....	43
5.2.a. n -Tamsayılı STY için Örtme İntegralleri.....	46
5.2.b. n 'in Tamsayı Olmadığı STY'ler için Örtme İntegrali.....	48
5.3. Q_x^p İçin Asimptotik Yaklaşımlar.....	48
5.4. $A_i(\alpha)$ ve $B_j(\beta)$ Yardımcı Fonksiyonları.....	49
5.4.a. $A_i(\alpha)$ İntegrali.....	49
5.4.b. $B_j(\beta)$ İntegrali	51
6. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	53
7. KAYNAKLAR.....	58
8. EKLER.....	61
9. ÖZGEÇMİŞ.....	64

KISALTMALAR LİSTESİ

- HF** : Hartree-Fock
HFR : Hartree-Fock Roothaan
ETY : Exponansiyel tip yörüngemsi
STY : Slater tip yörüngemsi
GTY : Gaussian tip yörüngemsi
BTY : Bessel tip Yörüngemsi
PTY : Polinom tip yörüngemsi
CPU : Bilgisayarda çalışma zamanı
MY : Moleküler yörüngemsi
MYT : Moleküler yörüngemsi teori
SCF : Öz uyumlu alan

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayf
	a
Şekil 2.1. Eliptik koordinat sistemi.....	4
Şekil 2.2. Birkaç Legendre polinomu.....	7
Şekil 2.3. Küresel harmoniklerin mutlak kareleri.....	15
Şekil 2.4. Küresel harmoniklerin mutlak karelerinin reel ve imajiner kısımları...	16
Şekil 2.5. Gamma fonksiyonlarının değişimi	20
Şekil 3.1. GTY ve STY'lerin çekirdekten olan uzaklığa göre davranışı.....	34
Şekil 3.2. STY'lerin GTY'ler toplanarak elde edilmesi.....	34
Şekil 4.1. Atomik yörüngesilerin s-s girişimi.....	39
Şekil 4.2. Atomik orbitallerin s-p girişimi.....	40
Şekil 4.3.a. σ – simetrikli bağ MY veren p-p girişimi.....	40
Şekil 4.3.b. σ – simetrikli antibağ MY veren p-p girişimi.....	41
Şekil 4.4. π – MY veren p-p girişimi.....	41
Şekil 4.5. d orbitallerinin δ – MY oluşturan girişimi.....	42
Şekil 5.1. İki atom arasında örtme integrali.....	44

TABLULAR LİSTESİ

	Sayf
Tablo 2.1. Legendre polinomlarının birkaç değeri.....	a 8
Tablo 2.2. Bağlı Legendre polinomlarının birkaç değeri.....	10
Tablo 2.3. Küresel harmoniklerin l ve m değerlerine göre incelenmesi.....	14
Tablo 3.1. HFR’de kullanılan çok merkezli integrallerin sınıflandırılması.....	31
Tablo 6.1. Tamsayı olan n için örtme integral değerleri.....	55
Tablo 6.2. Tamsayı olmayan n için örtme integral değerleri.....	56
Tablo 6.3. Örtme ve nükleer çekim integral değerleri.....	57

1. GİRİŞ

Maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek için maddenin molekül yapısının bilinmesi gerekir. Moleküller, kuantum mekaniksel sistemler olduklarından yapılarının incelenmesi için Hamiltonian işlemcisi yazılmalı ve Schödinger denklemi çözülmelidir. Moleküller ve çok elektronlu atomlar için Schödinger denklemi yapısındaki matematiksel zorluklar nedeniyle tam olarak çözülememektedir. Bu matematiksel zorlukları ortadan kaldırmak için bazı yaklaşık yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden en kullanışlısı Hartree-Fock-Roothaan (HFR) yöntemidir [1].

HFR yönteminde, moleküler sistemlerin özelliklerinin belirlenmesinde çok sayıda moleküler integralle karşılaşmaktadır. Moleküler integraller, özellikle örtme integralleri, *ab initio* ve yarı deneysel metotların temelini oluşturur. Moleküler integrallerin analitik ifadelerinin her zaman çözümü olmayabilir. Başlıca sorun, bu integrallerin çözümünü yapabilecek algoritmaların geliştirilmesidir.

Çok merkezli moleküler integraller yaygın olarak iki üstel tip yörüngesi (ETY) kullanılarak hesaplanır. Bunlar; Gaussian tip yörüngesi (GTY) ve Slater tip yörüngesi (STY) olarak verilir. Gaussian fonksiyonların kullanımının en büyük avantajı çok merkezli moleküler integrallerin kolayca değerlendirilebilmeleridir. Fakat GTY kullanımı, büyük kuantum sayıları için hesaplamalarda problemlidir. Özellikle GTY da kullanılan büyük rakamlar daha fazla hesaplama hatasına neden olur. Bundan dolayı GTY çekirdekte ve çekirdekten oldukça uzaktaki değerlerde dalga fonksiyonunun davranışını doğru olarak yansıtmaz. ETY'lerin özel bir sınıfı olan STY [2], çekirdeğe çok yakın ve çekirdekten çok uzak değerlerde tam dalga fonksiyonlarının iki özelliğini de gösterme avantajına sahiptir. Yani; STY'ler çekirdeğe yakın yerlerde sonlu ve çok uzak bölgelerde sıfır olduğundan dalga fonksiyonunu iyi bir şekilde temsil eder.

STY üzerinden integrallerin hesaplamaları [1,2] üzerine varolan literatür çok sayıda formül içermesine rağmen, STY hesaplamalarında, n 'in tamsayı değerleri için geliştirilen büyük formüller genelde n 'in tamsayı olmadığı integrallerine uygulanamaz. Ayrıca STY üzerinden örtme integralleri için varolan programların çoğu, n baş kuantum sayısını pozitif tamsayı olarak kabul eder ve n 'in tamsayı olmayan değerlerini

kullanmaz. Fakat tamsayı değeri olmayan n -STY, tamsayı olan n -STY'den daha esnek bir temel içerir [3]. Böylece baş kuantum sayısı n , ayarlanabilir yada değişken bir parametre olarak düşünülebilir.[4]

n 'in tamsayı değeri almadığı moleküler integrallerin STY ile hesaplanmaları üzerine önceki yayınlardan birkaç alternatif bulunabilir: Parr ve Joy [5], baş kuantum sayıları tamsayı değeri olmayan integralleri kullanmayı ve bu sayıları hidrojen molekülüne uygulamayı önermiştir. Geller [6], n 'in tamsayı olmadığı durumlarda STY üzerinden örtme integrallerinin hesaplamaları için bazı formüller ileri sürmüştür. Geller, Fourier dönüşüm teoreminden yararlanıp s yörüngemeleri için bir-elektronlu integraller geliştirmiştir. Geller ayrıca eşit ölçekli perdeleme sabitli iki benzer Slater yörüngemisi için bazı genel bir-elektronlu integraller geliştirmiştir. Silverstone [3] ise, örtme integrallerini, tek boyutlu intgralere göre ifade etmiş ve integrandları, bir küresel bessel fonksiyonu ve radyal fonksiyonlarının Fourier dönüşümleri şeklinde ifade etmiştir. Fakat bu formüller komplike diferansiyel operatörler içerdiğinden, rastgele kuantum sayıları ve ölçekli parametreler için programlanması oldukça zordur. İki-merkezli integrallerin değerlendirilmesinde en önemli yaklaşımlardan biri, iki-merkezli bir problem simetrisine sahip elipsoidal koordinatların kullanımı üzerine kuruludur. Bu çalışmadaki amacımız, bir elektronlu iki merkezli moleküler integralleri elipsoidal koordinatları kullanılarak hesaplamaktır.

Bu çalışma, S. M. Mekelleche ve A. Baba-Ahmed, Int. J. Quant. Chem.,63, 843 (1997) makalesi baz alınarak bir elektronlu iki-merkezli moleküler integrallerin STY kullanılarak hesaplanabilmesi için analitik ifadeler türetilmiş ve bu analitik ifadeler, Mathematica 5.0 programı kullanılarak n baş kuantum sayısının tamsayı olan ve tamsayı olmayan değerleri için hesaplanmıştır.

Çalışmamızın ikinci bölümünde, küresel koordinatlar, eliptik koordinatlar ve küresel harmoniklerle ilgili bilgiler verildi. Üçüncü bölümde, çok elektronlu atomlar, HFR yöntemi ve baz fonksiyonları hakkında bilgi verildi. Dördüncü bölümde, kimyasal bağlanma teorileri açıklandı. Son olarak ise iki merkezli örtme integrali için analitik ifadeler türetildi ve farklı n kuantum sayıları için örtme integral hesaplama sonuçları literatür sonuçlarıyla Tablo 6.1, Tablo 6.2 ve Tablo 6.3'de karşılaştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Küresel Koordinatlar

Küresel koordinatlar (r, θ, ϕ) değişkenleri ile tanımlanırlar. Küresel koordinatlar, kartezyen koordinatlar cinsinden yazıldığında,

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} \quad (2.1)$$

$$\theta = \arccos \frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} \quad (2.2)$$

$$\phi = \arctan \frac{y}{x} \quad (2.3)$$

eşitlikleri elde edilir. Aynı şekilde kartezyen koordinatlar küresel koordinatlar cinsinden,

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad (2.4)$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad (2.5)$$

$$z = r \cos \theta \quad (2.6)$$

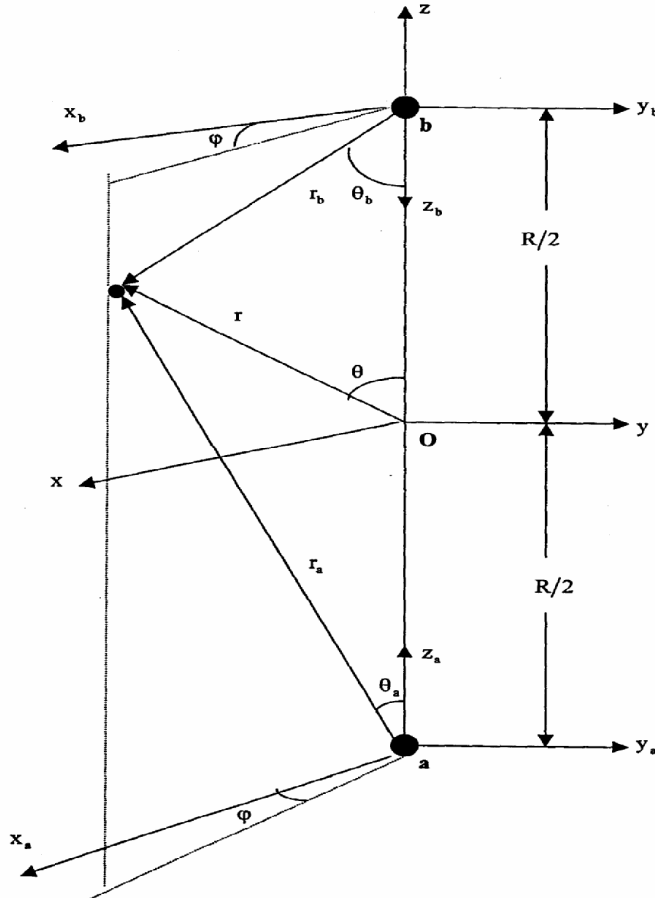
şeklinde verilir. Burada (r, θ, ϕ) ; $0 \leq r < \infty$, $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \phi \leq 2\pi$ aralıklarında değerler almaktadır. Küresel koordinatlarda hacim elemanı,

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (2.7)$$

ile verilir.

2.2. Eliptik Koordinat Sistemi

Eliptik koordinatları tanımlamak için Şekil 2.1.'de gösterildiği gibi z-eksenleri birbirine göre ters yönde yönelmiş iki kartezyen koordinat sistemi göz önüne alınır. Burada (x_a, y_a, z_a) kartezyen koordinat sisteminin merkezinde a atomunun çekirdeği, (x_b, y_b, z_b) kartezyen koordinat sisteminin merkezinde ise b atomunun çekirdeği bulunmaktadır. Elektronun a çekirdeğine olan uzaklığı r_a , b çekirdeğine olan uzaklığı ise r_b dir. a ile b çekirdeği arasındaki uzaklık ise R dir. (x, y, z) kartezyen koordinat sistemi, (x_a, y_a, z_a) ile (x_b, y_b, z_b) koordinat sistemlerinin ortasında merkezlenmiş genel koordinat sistemidir.



Şekil 2.1. Eliptik koordinat sistemi.

Elektronun eliptik koordinatları,

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R} \quad (2.8)$$

$$\nu = \frac{r_a - r_b}{R} \quad (2.9)$$

$$\varphi = \varphi_a = \varphi_b \quad (2.10)$$

dönüşüm formülleri yardımıyla bulunur. Burada (μ, ν, φ) , $1 \leq \mu \leq \infty$, $-1 \leq \nu \leq 1$ ve $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ aralıklarındadır. Kartezyen koordinatlardan eliptik koordinatlara,

$$x = x_a = x_b = \frac{R}{2} [(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^{1/2} \cos \varphi \quad (2.11)$$

$$y = y_a = y_b = \frac{R}{2} [(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^{1/2} \sin \varphi \quad (2.12)$$

$$z_a = \frac{R}{2} (1 + \mu\nu) \quad (2.13)$$

$$z_b = \frac{R}{2} (1 - \mu\nu) \quad (2.14)$$

$$z = \frac{R}{2} (\mu\nu) \quad (2.15)$$

bağıntılarıyla geçilir. Eliptik koordinatlarda hacim elemanı aşağıdaki gibi verilir.

$$d\tau = \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi \quad (2.16)$$

2.3. Legendre Polinomları

Legendre diferansiyel denklemi, pek çok matematik ve fiziksel problemde karşımıza çıkmaktadır. Laplace ve Helmholtz denklemleri, elektrostatik potansiyel ve elektriksel multipoller buna örnek olabilir. Aşağıdaki diferansiyel denklem,

$$(1-x^2)\frac{d^2P(x)}{dx^2} - 2x\frac{dP(x)}{dx} + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2}\right)P(x) = 0 \quad (2.17)$$

$m=0$ için Legendre diferansiyel denklemi ve $m \neq 0$ için ise bağlı Legendre diferansiyel denklemi olarak verilir [7]. Bu diferansiyel denklemi $m=0$ için çözdüğümüzde, elde edilen sonuç $[-1,1]$ aralığında tanımlı $P_l(x)$ şeklinde Legendre polinomları olacaktır. Legendre polinomları için Rodrigue's formülü,

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \quad (2.18)$$

şeklinde verilir. (2.18) denkleminde $(x^2 - 1)^l$ için binom açılımı kullanılır ve l kez türev alınırsa,

$$P_l(x) = \sum_{n=0}^{\lfloor l/2 \rfloor} \frac{(-1)^n}{2^l} \frac{(2l-2n)!}{n!(l-n)!(l-2n)!} x^{l-2n} \quad (2.19)$$

elde edilir. Legendre polinomları için özel değerler;

$$P_l(1) = 1 \quad (2.20)$$

$$P_l(-x) = (-1)^l P_l(x) \quad (2.21)$$

şeklinindedir. (2.21) ifadesine göre, Legendre polinomları, l 'nin aldığı değerlere göre tek veya çift paritelidir [7]. Bu polinomların diklik şartı,

$$\int_{-1}^1 P_l(x) P_{l'}(x) dx = \frac{2}{2l+1} \delta_{l,l'} \quad (2.22)$$

ile verilir. Legendre polinomları için doğuray fonksiyon,

$$g(x,t) = \frac{1}{\sqrt{1-2xt+t^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x)t^l, \quad |t| < 1 \quad (2.23)$$

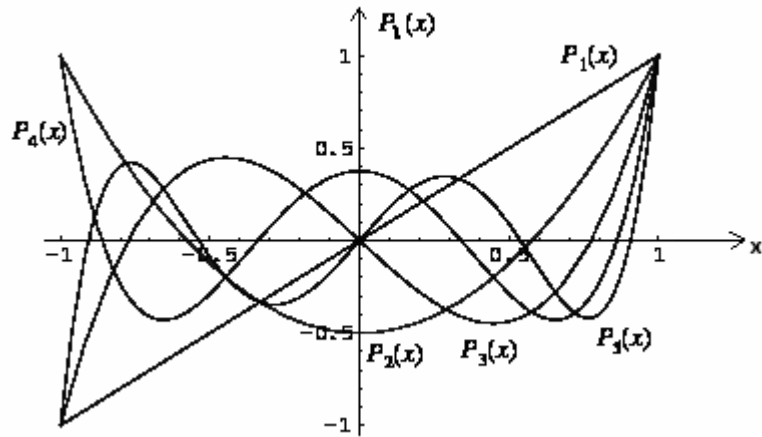
şeklinindedir ve buna göre indirgeme bağıntıları,

$$(l+1)P_{l+1}(x) = (2l+1)xP_l(x) - lP_{l-1}(x), \quad l=1,2,3,\dots \quad (2.24)$$

$$(2l+1)P_l(x) = P_{l+1}'(x) - P_{l-1}'(x) \quad (2.25)$$

$$P_l(x) = P_{l+1}'(x) + P_{l-1}'(x) - 2xP_l'(x) \quad (2.26)$$

şeklinde tanımlanmaktadır [8]. Legendre polinomlarının ilk birkaç değeri Tablo 2.1.'de ve bu fonksiyonların davranışı Şekil 2.2.'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Birkaç Legendre polinomu.

Tablo 2.1. Legendre polinomlarının birkaç değeri.

$P_0(x) = 1$	$P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$
$P_1(x) = x$	$P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3)$
$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$	$P_5(x) = \frac{1}{8}(63x^5 - 70x^3 + 15x)$

2.4. Bağlı Legendre Fonksiyonları

(2.17) denklemi $m \neq 0$ için çözüldüğünde elde edilen çözüm [7],

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x) \quad (2.27)$$

şeklinde Legendre polinomları cinsinden elde edilir ve $P_l^m(x)$ bağlı Legendre fonksiyonlarıdır. Burada $m = -l, \dots, 0, \dots, +l$ aralığında $2l+1$ tane değer almaktadır ($m \leq l$). Bağlı Legendre polinomlarının seri gösterimi [7-9];

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \sum_{\nu=0}^{[(l-m)/2]} \omega_\nu^{lm} x^{l-m-2\nu}, \quad m \geq 0 \quad (2.28)$$

ile verilir. Burada ω_ν^{lm} ;

$$\omega_\nu^{lm} = \frac{(-1)^\nu (2l-2\nu)!}{2^l \nu! (l-m-2\nu)! (l-\nu)!} \quad (2.29)$$

şeklinde yazılır. $[(l-m)/2]$ ifadesi, $(l-m)/2$ kesrindeki en büyük tamsayıyı gösterir. Eğer $u = l - m - 2\nu$ dönüşümü yapılırsa, Bağlı Legendre fonksiyonları [9],

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \sum_{u=0}^{l-m} C_{lm u} x^u \quad (2.30)$$

şeklinde elde edilir. Eşitlik (2.30)'da bulunan $C_{lm u}$ katsayısı ise,

$$C_{lm u} = \frac{(-1)^{(l-m-u)/2} [1+(-1)^{l-m-u}] (l+m+u)!}{2^{l-1} u! \left(\frac{l-m-u}{2}\right)! \left(\frac{l+m+u}{2}\right)!} \quad (2.31)$$

ile verilir. Eğer $l-m-u$ tek sayı ise $C_{lm u} = 0$ olacağı açıktır. Bağlı Legendre polinomlarında negatif m değerleri için ise aşağıdaki eşitlik kullanılır.

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x) \quad (2.32)$$

Bu polinomların diklik şartı,

$$\int_{-1}^1 P_l^m(x) P_{l'}^m(x) dx = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \delta_{l,l'} \quad (2.33)$$

şeklinde verilir. Bağlı Legendre polinomlarının bazı tekrarlılama bağıntıları;

$$(l-m)P_l^m(x) = x(2l-1)P_{l-1}^m(x) - (l+m-1)P_{l-2}^m(x) \quad (2.34)$$

$$(2l+1)xP_l^m(x) = (l+m)P_{l-1}^m(x) + (l-m+1)P_{l+1}^m(x) \quad (2.35)$$

$$(2l+1)(1-x^2)^{1/2} P_l^m(x) = P_{l+1}^{m+1}(x) - P_{l-1}^{m+1}(x) \quad (2.36)$$

$$(1-x^2)^{1/2} P_l^{m'}(x) = \frac{1}{2} P_l^{m+1}(x) - \frac{1}{2} (l+m)(l-m+1) P_l^{m-1}(x) \quad (2.37)$$

şeklinde verilmektedir. Tablo 2.2.'de bağlı Legendre polinomlarının birkaç değeri verilmektedir.

Tablo 2.2. Bağlı Legendre polinomlarının birkaç değeri.

$P_1^1(x) = (1-x^2)^{1/2}$	$P_3^3(x) = 15(1-x^2)^{3/2}$
$P_2^1(x) = 3x(1-x^2)^{1/2}$	$P_4^1(x) = \frac{5}{2}(7x^3 - 3x)(1-x^2)^{1/2}$
$P_2^2(x) = 3(1-x^2)$	$P_4^2(x) = \frac{15}{2}(7x^2 - 1)(1-x^2)$
$P_3^1(x) = \frac{3}{2}(5x^2 - 1)(1-x^2)^{1/2}$	$P_4^3(x) = 105(1-x^2)^{3/2}$
$P_3^2(x) = 15x(1-x^2)$	$P_4^4(x) = 105(1-x^2)^2$

2.5. Küresel Harmonikler

Atom ve moleküller için Schrödinger denklemi yazılıp değişkenlerine ayırma yöntemi uygulanırsa, uzaysal koordinatlar cinsinden dalga fonksiyonu $\psi(r, \theta, \phi) = f(r)Y_l^m(\theta, \phi)$ şeklinde elde edilir. Burada $f(r)$ radyal dalga fonksiyonudur ve çok elektronlu atomlar ve moleküller için problemlidir. Tüm atom ve moleküller için açışal kısım küresel harmoniklerdir. Fizik uygulamalarının pek çoğunda karşılaştığımız diferansiyel denklemler,

$$\nabla^2 \psi(x, y, z) + k^2 \psi(x, y, z) = F(x, y, z) \quad (2.38)$$

şeklindedir [7]. $F(x, y, z) = 0$ olduğunda elde edilecek denklem,

$$\nabla^2 \psi(x, y, z) + k^2 \psi(x, y, z) = 0 \quad (2.39)$$

Helmoltz veya dalga denklemdir. Burada k bir sabittir. Bu denklemlere en önemli örnek;

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(x,y,z)+V\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z) \quad (2.40)$$

şeklinde verilen zamandan bağımsız Schrödinger denklemdir. Burada k parametresi,

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x,y,z)] \quad (2.41)$$

verilir. (2.39) denklemini küresel polar koordinatlarda ve $\psi(r,\theta,\phi) = R(r)F(\theta,\phi)$ şeklinde yazılırsa,

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d}{dr} (R(r)F(\theta,\phi)) \right] + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left[\sin \theta \frac{d}{d\theta} (R(r)F(\theta,\phi)) \right] \\ & + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{d^2}{d\theta^2} (R(r)F(\theta,\phi)) + k^2(r)(R(r)F(\theta,\phi)) = 0 \end{aligned} \quad (2.42)$$

elde edilir. r ve (θ,ϕ) birbirlerinden bağımsız değişkenler olduklarından, denklemin bütün r ve (θ,ϕ) değerleri için sağlanması ancak her iki tarafında aynı sabite eşit olması ile mümkün olacaktır. Bu denklem (θ,ϕ) değerleri için

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left[\sin \theta \frac{d}{d\theta} (F(\theta,\phi)) \right] \\ & + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{d^2}{d\theta^2} (F(\theta,\phi)) + l(l+1)(F(\theta,\phi)) = 0 \end{aligned} \quad (2.43)$$

ifade edilir. Bu denklemde $F(\theta,\phi)$ ifadesine küresel harmonikler denir. Bu denklem $F(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ şeklinde tekrar ayrılırsa,

$$\left[\frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + l(l+1) \sin^2 \theta \right] + \frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{d^2 \Phi(\phi)}{d\phi^2} = 0 \quad (2.44)$$

denklemine ulaşılır ve ayrılma sabatine m^2 dersek,

$$\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2} + m^2\Phi(\phi) = 0 \quad (2.45)$$

eşitliği elde edilir ve bu eşitliğin çözümü

$$\Phi(\phi) = Ae^{-im\phi} + Be^{im\phi} \quad (2.46)$$

şeklinde dir. Denklem (2.45), (2.44)'de yerine yazılırsa θ 'ya bağlı kısmın çözümü,

$$\Theta(\theta) = P_l^m(\cos\theta) \quad (2.47)$$

şeklinde yazılır. Küresel harmonikler $\Phi(\phi)$ ve $\Theta(\theta)$ 'nin birleştirilmesiyle tanımlanmaktadır [8].

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.48)$$

Küresel harmoniklerin diklik bağıntısı,

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_l^m(\theta, \phi) Y_{l'}^{m'*}(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi = \delta_{m,m'} \delta_{l,l'} \quad (2.49)$$

ile verilmektedir. Küresel harmonikler, reel ve imajiner kısımlarına ayrılabilirler [8].

$$Y_l^{m'}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) \sin(m\phi) \quad (2.50)$$

$$Y_l^{m^c}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) \cos(m\phi) \quad (2.51)$$

(2.50) eşitliğinde r , reel küresel harmonikleri ve (2.51)'de ise c , imajiner küresel harmonikleri ifade etmektedir. Küresel harmonikler;

$$Y_l^{-l}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} \sin^l \theta e^{-il\phi} \quad (2.52)$$

$$Y_l^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta) \quad (2.53)$$

$$Y_l^{-m}(\theta, \phi) = (-1)^m Y_l^{m*}(\theta, \phi) \quad (2.54)$$

kurallarını sağlarlar. Eşitlik (2.53) ile verilen $P_l(x)$ fonksiyonu, Legendre polinomu olup bölüm 2.3.'de tanımlanmıştı. Küresel harmoniklerin integral şekillerinden olan üç küresel harmonik çarpımı;

$$\begin{aligned} & \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \phi) Y_{l_2}^{m_2}(\theta, \phi) Y_{l_3}^{m_3}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \\ &= \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.55)$$

ile verilir. $\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ ifadesi, Wigner $3j$ -sembolüdür ve Clebsch-Gordan

katsayılarıyla ilişkilidir. Bölüm 2.6.'da üç küresel harmoniğin çarpımıyla ilgili daha ayrıntılı bilgi verilecektir. (2.55) eşitliğinde küresel harmonikler için özel durumlar aşağıdaki gibi verilir [8].

$$\cos \theta Y_L^M = \left[\frac{(L-M+1)(L+M+1)}{(2L+1)(2L+3)} \right]^{1/2} Y_{L+1}^M + \left[\frac{(L-M)(L+M)}{(2L+1)(2L-1)} \right]^{1/2} Y_{L-1}^M$$

$$e^{i\phi} \sin \theta Y_L^M = - \left[\frac{(L+M+1)(L+M+2)}{(2L+1)(2L+3)} \right]^{1/2} Y_{L+1}^{M+1} + \left[\frac{(L-M)(L-M-1)}{(2L+1)(2L-1)} \right]^{1/2} Y_{L+1}^{M+1}$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_L^M(\theta, \phi) Y_0^0(\theta, \phi) Y_L^{M*}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

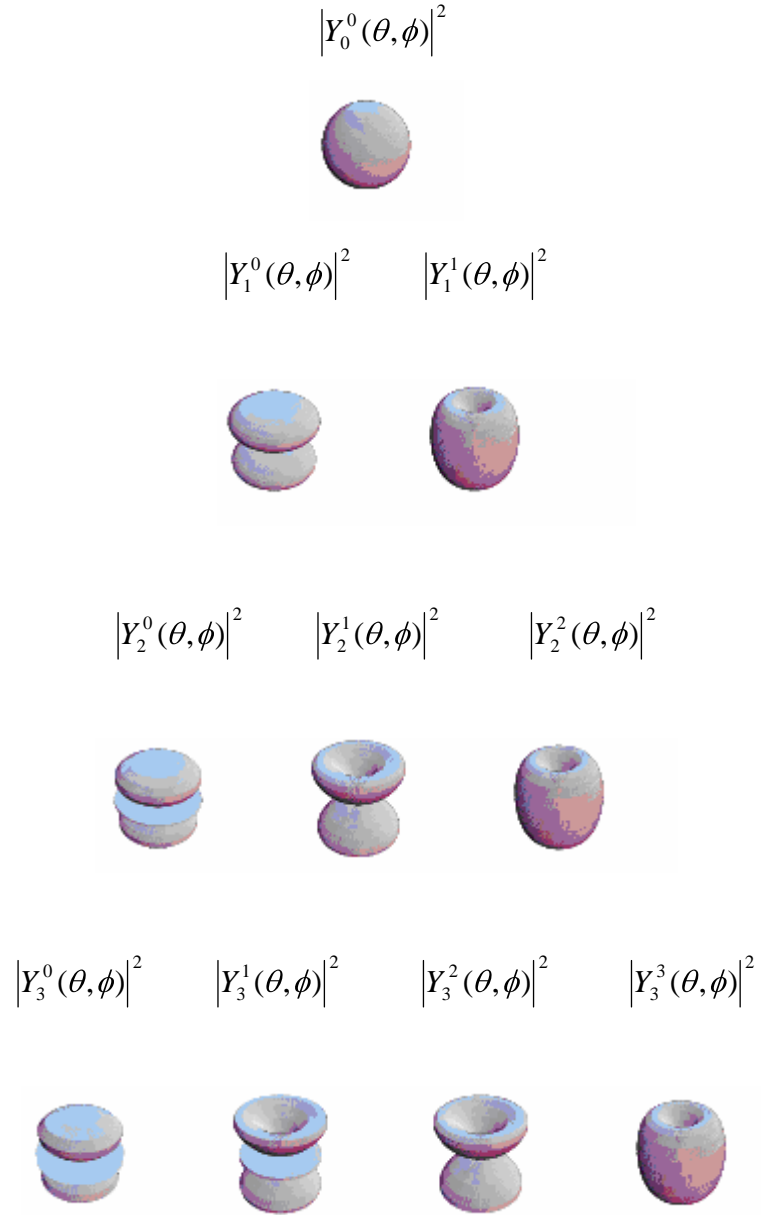
$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_L^M(\theta, \phi) Y_1^0(\theta, \phi) Y_{L+1}^{M*}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sqrt{\frac{(L+M+1)(L-M+1)}{(2L+1)(2L+3)}}$$

l ve m 'nin ilk birkaç değeri için küresel harmonikler, Tablo 2.3.'de verilmektedir.

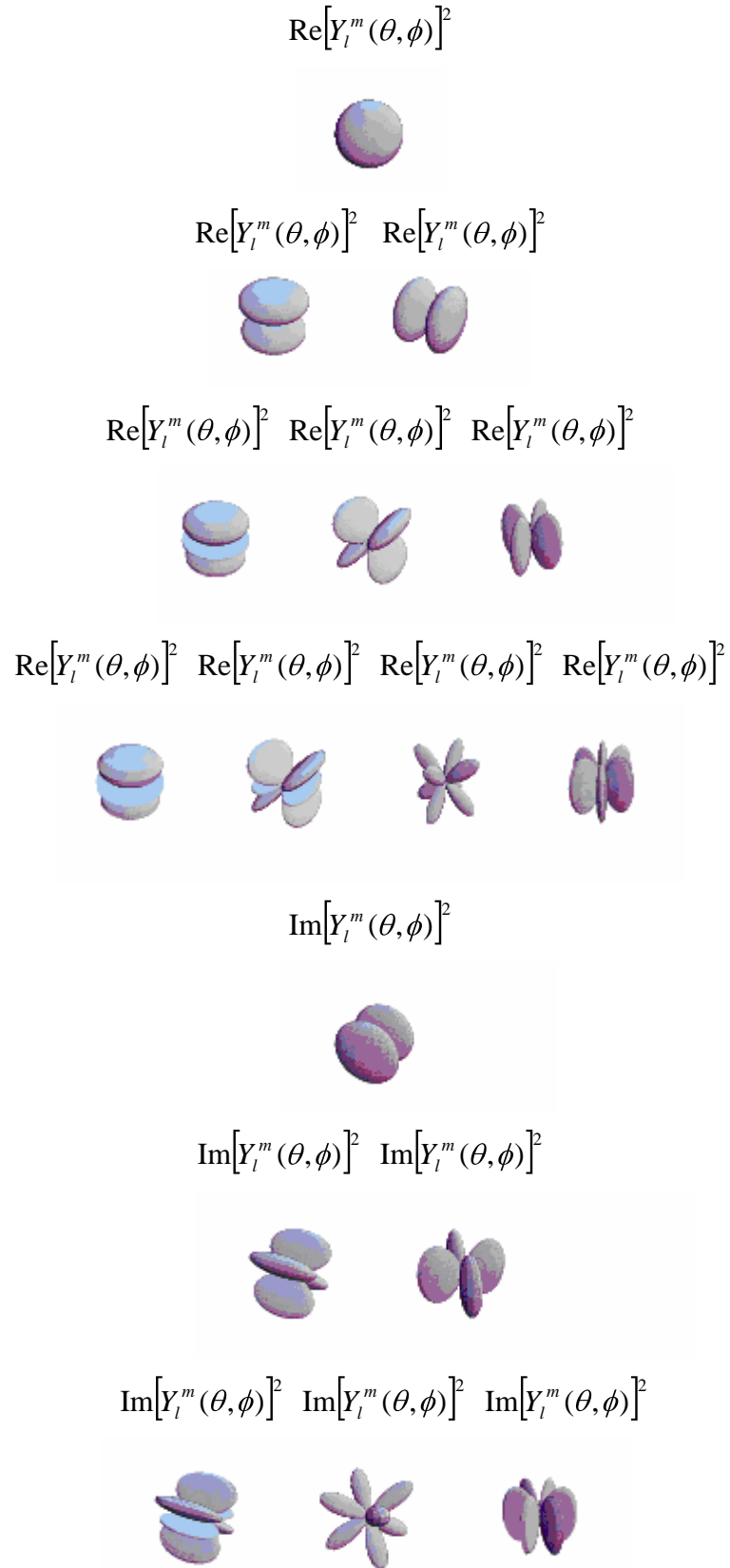
Tablo 2.3. Küresel harmoniklerin l ve m değerlerine göre incelenmesi.

l	m	Y_l^m
0	0	$\frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\pi}}$
1	-1	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{-i\phi}$
	0	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$
	1	$-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{i\phi}$
2	-2	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{-2i\phi}$
	-1	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi}$
	0	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	1	$-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$

Şekil 2.3. ve Şekil 2.4.'de küresel harmoniklerin mutlak kareleri, reel ve imajiner kısımları ayrı ayrı gösterilmiştir [8].



Şekil 2.3. Küresel harmoniklerin mutlak kareleri.



Şekil 2.4. Küresel harmoniklerin reel ve imajiner kısımları.

2.6. Üç Küresel Harmoniğin Çarpımı

Küresel harmonikler için verilen,

$$\langle Y_{L_1}^{M_1} | Y_{L_2}^{M_2} | Y_{L_3}^{M_3} \rangle = \int Y_{L_1}^{M_1*} Y_{L_2}^{M_2} Y_{L_3}^{M_3} d\Omega \quad (2.56)$$

eşitlik, üç küresel harmoniğin çarpımı olarak isimlendirilir. $Y_{L_1}^{M_1}$ son durumun, $Y_{L_3}^{M_3}$ ilk durumun dalga fonksiyonu ve $Y_{L_2}^{M_2}$ de matris elemanlarının oluşturulmasını sağlayan bir işlemciyi temsil etmektedir [7]. Burada integral tüm katı açı üzerinden alınmaktadır. Açısal momentumun kuantum teorisi olarak bilinen grup teorisi metodunda, Clebs-Gordan katsayıları için vektörel toplam analizi kullanılarak bu integrallerin değerleri tablo halinde verilmektedir [10].

i) Açısal momentum vektörel işlemcisi \vec{L} 'nin vektörel toplamı sıfırdan farklıysa,

ii) $M_2 + M_3 - M_1 = 0$ ise,

iii) $M_1 + M_2 + M_3 + L_1 + L_2 + L_3$ ifadesi tek sayı ise integral sıfırdır.

(2.56) eşitliği sıfır değerini almaktadır. Burada verilen (i) ve (ii) seçim kuralları eşitlik (2.57) ile verilen Clebsch-Gordan katsayıları ile ilgilidir.

$$\langle Y_{L_1}^{M_1} | Y_{L_2}^{M_2} | Y_{L_3}^{M_3} \rangle = (-1)^{L_2-L_3+L_1} C(L_2 L_3 L_1 | M_2 M_3 M_1) \frac{\langle Y_{L_1} | Y_{L_2} | Y_{L_3} \rangle}{\sqrt{(2L_1 + 1)}} \quad (2.57)$$

(2.57) denkleminde $M_1 = M_2 = M_3 = 0$ alınırsa küresel harmoniklerin açık ifadesi;

$$\langle Y_{L_1}^0 | Y_{L_2}^0 | Y_{L_3}^0 \rangle = (-1)^{L_2-L_3+L_1} C(L_2 L_3 L_1 | 000) \frac{\langle Y_{L_1} | Y_{L_2} | Y_{L_3} \rangle}{\sqrt{(2L_1 + 1)}} \quad (2.58)$$

$$= \frac{\sqrt{(2L_1 + 1)(2L_2 + 1)(2L_3 + 1)}}{(4\pi)^{3/2}} \int_{-1}^{+1} P_{L_1}(x) P_{L_2}(x) P_{L_3}(x) dx$$

şeklinde yazılır.

$$\int_{-1}^{+1} P_{L_1}(x)P_{L_2}(x)P_{L_3}(x).dx \approx C(L_2L_3L_1|000)^2 \quad (2.59)$$

(2.59) denklemini, (2.58) eşitliğinde yerine yazılırsa

$$\langle Y_{L_1}|Y_{L_2}|Y_{L_3} \rangle \approx C(L_2L_3L_1|000) \quad (2.60)$$

eşitliği elde edilir. iii) seçim kuralı ve (2.60) eşitliği kullanılarak

$$C(L_2L_3L_1|-M_2,-M_3,-M_1) = (-1)^{L_2+L_3-L_1} C(L_2L_3L_1|M_2M_3M_1) \quad (2.61)$$

ifadesini elde etmek mümkündür.

2.7. Gamma Fonksiyonları

2.7.a. Sonsuz Limit Tanımı

Gamma fonksiyonlarının limit tanımı Euler tanımı olarak isimlendirilir ve

$$\Gamma(z) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1.2.3...n}{z(1+z)(2+z)(3+z)...(n+z)} n^z, \quad z \neq 0, -1, -2, \dots \quad (2.62)$$

olarak verilir [7]. Bu ifadeden yola çıkarak,

$$\begin{aligned} \Gamma(z+1) &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1.2.3...n}{(1+z)(2+z)(3+z)...(n+z+1)} n^{z+1} \\ &= z\Gamma(z) \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{z+n+1} \end{aligned}$$

$$\Gamma(z + 1) = z\Gamma(z) \quad (2.63)$$

şeklindeki tekrarlama bağıntısı elde edilir. Bu ifadelerde z tamsayı olup, $z > 0$ şartı geçerlidir. $z = 1$ için (2.62) eşitliği kullanılırsa,

$$\Gamma(1) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1.2.3\dots n}{1.2.3\dots n(n+1)} n = 1 \quad (2.64)$$

elde edilir. (2.63) denklemini kullanılarak faktöriyel tanımına ulaşılır.

$$\Gamma(2) = 1$$

$$\Gamma(3) = 2\Gamma(2)$$

$$\Gamma(n) = 1.2.3\dots(n-1) = (n-1)! \quad (2.65)$$

2.7.b. Sonsuz İntegral Tanımı

Gamma fonksiyonları için sonsuz integral tanımı,

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt \quad (2.66)$$

ile verilmektedir [7]. (2.66) denkleminde $t = z^2$ dönüşümü yapılırsa,

$$\Gamma(z) = 2 \int_0^{\infty} t^{2z-1} e^{-t^2} dt \quad (2.67)$$

eşitliği elde edilir. (2.67) denkleminde $t = e^{-x}$ dönüşümü yapılarak,

$$\Gamma(z) = \int_0^1 \left[\ln\left(\frac{1}{t}\right) \right]^{z-1} dt \quad (2.68)$$

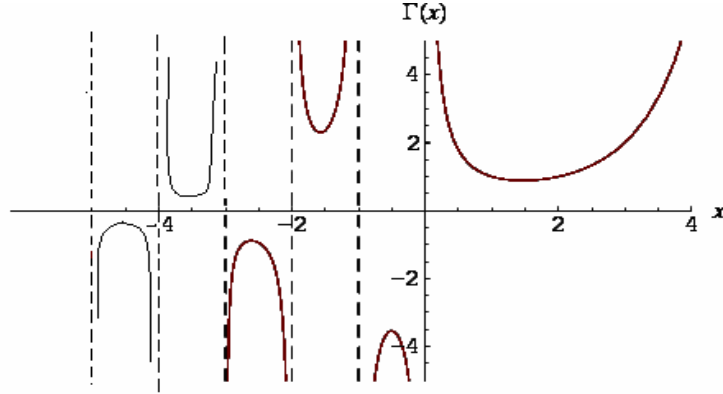
eşitliği elde edilir. Gamma fonksiyonlarının Weierstrass şekli aşağıdaki gibi tanımlanır [8].

$$\Gamma(z) = \frac{1}{z} \prod_{n=1}^{\infty} \left[\left(1 + \frac{1}{n}\right)^z \left(1 + \frac{z}{n}\right)^{-1} \right] \quad (2.69)$$

Bu ifadeden yola çıkarak gamma fonksiyonları

$$\Gamma(z)\Gamma(1-z) = \frac{\pi}{\sin z\pi} \quad (2.70)$$

şeklinde ifade edilir [8]. Bu ifadede $z=1/2$ alındığında $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$ olarak elde edilir. Şekil 2.5.'de gamma fonksiyonlarının aldığı değerlere bağlı değişimi verilmektedir.



Şekil 2.5. Gamma fonksiyonlarının değişimi.

2.7.c. Tamamlanmamış Gamma Fonksiyonları

Tamamlanmamış gamma fonksiyonlarının genel şekli,

$$\Gamma(a, x) = \int_x^{\infty} t^{a-1} e^{-t} dt \quad (2.71)$$

ve

$$\gamma(a, x) = \int_0^x t^{a-1} e^{-t} dt \quad (2.72)$$

ile verilmektedir [11]. Burada a , pozitif reel sayıdır. Tamamlanmamış gamma fonksiyonları birbirleri ile,

$$\Gamma(a, x) + \gamma(a, x) = \Gamma(a) \quad (2.73)$$

ilişkilidir. a 'nın pozitif tamsayı değerleri için tamamlanmamış gamma fonksiyonları,

$$\Gamma(a, x) = (a-1)! e^{-x} \sum_{k=0}^{a-1} \frac{x^k}{k!} \quad (2.74)$$

$$\gamma(a, x) = (a-1)! \left(1 - e^{-x} \sum_{k=0}^{a-1} \frac{x^k}{k!} \right) \quad (2.75)$$

ile verilirler.

3. ÇOK ELEKTRONLU ATOMLAR

3.1. Çok Elektronlu Atomların Özellikleri

Schrödinger denklemi yalnızca hidrojen ve ona benzer iyonlar için tam olarak çözülebilmektedir. Fakat çok elektronlu atomların incelenmesi oldukça karmaşık olduğundan denklem çözümlerinde yaklaşık yöntemleri kullanmak gerekir. Çok elektronlu atomlar üzerindeki hesaplamaların başlangıç noktası merkezci alan yaklaşımıdır. Bu yaklaşımdaki temel düşünce, atomik elektronların, çekirdek ve diğer elektronların oluşturduğu etkin potansiyelde hareket etmeleridir. Önce Z_e yüklü olan çekirdek ile N elektronlu bir atomu veya iyonu ele alalım. Böyle bir sistemin incelenmesi için aşağıdaki terimlerin hesaba katılması gerekir.

1. Çekirdeğin (çekirdek sonsuz kütleli ve noktasal kabul edilecek) elektrostatik Coulomb etkileşme alanında elektronun kinetik ve potansiyel enerjileri,
2. Elektronlar arası elektrostatik etkileşme,
3. Elektron spinlerinin, yörüngesel hareketleriyle olan manyetik etkileşmeler,
4. Elektronlar arası spin-spin etkileşmeleri gibi birkaç küçük etki.

Çok elektronlu bir atomun böyle ayrıntılı incelenmesinin çok zor olduğu ve yaklaşıklık yapılması gerektiği açıktır. Burada küçük etkiler ihmal edilecektir. Buna göre sadece elektronla çekirdek arasındaki ve elektronlar arasındaki etkileşmeyi ele alarak, dış alan yokken N elektronlu atomun Hamiltonian işlemcisi atomik birimlerde,

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.1)$$

ile verilir [12]. Burada ilk toplam içerisindeki ilk terim kinetik enerji terimi, ikinci terim çekirdek-elektron arası elektrostatik etkileşmedir. İkinci toplam ise, elektronlar arası elektrostatik etkileşme terimidir. r_i çekirdeğe göre i . elektronunun bağıl koordinatını gösterir. N elektronlu atomun dalga fonksiyonu $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$ olmak üzere Schrödinger denklemi,

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = E \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) \quad (3.2)$$

şeklinde yazılır. (3.2)'de q_i 'ler i elektronunun r_i uzay koordinatlarını ve kesikli spin koordinatları topluluğunu gösterir. Buna göre $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$ öz fonksiyonu, $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ uzay kısmı ile $\chi(1, 2, \dots, N)$ spin kısmına ayrılabilir. Buna göre,

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \chi(1, 2, \dots, N) \quad (3.3)$$

ile verilmektedir. Burada dalga fonksiyonunun uzay kısmı,

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (3.4)$$

Schrödinger denklemini sağlar. Elektronların karşılıklı etkileşmelerini ifade eden $1/r_{ij}$ teriminin varlığından ötürü bu denklem, değişkenlerine ayrılamaz.

3.2. Etkin Çekirdek Yükü ve Slater Kuralları

Bir atomik ve moleküler sistemde dikkate alınan bir elektron, çekirdek ve geriye kalan diğer elektronların oluşturduğu ortalama potansiyel alanda hareket eder. Elektron, çekirdek tarafından çekilirken, diğer elektronlar tarafından itilir. Geriye kalan elektronların çekirdeği perdelemesinden sonra, elektron tarafından hissedilen çekirdek yüküne “etkin çekirdek yükü”, denir ve $Z^* = Z - \sigma_{nlm}$ eşitliği ile verilir. Burada çekirdek yükü, σ_{nlm} kadar azaldığı için, σ_{nlm} perdeleme sabiti olarak adlandırılır. Perdeleme sabitine bağlı olan üstel parametre;

$$\xi_{nlm} = \frac{Z^*}{n^*} = \frac{Z - \sigma_{nlm}}{n^*} \quad (3.5)$$

şeklinde tanımlanır. Burada n^* etkin kuantum sayısıdır. Perdeleme sabitinin bulunmasıyla ilgili yaklaşık deneysel kurallar ilk defa J. C. Slater tarafından verilmiştir. Perdeleme sabitleri için Slater kuralları aşağıdaki gibidir:

1) Baş kuantum sayısı yerine etkin kuantum sayısı,

n	→	1	2	3	4	5	6
n^*	→	1	2	3	3.7	4.0	4.2

şeklinde alınır.

2) Yörüngesiler (1s), (2s,2p), (3s,3p), (3d), (4s,4p), (4d), (4f),...şeklinde gruplandırılır.

3) Her bir (s,p) grubunda bulunan elektron için perdeleme sabitine aşağıdaki etkiler katılır;

a) Dikkate alınan elektrondan sonra gelen gruplarda bulunan elektronların perdelemeye katkısı yoktur,

b) Dikkate alınan elektronla aynı (s,p) grubunda bulunan diğer elektronların her biri perdelemeye 0.35 kadar katkısı vardır. 1s elektronu için, komşu 1s elektronlarının perdelemeye katkısı 0.30'dur.

c) Dikkate alınan elektronun baş kuantum sayısından bir eksik baş kuantum sayılı (s,p) gruplarında bulunan elektronların perdelemeye katkısı 0.85'tir.

d) Diğer iç elektronların perdelemeye katkısı 1 dir.

4) (d) veya (f) grubunda bulunan her bir elektron için toplam perdeleme sabiti bulunurken a) ve b) kuralları aynen uygulanır.

Fakat tüm iç elektronların perdelemeye katkısı 1 olarak alınır. Slater kurallarına göre, dikkate alınan elektrondan sonra gelen gruplarda bulunan elektronlarının perdelemeye katkısının ihmal edilmesi, s ve p yörüngelerinin çekirdek yükünü eşit miktarda perdelediği kabulü bir yetersizliktir. Çünkü s ve p yörüngeleri için elektron dağılımı farklıdır. Yine yörüngeler arası sızmalar mevcuttur. Bu yetersizlikler göz önüne alınarak yapılan çalışmalarla, periyodik tablodaki bazı atomlar için perdeleme sabitleri bulunmuştur [13].

3.3. Pauli Dışarlama İlkesi ve Slater Determinantları

N-elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonu;

$$\psi(1,2,3,\dots,N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \phi_{n_1}(1) & \phi_{n_1}(2) & \dots & \phi_{n_1}(N) \\ \phi_{n_2}(1) & \phi_{n_2}(2) & \dots & \phi_{n_2}(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_{n_N}(1) & \phi_{n_N}(2) & \dots & \phi_{n_N}(N) \end{vmatrix} \quad (3.6)$$

şeklinde verilir. Bu determinant Slater determinantı olarak bilinir. İki elektronun koordinatlarının yerdeğiştirmesi, Slater determinantında iki satırın yerdeğiştirmesi anlamına gelir ve bu determinantın işaret değiştirmesine sebep olur. Böylece Slater determinant dalga fonksiyonları antisimetrikliği de sağlar. Pauli prensibine göre; bir atomda, n, l, m_l ve m_s kuantum sayıları aynı olan iki elektron olamaz. İki elektronun aynı spin orbitalini işgal etmesi determinantın iki sütununun aynı olması anlamına gelir ve bu da determinantın değerini sıfır yapar. Bu ise Slater determinant dalga fonksiyonlarının Pauli dışarlama ilkesine uygun olduğunu gösterir.

3.4. Öz Uyumlu Alan ve Hartree-Fock-Roothaan Yöntemleri

Atomların enerjilerini ve elektron dağılımlarını tanımlayabilmek için, Schrödinger denklemini sayısal olarak çözmenin bir yolunu bulmak gerekir. Schrödinger denklemini analitik olarak çözmenin bir yolu Hartree tarafından bulunmuş olup öz uyumlu alan (SCF) metodu olarak adlandırılır. Öz uyumlu alan yöntemi, atom ve moleküllerin elektron yapısının belirlenmesinde temel yöntemlerden biridir. Daha sonra bu metot elektron değiş-tokuşunun etkisini de kapsamak üzere Fock ve Slater tarafından geliştirilmiştir. Öz uyumlu alan metodu içerisinde yapılması gereken yaklaşımlardan en fazla kullanılanı ise Hartree ve Fock'un teorisine Roothaan'ın 1960'da katkılarıyla ortaya çıkan Hartree-Fock-Roothaan (HFR) yaklaşımıdır.

Fock ve Slater'ın metodu ile elde edilen yörüngemsiler, Hartree-Fock öz uyumlu alan atom yörüngemsileri (HF-SCF-AO) olarak adlandırılır. Bu yaklaşımda, her bir elektron diğer elektronların sebep olduğu ortalama küresel potansiyel içerisinde hareket etmektedir. Daha sonra da Schrödinger denklemi her elektron ve ortalama potansiyel için sayısal olarak çözülür.

Bu yaklaşım diğer tüm elektronların ortalama potansiyellerinin hesaplanabilmesi için dalga fonksiyonlarının bilindiğini kabul eder. Daha sonra ilgilenilen elektron için Schrödinger denklemi çözülür ve bulunan dalga fonksiyonu diğer elektronlardan biri tarafından görülen potansiyelin hesaplanmasında kullanılır. Bu işlem atomdaki tüm elektronlar için tekrar edilir ve ilk elektron tarafından görülen potansiyel yeniden hesaplanabilir. Genellikle bu potansiyel gerçek alan ifadesinden farklı olabilir. İşlemin her aşamasında sistemin enerjisi hesaplanır ve enerjiyi minimum yapacak şekilde hareket edilir.

3.4.a. Hartree - Fock Metodu

Hartree Fock (HF) metodu, varyasyon esasına dayanan, sistemin enerjisinin kararlı değerlerinin bulunmasını amaçlamaktır [14]. Varyasyon prensibine göre sistemin enerjisi;

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (3.7)$$

ile verilir. Burada \hat{H} , sistemin Hamiltonian işlemcisi, ψ ise keyfi seçilen deneme dalga fonksiyonudur. Buna göre, istenilen deneme fonksiyonlarından oluşan enerji fonksiyonlarının değeri, sistemin gerçek durumuna uygun enerjisinden (E_0) küçük olamaz. Yani;

$$E \geq E_0 \quad (3.8)$$

olmalıdır. Bu yüzden sistemin gerçek hal fonksiyonlarını bulmak için (3.8) fonksiyonunun minimumunu oluşturmak gerekmektedir. Bunu yapmak için;

$$\delta \int \psi^* (\hat{H} - E) \psi d\tau = 0 \quad (3.9)$$

varyasyon denklemini çözmek gerekir.

HF metodunda kapalı kabuklu ve N-elektronlu bir moleküler sistemin dalga fonksiyonu, (3.6)'daki gibi Slater determinanı ile verilir. Determinant dalga fonksiyonunun elemanları, bir-elektronlu moleküler spin yörüngesileridir. Moleküler spin yörüngesiler, moleküler yörüngesiler ile elektron spin fonksiyonunun çarpımı şeklinde yazılmaktadır.

Yapılan yaklaşımlar sonucunda, gerek atomlar gerekse moleküller için Hamiltonian işlemcisi bir ve iki elektronlu terimler cinsinden;

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} \right) + \sum_{j=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{j=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3.10)$$

şeklinde yazılır. Burada K çekirdek sayısını, Z_{α} ise çekirdek yükünü gösterir ve N elektron sayısını göstermektedir. (3.10) denkleminde ilk terim, elektronun kinetik ve çekirdekle etkileşim enerji işlemcilerinin toplamını, son terim ise elektronların karşılıklı etkileşim enerji işlemcisini temsil eder.

Eşitlik (3.7) ile verilen varyasyon yöntemine göre, kapalı kabuklu bir sistemin enerjisi;

$$E = 2 \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{j=1}^n \sum_{i>j}^n (2J_{ij} - \kappa_{ij}) \quad (3.11)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $n = N/2$ olup moleküler yörüngemsi sayısını gösterir. Bu ifade üç tür integral içermektedir. Atomik birimler (a.b.) cinsinden bu integrallerden birincisi,

$$h_i = \int \phi_i^*(1) \hat{h}_i \phi_i(1) d\tau_1 \quad (3.12)$$

bir elektronlu integral olup $\phi_i(1)$ dalga fonksiyonu ile temsil edilen elektronun kinetik ve çekirdekle etkileşim enerjisinin ortalama değerini verir.

$$J_{ij} = \iint \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \phi_i(1) \phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (3.13)$$

(3.13) şeklinde tanımlanan integral, Coulomb integrali olarak adlandırılır. Bu integral iki elektronun yük dağılımlarının karşılıklı etkileşmesini ifade eder ve elektronların spin durumlarından bağımsızdır.

$$\kappa_{ij} = \iint \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \phi_j(1) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (3.14)$$

Eşitlik (3.14) ile verilen integral ise değiş-tokuş integrali olarak adlandırılır. Bu integral, elektronların özdeşliği ve antisimetrik dalga fonksiyonları ile ifade edilmeleri sonucu ortaya çıkmıştır. Değiş tokuş integralinin varlığı elektronların spin durumlarının aynı olmasına bağlıdır.

HF metodunda değişkenler moleküler yörüngemsidir. Buna göre (3.9) şeklinde ifade edilen varyasyon denklemi çözüldüğünde, HF denklemi;

$$\hat{F} \phi_i(1) = \varepsilon_i \phi_i(1) \quad (3.15)$$

olarak elde edilir. Burada ε_i , i. moleküler yörüngemsideki elektronların enerjisi; \hat{F} ise Fock işlemcisidir ve

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j \left(2\hat{J}_j(1) - \hat{\kappa}_j(1) \right) \quad (3.16)$$

olarak tanımlanmaktadır. Bu ifadede bulunan \hat{J}_j ve $\hat{\kappa}_j$ işlemcileri sırasıyla Coulomb ve değiş tokuş işlemcileri olarak adlandırılır. Bu işlemciler, Coulomb ve değiş-tokuş integrallerinin tek elektronlu değişkenler cinsinden ifade edilmelerini sağlarlar.

3.4.b. Hartree - Fock - Roothaan Metodu

HF metodu kullanılarak bazı atomların yapılarını incelemek mümkün olmuştur. Fakat problem çözümü sırasında çok sayıda diferansiyel denklem ile karşılaşıldığından, bu metot pratik işler için kullanılamaz. Bu yüzden, HF denkleminin Roothaan tarafından geliştirilen HFR formundan yararlanır. HFR, HF metodunun tek elektronlu moleküler yörüngemsilerinin, atomik yörüngemsilerin lineer toplamı şeklinde yazılabileceğini önermiştir [1].

$$\phi_i = \sum_{a=1}^M C_{ai} \chi_a, \quad (M \geq n) \quad (3.17)$$

Burada C_{ai} lineer toplam katsayısı, χ_a bir elektronlu atomik baz fonksiyonu ve M atomik baz fonksiyonlarının sayısıdır. HFR metodunda değişkenler, lineer toplam katsayılarıdır. Eğer moleküler dalga fonksiyonu, (3.17) ile verilen denklemdeki atomik yörüngemsilerden oluşan bir determinant şeklinde yazılır ve lineer toplam katsayılarına göre varyasyon denklemi çözülürse, kapalı kabuklu sistemler için HFR denklemi;

$$\sum_b (F_{ab} - \varepsilon_i S_{ab}) C_{bi} = 0 \quad (3.18)$$

şeklinde elde edilir. Burada S_{ab} ; χ_a ve χ_b atomik baz fonksiyonları arasında örtme integrali olup;

$$S_{ab} = \int \chi_a^*(1) \chi_b(1) d\tau_1 \quad (3.19)$$

olarak ifade edilir ve atomik yörüngemelerin üstüste gelen kısmının değerini verir. F_{ab} , Fock işlemcisidir ve iki kısımdan oluşmaktadır.

$$F_{ab} = H_{ab} + G_{ab} \quad (3.20)$$

(3.20) ifadesini oluşturan terimler ise,

$$H_{ab} = \int \chi_a^*(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{1}{r_{\alpha 1}} \right] \chi_b(1) d\tau_1 \quad (3.21)$$

$$G_{ab} = \sum_j \sum_{p,q} C_{pj}^* C_{qj} (2I_{abpq} - I_{aqp b}) \quad (3.22)$$

$$I_{abpq} = \iint \chi_a^*(1) \chi_p^*(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_b(1) \chi_q(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (3.23)$$

şeklinde tanımlanırlar. Burada j , kapalı moleküler yörüngemsi sayısına; a, b, p ve q ise atomun numaralandırılmış baz fonksiyonlarının sayısına kadar değişir. (3.19), (3.21), (3.23) ile verilen integraller, HFR denkleminde ortaya çıkan çok merkezli moleküler integraller olarak adlandırılırlar.

3.5. Hartree-Fock-Roothaan Teorideki Çok Merkezli İntegraller

HFR denkleminde de görüldüğü gibi, atomik ve moleküler sistemlerin elektronik yapılarının hesabı, elektronik koordinatlar üzerinden hesaplanan bir takım çok merkezli moleküler integrallere indirgenmektedir. Moleküler integrallerin hesaplanmasındaki zorluklar kuantum mekaniğinin başlangıç yıllarında, London ve Heitler'in hidrojen molekülü üzerine yaptıkları çalışmayla ilk kez ortaya çıkmıştır [15]. Daha sonraki yıllarda ise küresel koordinatların yerine eliptik koordinatlar kullanılarak çok merkezli moleküler integrallerin çözümü amaçlanmıştır.

Son yıllarda, çok merkezli moleküler integraller üzerine yapılan çalışmalar sonucunda iki, üç ve dört merkezli hibrid, Coulomb ve değiş-tokuş integralleri gibi

birçok integral, iki merkezli örtme integrali cinsinden ifade edilmiştir [16]. Dolayısıyla, (3.9) denkleminin güvenilir sonuçlar üretebilmesi ve lineer toplam katsayılarının doğruluğu birinci derecede örtme integraline bağlıdır. Moleküler yörüngemsi teoride (MYT) ortaya çıkan çok merkezli integraller Tablo 3.1.'de guruplandırılmıştır.

Tablo 3.1. HFR'de kullanılan çok merkezli integrallerin sınıflandırılması.

MOLEKÜLER İNTEGRALLER			
Bir Elektronlu		İki Elektronlu	
Bir merkezli	Örtme	Bir merkezli	Değiş-Tokuş
	Kinetik Enerji Nükleer Çekim	İki merkezli	
İki merkezli	Örtme	Üç merkezli	Coulomb
	Kinetik Enerji Nükleer Çekim		
Üç merkezli	Nükleer Çekim	Dört merkezli	Hibrit

Bu çalışmada, bir-elektronlu iki-merkezli integrallerle ilgileneceğiz. Bir elektronlu iki merkezli integraller genel olarak aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır [9].

$$\int d\tau [\chi_{nlm\xi}(\mathbf{r})]^* \hat{o} [\chi_{n'l'm'\xi'}(\mathbf{r} - \mathbf{R})] \quad (3.24)$$

χ ve χ' sırasıyla A ve B çekirdek merkezlerindeki iki normalize STY'dir. İki çekirdek arasındaki uzaklık R ile gösterilmiş ve \hat{o} , örtme integrali için 1, nükleer çekim integrali için $-Z/r$ ve kinetik enerji integrali için $-\frac{\nabla^2}{2}$ değerine sahip bir işlemcidir. Örtme integrali, bir-elektronlu iki-merkezli sistemler için aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır.

$$S_{nlm\xi}^{n'l'm'\xi'}(\mathbf{R}) = \int d\tau [\chi_{nlm\xi}(\mathbf{r})]^* [\chi_{n'l'm'\xi'}(\mathbf{r} - \mathbf{R})] \quad (3.25)$$

Elektron ile çekirdek arasındaki çekim etkisini tanımlayan integraller nükleer çekim integralleri olarak adlandırılır. Aşağıda verilen $V^{(A)}$ ile $V^{(B)}$, sırasıyla A ve B çekirdeklerinin nükleer etkileşme integralini göstermektedir.

$$V_{nlm\xi n'l'm'\xi'}^{(A)}(\mathbf{R}) = \int d\tau [\chi_{nlm\xi}(\mathbf{r})]^* \left[\frac{-Z_A}{r} \right] [\chi_{n'l'm'\xi'}(\mathbf{r} - \mathbf{R})] \quad (3.26)$$

$$V_{nlm\xi n'l'm'\xi'}^{(B)}(\mathbf{R}) = \int d\tau [\chi_{nlm\xi}(\mathbf{r})]^* \left[\frac{-Z_B}{r - R} \right] [\chi_{n'l'm'\xi'}(\mathbf{r} - \mathbf{R})] \quad (3.27)$$

Burada Z_A ve Z_B , A ve B atomlarının çekirdek yüklerini göstermektedir. Kinetik enerji integrali elektronun çekirdek etrafındaki hareketinden dolayı ortaya çıkan enerji olup aşağıdaki gibi verilmektedir.

$$T_{nlm\xi n'l'm'\xi'}^{(A)}(\mathbf{R}) = \int d\tau [\chi_{nlm\xi}(\mathbf{r})]^* (-\nabla^2 / 2) [\chi_{n'l'm'\xi'}(\mathbf{r} - \mathbf{R})] \quad (3.28)$$

3.6. Moleküler Yörüngemsi Teoride Baz Fonksiyonları

Moleküler yörüngemsielerin açılımında veya moleküllerdeki elektron yoğunluğunda kullanılan baz fonksiyonları, kuantum mekaniğinde büyük öneme sahiptir. Çünkü, atomik yörüngemsielerin lineer toplamı şeklinde yazılan ($\phi_i = \sum_a C_{ai} \chi_a$) moleküler yörüngemsieler kullanılarak yapılan teorik araştırmaların güvenilirliği, büyük ölçüde seçilen baz fonksiyonunun tipine ve sayısına bağlıdır. En yaygın olarak kullanılan baz fonksiyonları küresel koordinatlarda, Gaussian Tip Yörüngemsi (GTY);

$$G_{nlm}(\xi, r) = A_{nlm} e^{-\xi r^2} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.29)$$

Bessel Tip Yörüngemsi (BTY);

$$B_{nlm}(\xi, r) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} r^{n+1} K_n(\xi, r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.30)$$

Polinom Tip Yörüngemsi (PTY);

$$P_{nlm}(\xi, r) = Q(\xi - r) r^n Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.31)$$

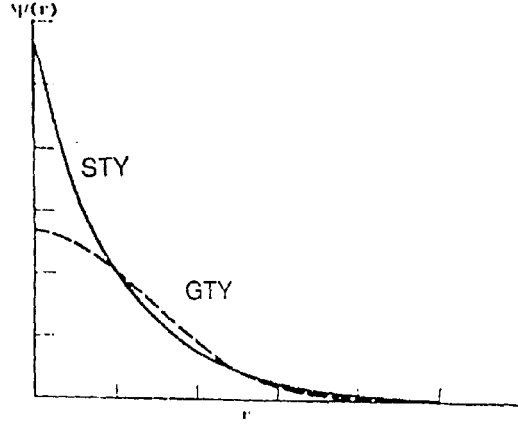
ve Slater Tip Yörüngemsi (STY);

$$\chi_{nlm}(\xi, r) = N_n r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.32)$$

şeklinde verilirler. Burada (nlm) kuantum sayılarıdır. r , atomik yörüngemsinin merkeze olan uzaklığı ve ξ ise atomik yörüngemsinin perdeleme sabitidir. Çok parçacıklı sistemler için kuantum mekaniğinin temel hareket denklemi olan Schrödinger denkleminin analitik olarak çözümü mümkün olmadığından, en azından yaklaşık yöntemlerle bulunan deneme fonksiyonun, çekirdeğe yakın ve çekirdekten uzak mesafelerde deneysel sonuçlarla istenilen ölçüde uyum sağlaması gerekmektedir.

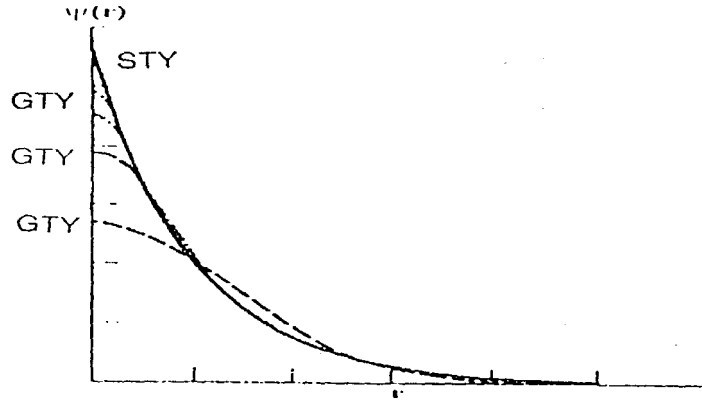
Teorik moleküler hesaplamalarda, baz fonksiyonu olarak GTY yaygın olarak kullanılmaktadır. Gauss fonksiyonlarının kullanılmasının en büyük avantajı, çok merkezli moleküler integrallerin hesabında, matematiksel açıdan kolaylık sağlamasıdır. Fakat GTY'lerin kullanılması sorunsuz değildir. Çünkü GTY'ler, çekirdeğe yakın ve çekirdekten uzak bölgelerde deneysel sonuçlarla uyum göstermemektedir [17].

Yaygın olarak kullanılan diğer bir tip atom yörüngemsi ise hidrojen ve hidrojene benzer atomlar için Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilen dalga fonksiyonlarından ve deneysel sonuçlardan yola çıkarak ileri sürülen STY'lerdir. Bu fonksiyonlar çekirdeğe yakın ve çekirdekten uzak bölgelerdeki, sınır şartlarında deneysel sonuçlara uygun davranışlar sergilemektedir [16-21]. Bu asimtotik noktadaki doğru davranışlar, kuantum mekaniksel sistemlerin yapı özelliklerinin belirlenmesi için yapılan varyasyonel hesaplamalardaki doğruluk ve uyum için gereklidir. Şekil 3.1.'de GTY ile STY'nin çekirdekten olan uzaklığa göre değişimi verilmiştir.



Şekil 3.1. GTY ve STY'lerin çekirdekten olan uzaklığa göre davranışı.

Sonuç olarak STY'ler moleküler sistemlerin fiziksel durumlarını ifade etmede, GTY'lerden daha fazla tercih edilmektedir [16]. Öte yandan çok sayıda GTY'nin toplanmasıyla STY benzeri dalga fonksiyonları elde edilebilir. Şekil 3.2.'de gösterilmiş olan bu tip yörüngemsiler literatürde STY-nG olarak bilinir.



Şekil 3.2. STY'lerin GTY'ler toplanarak elde edilmesi.

Çok sayıda GTY kullanılarak yapılan hesaplamalarda, çok fazla hesaplama zamanı ve bilgisayar hafızası gerekmesi karşımıza bir sorun olarak çıkmaktadır [16]. STY'ler kullanılarak yapılan çalışmalarda ise, matematiksel açıdan çözümü güç olan çok merkezli integrallerle karşılaşmaktadır. Ancak son zamanlarda, uygulamalı

matematikte ve bilgisayar teknolojisindeki gelişmeler sayesinde, karşılaşılan bu güçlükler büyük oranda ortadan kaldırıldığı yada azaldığı için, yapılan çalışmalarda STY'ler tercih edilmektedir [9,16-21].

4. KİMYASAL BAĞLANMA TEORİLERİ

Kimyasal bağ, atomların en son tabakalarında yer alan elektronların (değerlik elektronları) çekirdekler arası bölgede hareketi sonucu oluşmaktadır. Kimyasal bağ oluşurken farklı atomlara ait elektronlar her iki atom için de ortak olur. Mikro tanecikler dalga özelliğine sahip olduklarından, bunların karşılıklı etkileşmesi bir bulut şeklinde dağılmış yükler vasıtasıyla oluşmaktadır. Atomların molekül oluşturmaları sadece sistemin enerjisinin küçüldüğü durumlarda mevcuttur [22].

Molekül oluşurken atomların elektronegatifliği ile ilgili olarak farklı tür kimyasal bağlar oluşmaktadır. Atomların elektronegatiflikleri birbirinden farklıysa, elektronegatifliği küçük olan atom elektronunu verir. Bu şekilde oluşan bağ iyonik bağ olarak adlandırılır. Atomlar aynı cins olduklarında ya da elektronegatiflikleri birbirine çok yakın olduğunda elektron alış verişini olmaz ve elektronlar her iki atoma da ait olur. Bu tür bağ ise kovalent bağ olarak adlandırılır. Bilinen moleküllerin yapılarını ve şekillerini açıklayan ve yapıları bilinmeyen moleküllerin şekilleri hakkında tahminlerde bulunan teoriler vardır. Şimdi bu teorilerden valans bağ teorisi ve moleküler yörüngesi teorisini (MYT) inceleyelim.

4.1. Valans Bağ Teorisi

Valans bağ teorisi, 1954 yılında Linus Pauling tarafından önerilmiştir. Bu teori küçük anorganik moleküllerin tanımlanmasında oldukça kullanışlıdır. Bu teoriye göre, tek elektronlu atomlar, diğer tek elektronlu atomlarla birleşme eğilimindedir. Bu şekilde eşleşmemiş elektronlar ortaklaşa kullanılır ve atomlar kararlı hale geçerler. İki atom arasında ortaklaşan iki elektron kovalent bağ oluşturur. Bir atomdaki bağ sayısı, o atomun temel haldeki, yani en düşük enerjili durumundaki tek elektron sayısına eşittir. Bazen atomlar tek elektron sayısından daha çok sayıda bağ yapabilir. Bu durum, temel haldeki eşleşmemiş elektron çiftine sahip atomlara enerji verilerek eşleşmiş elektronların uygun boş yörüngesilere tek elektronlar olarak yerleştirilmesiyle gerçekleşir.

4.2. Moleküler Yörüngemsi Teori

MYT'de, değerlik elektronlarının, sadece kendi çekirdeklerini değil, molekülü oluşturan tüm çekirdekleri kuşattığı, bu elektronların herhangi bir atoma değil, moleküle, yani molekülü oluşturan tüm atomlara ait olduğu kabul edilir. Atomların atomik yörüngemlerinin girişimi ile çekirdeklerin tamamını kuşatan ve atoma değil moleküle ait olan molekül yörüngemsi (MY) meydana gelir. Bilindiği gibi elektron tanecik ve dalga özelliğine sahiptir. Bu yüzden atomdaki bir elektron, ya bir atomik yörüngemside bulunan tanecik olarak veya Schrödinger dalga denkleminin bir çözümü olan bir dalga fonksiyonu şeklinde tanımlanır. Moleküldeki elektronlar, oluşan molekül yörüngemlerine yerleşir. MY'yi tanımlayan dalga fonksiyonu da, atomik yörüngemlerinin lineer birleşimi (LCAO) yöntemi ile elde edilir. LCAO'ya göre, atomik yörüngemleri için ψ_A ve ψ_B dalga fonksiyonu ile tanımlanan A ve B atomlarını ele alalım. A ve B atomları birbirlerine yaklaşırsa atomların elektron bulutları girişim yapabilirse, ψ_A ve ψ_B atomik yörüngemlerinin dalga fonksiyonlarının çizgisel birleşimiyle, molekül veya molekül yörüngemsi dalga fonksiyonu ψ_{AB} elde edilir.

$$\psi_{AB} = N(C_1\psi_A + C_2\psi_B) \quad (4.1)$$

N, normalizasyon sabitidir ve elektronun tüm uzayda bulunma olasılığı 1 'e eşit olacak şekilde seçilmiştir. C_1 ve C_2 ise, ψ_{AB} 'nin enerjisini minimum yapacak şekilde alınan sabitlerdir ve her bir atomik yörüngemsinin, MY oluşumuna katkısını gösterirler. C, ne kadar büyükse katkı da o kadar büyüktür. A ve B atomları benzer ise, C_1 ve C_2 sabitleri de benzer değerdedir. A ve B atomları aynı ise, C_1 ve C_2 birbirine eşittir. Bu durumda MY oluşumuna her bir atomik yörüngemsinin katkısı eşittir ve kuvvetli kovalent bağ oluşmuş olur. dv uzay hacminde bir elektronun bulunma olasılığı $\psi^2 dv$ olduğundan, MY'de elektronun bulunma olasılığı, ψ_{AB}^2 ile verilir:

$$\psi_{AB}^2 = C_1^2\psi_A^2 + 2C_1C_2\psi_A\psi_B + C_2^2\psi_B^2 \quad (4.2)$$

(4.2) eşitliğindeki $C_1^2\psi_A^2$ ve $C_2^2\psi_B^2$ terimleri, yalnız başlarına bulunan A ve B atomlarına ait elektronun bulunma olasılığıdır. $2C_1C_2\psi_A\psi_B$ terimi ise AB molekülü için çok önemlidir. İki atomik yörüngesi arasındaki girişim arttıkça bu terimin sayısal değeri artar. Bu sebeple, $2C_1C_2\psi_A\psi_B$ terimine, girişim integrali ya da örtme integrali (S) denir. Bu terim, tek başlarına bulunan atomların elektron bulutları ile molekülün elektron bulutu arasındaki temel farkı gösterir. Örtme integrali ne kadar büyükse bağ o kadar kuvvetlidir. S değeri, atomlar arası uzaklığa bağlı olarak $0 \leq |S| \leq 1$ aralığında değişmektedir. $S > 0$ iken yörüngesiler üst üste geldiklerinden bağlanma, $S = 0$ iken yörüngesiler üst üste gelmediğinden bağlanamama, $S < 0$ iken ise bağlanmama durumu ortaya çıkmaktadır. Moleküller arası uzaklık azaldıkça, molekülün birbirine daha çok yaklaştığı, yani örtmenin giderek arttığı bilinmektedir. s, p, d yörüngesileri, + ve - işaretli bölgelere sahiptirler. Yörüngesilerin örtüşmesi sadece benzer işaretli yörüngesilerin bir araya gelmesi ile olur.

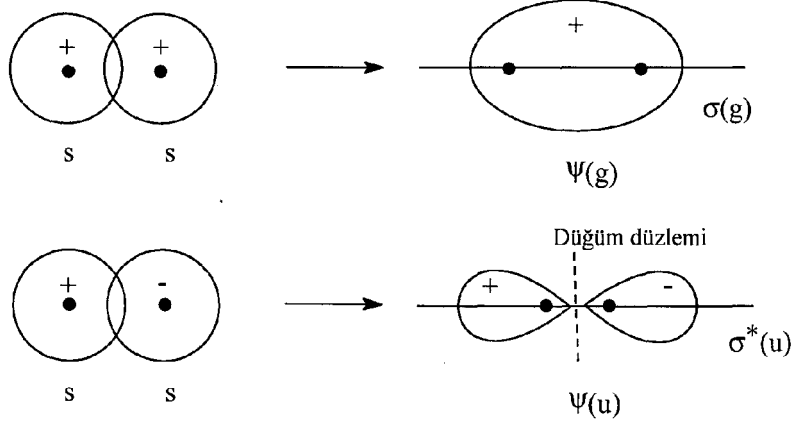
4.2.a. s-s Yörüngesileri Arasında Örtme

A ve B atomları hidrojen atomunu, ψ_A ve ψ_B dalga fonksiyonları da iki hidrojen atomunun 1s atomik yörüngesisini tanımlıyor olsun. ψ_A ve ψ_B 'nin işaretlerine göre, bu iki atomik yörüngesi arasında iki türlü girişim olabilir; ya bu iki dalga aynı işaretli, aynı fazlıdır ve bu dalgalar girişim yaparlarsa birbirlerini güçlendirirler veya zıt işaretli, zıt fazlıdır ve birbirlerini yok ederler. (+) ve (-) işaretlerin elektriksel yüklerle herhangi bir ilişkisi yoktur. Bu işaretler, dalga fonksiyonu işaretidir ve yörüngesi simetrisini gösterir. Mümkün iki girişim Şekil 4.1.'de gösterilmektedir.

$$\psi_g = N(\psi_A + \psi_B) \quad (4.3)$$

$$\psi_u = N[\psi_A + (-\psi_B)] \equiv N(\psi_A - \psi_B) \quad (4.4)$$

İkinci eşitlik, dalga fonksiyonlarının toplamını yansıtır, matematiksel fark anlamını taşımaz. Aksi belirtilmemişse, atomik yörüngemsilerin girişim doğrultusu, genel olarak z eksenini doğrultusu olarak alınır.

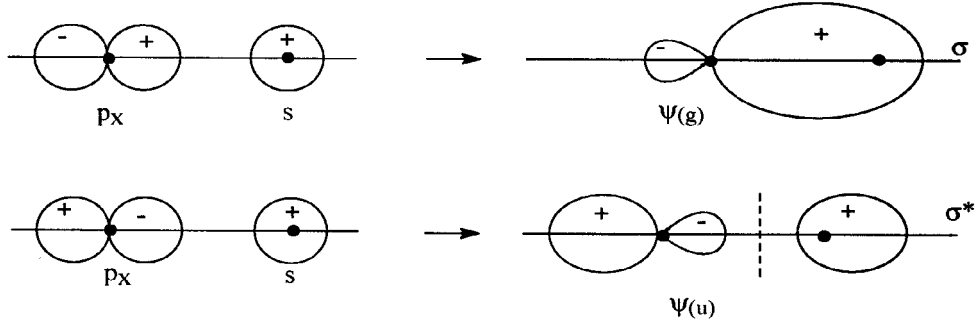


Şekil 4.1. Atomik yörüngemsilerin s-s girişimi.

ψ_A ve ψ_B atomik yörüngemsileri girişim yaptığında, ψ_g ve ψ_u MY çifti meydana gelir. MY'lerin sayısı, girişim yapan atomik yörüngemsilerin sayısına eşittir. ψ_g fonksiyonu, çekirdekler arasında elektron yoğunluğunun artışına işaret eder ve bu yüzden **bağ molekül yörüngemsisi** olarak adlandırılır. Bağ molekül yörüngemsinin enerjisi, kendisini oluşturan atomik yörüngemsilerin enerjilerinden daha düşüktür. Tersine, ψ_u fonksiyonunun gösterdiği MY, birbirini geçersiz kılan ters işaretli iki dilim içerir ve çekirdekler arasından bir düğüm düzlemi geçer, yani çekirdekler arasında elektron yoğunluğu sıfırdır. Bu yüzden ψ_u yörüngemsisine, **antibağ molekül yörüngemsisi** denir. Antibağ molekül yörüngemsisi, kendisini oluşturan atomik yörüngemsilerden daha yüksek enerjilidir. MY dalga fonksiyonlarındaki g ve u harfleri, Almanca simetrik (gerade) ve antisimetrik (ungerade) kelimelerinin ilk harfleridir. g ve u, yörüngemsinin merkezine göre simetrisini gösterir. Eğer MY merkezine göre yansıtıldığında işareti değişmiyorsa simetriktir, değişiyorsa antisimetriktir veya MY çekirdekleri birleştiren doğru ve sonra bu doğruya dik doğru etrafında döndürüldüğünde dilimlerin işareti değişmiyorsa, yörüngemsi simetriktir, işaretler değişiyorsa, yörüngemsi antisimetriktir. Buna göre, σ -bağ molekül yörüngemsisi, yörüngemsinin merkezine göre simetrik, σ^* -antibağ molekül yörüngemsisi antisimetriktir.

4.2.b. s-p Yörüngemeleri Arasında Örtme

s ve p yörüngemeleri, p yörüngemelerinin dilimleri, çekirdekleri birleştiren doğrultuda olmak kaydı ile girişim yapabilir. Girişim yapan dilimler aynı işaretli ise çekirdekler arası elektron yoğunluğu artar ve bağ MY meydana gelir, ters işaretli ise, çekirdekler arası elektron yoğunluğu azalır ve antibağ MY oluşur. Oluşan MY'ler Şekil 4.2.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Atomik orbitallerin s-p girişimi.

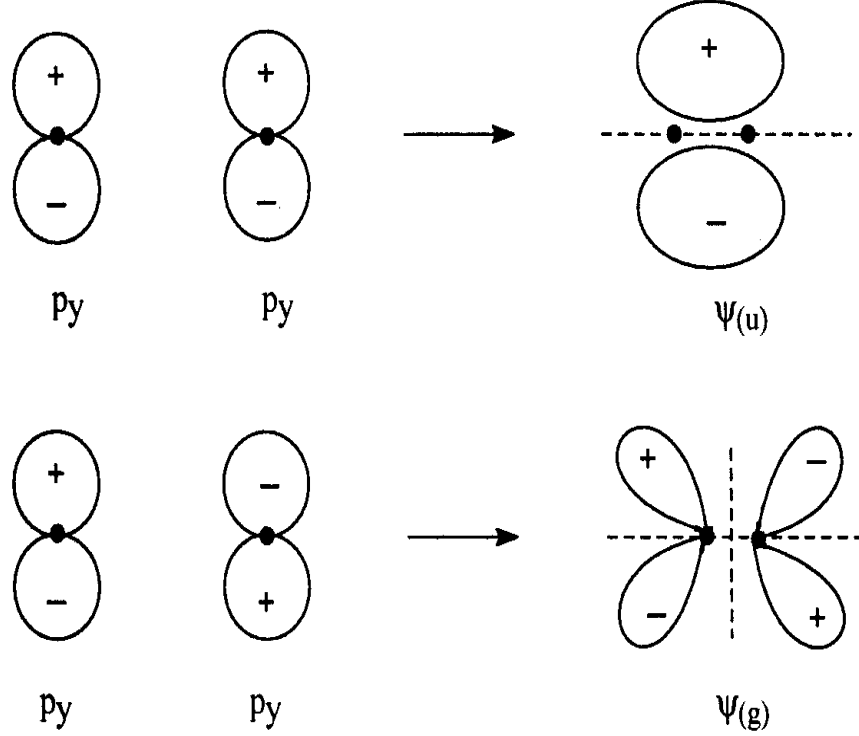
4.2.c. p-p Yörüngemeleri Arasında Örtme

p yörüngemeleri arasında iki tür girişim olabilir. Bu girişimlerin ilkinde, p yörüngemelerinin dilimleri çekirdekleri birleştiren doğrultudadır. Bu şekilde, iki p yörüngemelerinin uç uca girişimi, σ -simetrlili bağ MY ve antibağ MY oluşturur. Şekil 3.3.a. ve b.'de verilmektedir.

Şekil 4.3.a. σ – simetrlili bağ MY veren p-p girişimi.

Şekil 4.3.b. σ – simetrlili antibağ MY veren p-p girişimi.

p yörüngeleri arasındaki ikinci girişim, p yörüngeleri dilimlerinin, çekirdekleri birleştiren doğrultuya dik konumda, yani yan yana bulunmaları durumundaki girişimdir. Bu girişimle π -bağ ve π^* -antibağ MY meydana gelir ve Şekil 3.4. ile verilir.

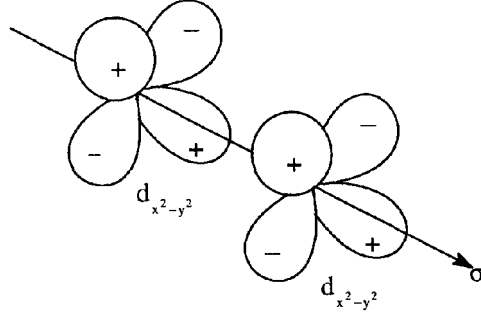


Şekil 4.4. π – MY veren p-p girişimi.

p_y atomik yörüngelerinin girişiminde olduğu şekilde, iki p_x atomik yörüngesinin girişimi de, π -simetrlili bağ ve antibağ MY verir.

4.2.d. d-d Yörüngeleri Arasında Örtme

İki d yörüngelerinin, yüz yüze, bağ ve antibağ MY'leri vermek üzere girişim yapmaları da mümkündür. Bu tip MY, δ - ve δ^* - MY olarak adlandırılır ve Şekil 3.4. ile gösterilir.



Şekil 4.5. d yörüngelerinin δ - MY oluşturan girişimi.

5. MATERYAL VE METOT

5.1. Atomik Yörüngemsi Seçimi

Çalışmamızda baş kuantum sayısı n 'in tamsayı ve tamsayı olmayan değerleriyle, Slater Tip Yörüngemsi (STY) kullanılarak örtme integrali hesaplanacak, kinetik ve nükleer çekim integralleri örtme integralleri cinsinden ifade edilecektir. STY'ler aşağıdaki şekilde,

$$\chi_{nlm\xi}(\mathbf{r}) = N r^{n-1} \exp(-\xi r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (5.1)$$

tanımlanırlar. Eşitlik (5.1)'de ξ perdeleme sabiti, N normalizasyon katsayısıdır ve

$$N = \left[(2\xi)^{2n-1} / \Gamma(2n+1) \right]^{1/2} \quad (5.2)$$

şeklinde verilir [9]. (5.1)'de $Y_l^m(\theta, \phi)$ küresel harmonikler, (5.2)'de $\Gamma(2n+1)$ gamma fonksiyonunu gösterir. Farklı m ve m' değerlerine sahip bir-elektronlu iki-merkezli integraller, $Y_l^m(\theta, \phi)$ fonksiyonlarının ortonormalliğinden dolayı sıfır olurlar. Sadece $m = m' \geq 0$ olan integraller değerlendirilmelidir. Böylece, m magnetik kuantum sayısı, sıfır yada pozitif olarak kabul edilir.

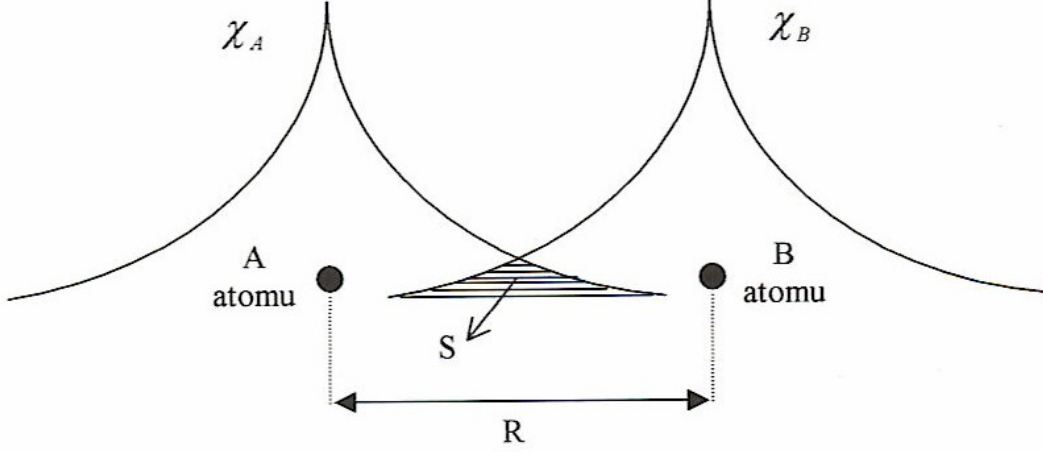
5.2. Örtme İntegrali

Örtme integrali, bir-elektronlu iki-merkezli sistemler için aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır.

$$S_{nlm\xi}^{n'l'm\xi'}(\mathbf{R}) = \int d\tau [\chi_{nlm\xi}(\mathbf{r})]^* [\chi_{n'l'm\xi'}(\mathbf{r} - \mathbf{R})] \quad (5.3)$$

Eşitlik (5.1) ile verilen STY olarak ifade ettiğimiz $\chi_{nlm\xi}$ ve $\chi_{n'l'm\xi'}$, sırasıyla A ve B atomlarının perdeleme sabitlerine, kuantum sayılarına (n, l, m) ve atomlar arası R

uzaklığına bağlı olan baz fonksiyonlarını göstermektedir. Şekil 5.1.'de iki atom arasındaki taralı bölge, örtme integralini temsil etmektedir.



Şekil 5.1. İki atom arasında örtme integrali.

Eşitlik (3.26), (3.27) ve (3.28) ile verilen nükleer çekim ve kinetik enerji integrallerini, aşağıdaki gibi örtme integralleri cinsinden yazmak mümkündür.

$$V_{nlm\xi n'l'm\xi'}^{(A)}(\mathbf{R}) = -Z_A S_{(n-1)lm\xi}^{n'l'm\xi'}(\mathbf{R}) \quad (5.4)$$

$$V_{nlm\xi n'l'm\xi'}^{(B)}(\mathbf{R}) = -Z_B S_{nlm\xi}^{(n'-1)l'm\xi'}(\mathbf{R}) \quad (5.5)$$

$$T_{nlm\xi}^{n'l'm\xi'}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} [l(l+1) - n(n-1)] S_{(n-2)lm\xi}^{n'l'm\xi'}(\mathbf{R}) \quad (5.6)$$

$$+ \xi n S_{(n-1)lm\xi}^{n'l'm\xi'}(\mathbf{R}) - (\xi^2 / 2) S_{nlm\xi}^{n'l'm\xi'}(\mathbf{R})$$

Bu çalışmada, eşitlik (5.3) ile verilen bir elektronlu iki-merkezli örtme integralinin STY üzerinden tüm n kuantum değerleri ile hesaplanabilmesi için (5.3) eşitliği elipsoidal koordinat sistemi ile ifade edilecektir. Bölüm 2.2.'de elipsoidal koordinat sistemi

hakkında ayrıntılı bilgi verilmiştir. Eşitlik (5.1) ile verilen χ , (5.3) denkleminde yerine yazılırsa,

$$S_{nlm\xi}^{n'l'm\xi'}(\mathbf{R}) = NN' \int r^{n-1} e^{-\xi r} (r-R)^{n'-1} e^{-\xi'(r-R)} Y_l^{m*} Y_l^m d\tau \quad (5.7)$$

ifadesi elde edilir. Elipsoidal koordinatlarda iki küresel harmoniğin çarpımı,

$$Y_l^{m*}(\mu, \nu) Y_{l'}^m(\mu, \nu) = \frac{1}{2\pi} P_l^m \left(\frac{1+\mu\nu}{\mu+\nu} \right) P_{l'}^m \left(\frac{1-\mu\nu}{\mu-\nu} \right) \quad (5.8)$$

ile verilmektedir [8]. (5.8) eşitliğindeki $P_l^m(x)$ 'ler bağlı Legendre fonksiyonları olup bölüm 2.4.'de tanımlanmaktadır. Bölüm 2.4.'de verilen elipsoidal koordinatlar ve (5.8) eşitliği, (5.7) denkleminde kullanılırlarsa,

$$S_{nlm\xi}^{n'l'm\xi'}(\mathbf{R}) = NN' (R/2)^{n+n'+1} \int_1^x d\mu \int_{-1}^{+1} dv (\mu+\nu)^{n-1} (\mu-\nu)^{n'-1} \times \exp(-\alpha\mu - \beta\nu) P_l^m \left(\frac{1+\mu\nu}{\mu+\nu} \right) P_{l'}^m \left(\frac{1-\mu\nu}{\mu-\nu} \right) \quad (5.9)$$

eşitliği elde edilir [9]. (5.9) eşitliğindeki bağlı Legendre fonksiyonları, (2.30) eşitliği kullanılarak ifade edilirse, (5.9) eşitliği;

$$S_{nlm\xi}^{n'l'm\xi'}(\mathbf{R}) = NN' D_{ll'm} (R/2)^{n+n'+1} \sum_{u=0}^{l-m} \sum_{v=0}^{l'-m} C_{lm u} C_{l'm v} \times \int_1^x d\mu \int_{-1}^{+1} dv W(\mu, \nu) \exp(-\alpha\mu - \beta\nu) \quad (5.10)$$

şeklinde elde edilir. Burada;

$$\alpha = (R/2)(\xi + \xi') \quad (5.11)$$

$$\beta = (R/2)(\xi - \xi') \quad (5.12)$$

$$D_{ll'm} = \left[\frac{(2l+1)(2l'+1)(l-m)!(l'-m)!}{4(l+m)!(l'+m)!} \right]^{1/2} \quad (5.13)$$

ve

$$W(\mu, \nu) = (\mu + \nu)^{n-m-u} (\mu - \nu)^{n'-m-v} (\mu^2 - 1)^m \times (1 - \nu^2)^m (1 + \mu\nu)^u (\mu\nu - 1)^v \quad (5.14)$$

ile gösterilmektedir. (5.10) ile verilen örtme integralinin genel tanımını geliştirmek için, iki durumu ayırt etmeliyiz. Bunlar, n 'in tamsayı olduğu ve tamsayı olmadığı durumlardır. Şimdi bu durumları ayrıntılı olarak inceleyelim.

5.2.a. n -Tamsayı STY için Örtme İntegralleri

(5.10) ifadesinin n 'in tamsayı değerleri için hesaplanabilmesi için (5.14) ile verilen binomal terimlerin açık şekilde ifade edilmesi gerekir. Baş kuantum sayısı n 'in tamsayı değerleri için binom açılımı,

$$(a + b)^n = \sum_{k=0}^n c_n^k a^{n-k} b^k \quad (5.15)$$

$$c_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!} \quad (5.16)$$

şeklinde verilir [9]. (5.14) ile verilen $W(\mu, \nu)$ terimleri, (5.10) eşitliğinde yerine yazılırsa,

$$\begin{aligned}
S_{nlm\xi}^{n'l'm\xi'}(\mathbf{R}) &= NN'D_{ll'm}(R/2)^{n+n'+1} \sum_{u=0}^{l-m} \sum_{v=0}^{l'-m} C_{lmu} C_{lmv} \\
&\times \int_1^x d\mu \int_{-1}^{+1} dv (\mu+v)^{n-m-u} (\mu-v)^{n'-m-v} (\mu^2-1)^m \\
&\times (1-v^2)^m (1+\mu v)^u (\mu v-1)^v \exp(-\alpha\mu - \beta v)
\end{aligned} \tag{5.17}$$

eşitliği elde edilir. (5.14) ile verilen ifadeler için (5.15)'de tanımlanan binom açılımı kullanılırsa, (5.17) ile ifade edilen örtme integral ifadesi n 'in tamsayı değerleri için aşağıdaki şekilde elde edilir.

$$\begin{aligned}
S_{nlm\xi}^{n'l'm\xi'}(R) &= NN'(R/2)^{n+n'+1} D_{ll'm} \sum_{u=0}^{l-m} \sum_{v=0}^{l'-m} \sum_{p=0}^{P_{\max}} \sum_{p'=0}^{P'_{\max}} \sum_{q=0}^m \sum_{q'=0}^m \sum_{t=0}^u \sum_{t'=0}^v (-1)^h \\
&\times C_{lmu} C_{lmv} C_{n-m-u}^p C_{n'-m-v}^{p'} C_m^q C_m^{q'} C_u^t C_v^{t'} A_i(\alpha) B_j(\beta)
\end{aligned} \tag{5.18}$$

Burada,

$$i = n + n' - 2m - p - p' + 2q - t - t' \tag{5.19}$$

$$j = p + p' + 2m - 2q' + u - t + v - t' \tag{5.20}$$

$$h = p' - q - q' + 2m + 2v - t' \tag{5.21}$$

$$P_{\max} = n - m - u \tag{5.22}$$

$$P'_{\max} = n' - m - v \tag{5.23}$$

şeklinde tanımlanırlar. $A_i(\alpha)$ ve $B_j(\beta)$ yardımcı fonksiyonlardır ve aşağıdaki gibi tanımlanırlar. Bölüm 5.4.'de yardımcı fonksiyonlar ayrıntılı olarak incelenmiştir.

$$A_i(\alpha) = \int_1^{\infty} d\mu \mu^i \exp(-\alpha\mu) \tag{5.24}$$

$$B_j(\beta) = \int_{-1}^{+1} dv v^j \exp(-\beta v) \quad (5.25)$$

5.2.b. n 'in Tamsayı Olmadığı STY'ler için Örtme İntegrali

Baş kuantum sayısı n 'in tamsayı olmayan değerleri için binom açılımı,

$$(a+b)^x = \sum_{k=0}^{\infty} Q_x^k a^{x-k} b^k \quad (5.26)$$

ve

$$Q_x^k = \frac{x(x-1)\dots(x-k+1)}{k!} \quad (5.27)$$

olarak tanımlanmaktadır [9]. Eşitlik (5.26) ile verilen binom açılımı, (5.10) denklemiyle birlikte kullanıldığında örtme integral ifadesi,

$$S_{nlm\xi}^{n'l'm\xi'}(\mathbf{R}) = NN'(R/2)^{n+n'+1} D_{ll'm} \sum_{u=0}^{l-m} \sum_{v=0}^{l'-m} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{p'=0}^{\infty} \sum_{q=0}^m \sum_{q'=0}^m \sum_{r=0}^u \sum_{r'=0}^v (-1)^h \quad (5.28)$$

$$\times C_{lmu} C_{lmv} Q_{n-m-u}^p Q_{n'-m-v}^{p'} C_m^q C_m^{q'} C_u^r C_v^{r'} A_i(\alpha) B_j(\beta)$$

şeklinde elde edilir. (5.28) eşitliği, n 'in tamsayı olmayan değerleri için örtme integral ifadesidir. i, j ve h indisleri sırasıyla (5.19), (5.20) ve (5.21) eşitliklerinde verilmektedir. (5.28) eşitliği iki sonsuz toplam içerdiğinden Q_x^p katsayıları için asimptotik yaklaşım yapmak gerekir.

5.3. Q_x^p için Asimptotik Yaklaşımlar ($p \rightarrow \infty$)

Eşitlik (5.27) ile verilen Q_x^p katsayısını aşağıdaki gibi yazmak mümkündür.

$$Q_x^p = \frac{(-1)^p \Gamma(p-x)}{p! \Gamma(-x)} \quad (5.29)$$

Gamma fonksiyonları için asimptotik yaklaşım [7],

$$\Gamma(z+1) \approx (2\pi z)^{1/2} z^z \exp(-z), \quad z \rightarrow \infty \quad (5.30)$$

ile verilir. (5.30) ifadesi (5.29)'da yerine yazılırsa;

$$Q_x^p \approx \frac{C_x}{p^{x-1}} \quad (5.31)$$

elde edilir. (5.31)'de C_x , x 'e bağlı bir sabittir.

5.4. $A_i(\alpha)$ ve $B_j(\beta)$ Yardımcı Fonksiyonları

Moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek için Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir. Bu çözüm yapılırken atom yörüngemleri kullanılmaktadır. Çözümde kullanılan atomik yörüngemsi STY ise çok merkezli integrallerin hesaplanmasında $A_i(\alpha)$ ve $B_j(\beta)$ integralleri ile karşılaşılır ve bunlar yardımcı fonksiyon olarak tanımlanır. Şimdi bu integrallerin özelliklerini ve elde edilmişlerini inceleyelim.

5.4.a. $A_i(\alpha)$ İntegrali

$A_i(\alpha)$ integralinin genel şekli (5.24) ile verilmektedir. $A_i(\alpha)$ integralini aynı zamanda $A_i(1, \alpha)$ şeklinde de tanımlamak mümkündür [23].

$$A_i(1, \alpha) = \int_1^{\infty} \mu^i e^{-\alpha\mu} d\mu \quad (5.32)$$

$A_i(1, \alpha)$ şeklinde verilen yardımcı fonksiyonun seri gösterimi,

$$A_i(1, \alpha) = e^{-\alpha} \sum_{k=1}^{i+1} \frac{i!}{\alpha^k (i-k+1)!} \quad (5.33)$$

ile verilir. (5.32) denklemine göre,

$$A_i(-1, -\alpha) = (-1)^{i+1} A_i(1, \alpha) \quad (5.34)$$

$$A_i(-1, \alpha) = (-1)^{i+1} A_i(1, -\alpha) \quad (5.35)$$

elde edilir. Eşitlik (5.24)'de verilen $A_i(\alpha)$ integralini elde etmenin en kolay yolu, i 'nin tamsayı değerleri için indirgeme bağıntılarını kullanmaktır. $A_i(\alpha)$ için indirgeme bağıntılarını,

$$A_i(\alpha) = [iA_{i-1}(\alpha) + \exp(-\alpha)] / \alpha \quad (5.36)$$

ve

$$A_0(\alpha) = \exp(-\alpha) / \alpha \quad (5.37)$$

şeklinde yazmak mümkündür. Burada α parametresi eşitlik (5.11)'de tanımlanmıştır ve negatif olamaz [9]. Tamsayı olmayan i değerleri için, $A_i(\alpha)$ integrali tamamlanmamış gamma fonksiyonları cinsinden aşağıdaki gibi ifade edilmektedir [9].

$$A_i(\alpha) = \alpha^{-i-1} \Gamma(i+1, \alpha) \quad (5.38)$$

5.4.b. $B_j(\beta)$ İntegrali

$B_j(\beta)$ integralinin genel şekli (5.25)'de tanımlanmaktadır. Burada kullanılan β parametresi eşitlik (5.12)'de verilmiştir. $B_j(\beta)$ integrali için indirgeme bağıntıları,

$$B_j(\beta) = [jB_{j-1}(\beta) + (-1)^j \exp(\beta) - \exp(-\beta)] / \beta \quad (5.39)$$

$$B_0(\beta) = [\exp(\beta) - \exp(-\beta)] / \beta \quad (5.40)$$

ile verilir [23]. $B_j(\beta)$ integralinin hesaplanabilmesi için aşağıdaki seri gösterimleri kullanmak daha uygundur. $B_j(\beta)$ yardımcı fonksiyonun seri gösterimi,

$$B_j(\beta) = \sum_{k=0}^{\infty} (-\beta)^k [1 - (-1)^{k-j-1}] / [k!(k+j+1)] \quad (5.41)$$

şeklinde verilir. $\beta=0$ için (5.41) eşitliği aşağıdaki gibi yazılır.

$$B_j(0) = [1 - (-1)^{j-1}] / (j+1) \quad (5.42)$$

$B_j(\beta)$ yardımcı fonksiyonu, $A_j(\alpha)$ integrali cinsinden aşağıdaki gibi ifade edilebilmektedir.

$$B_j(\beta) = A_j(-1, \beta) - A_j(1, \beta) \quad (5.43)$$

(5.42) ifadesi kullanılarak (5.32) eşitliğinden $B_j(\beta)$ yardımcı fonksiyonu,

$$B_j(\beta) = -e^{-\beta} \sum_{k=1}^{j+1} \frac{j!}{(j-k+1)! \beta^k} - e^{\beta} \sum_{k=1}^{j+1} \frac{j!}{(j-k+1)!} \frac{(-1)^{j-k}}{\beta^k} \quad (5.44)$$

elde edilir. (5.44) ifadesi j 'nin tek ve çift değerleri için ayrı ayrı yazılabilmektedir.

$$B_j(\beta) = \frac{2j!}{\beta^{j+1}} \left[\sin(h\beta) \sum_{k=0}^{\frac{j}{2}} \frac{\beta^{2k}}{(2k)!} - \cos(h\beta) \sum_{k=0}^{\frac{j-1}{2}} \frac{\beta^{2k+1}}{(2k+1)!} \right], \quad j \text{ çift ise} \quad (5.45)$$

$$B_j(\beta) = \frac{2j!}{\beta^{j+1}} \left[\sin(h\beta) \sum_{k=0}^{\frac{j-1}{2}} \frac{\beta^{2k}}{(2k)!} - \cos(h\beta) \sum_{k=0}^{\frac{j}{2}} \frac{\beta^{2k+1}}{(2k+1)!} \right], \quad j \text{ tek ise} \quad (5.46)$$

$B_j(\beta)$ integralini, gamma fonksiyonları cinsinden de yazmak mümkündür.

$$B_j(\beta) = \beta^{-(j+1)} [\Gamma(j+1, -\beta) - \Gamma(j+1, \beta)] \quad (5.47)$$

$$B_j(\alpha) = \frac{\Gamma(j+1)}{\alpha^{j+1}} [\Gamma(-\alpha, j+1) - \Gamma(\alpha, j+1)] \quad (5.48)$$

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Moleküler yapılar incelenirken karşımıza çok sayıda moleküler integral çıkmaktadır. Bu integralleri çözebilmek için yaklaşık yöntemler kullanmak gerekmektedir. Bu yöntemlerden en yaygın kullanılanı HFR yöntemidir [1]. Bu yöntemin uygulanması sırasında bir ve iki elektronlu moleküler integrallerle karşılarız. Karşılaştığımız moleküler integrallerin çözümünü yapabilirsek moleküler sistemlerin yapısını açıklayabiliriz. Çalışmamızda bir elektronlu iki merkezli moleküler integrallerin hesaplamaları üzerinde durulmaktadır. Bu çalışmada HFR denkleminin çözümünden ortaya çıkan bir elektronlu iki merkezli integrallerin STY üzerinden hesaplanması için, elipsoidal koordinatların kullanımına dayanan bir yöntem izlenmiştir. Bir elektronlu iki merkezli moleküler integrallerden örtme integralleri, elipsoidal koordinatlara dönüştürülerek (5.18) ve (5.28) şeklinde açık formüller geliştirilmiştir. STY'ler moleküler ve atomik dalga fonksiyonlarının özelliklerini iyi bir şekilde ifade edebilmektedir. STY'ler baş kuantum sayısının tamsayı olan ve tamsayı olmayan değerlerine kolaylıkla uygulanabilmektedir [9,24,25]. Çalışmamızda bir elektronlu iki merkezli integrallerin hesaplamaları bir bilgisayar programına uyarlanmış ve programlar EK A., EK B. ve EK C.'de verilmiştir. Hesaplamalarda AMD 2400 1.99 GHz, 256 MB RAM'e sahip PC, Windows XP Professional işletim sisteminde Mathematica 5.0 programı kullanılmıştır.

Bu çalışmada, n baş kuantum sayısının farklı değerleri için (5.18) denklemi kullanılarak yapılan örtme integral hesaplamaları Tablo 6.1.'de verilmiştir. Eşitlik (5.18)'den elde edilen sonuçlar kaynak [24] ile onbeş digite kadar karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlara bakıldığında, (5.18) eşitliği ile hesaplanan iki merkezli örtme integralleri, kaynak [24] ile on iki digite kadar aynı sonuçları vermiştir. Hesaplamalarda ilgili hata yaklaşık 10^{-10} kadardır. Hesaplamalar için gerekli süreler Tablo 6.1.'de saniye cinsinden verilmiştir. Tablo 6.1.'e göre, n 'in tamsayı değerleri için örtme integralleri kaynak [24] ile uyum içerisindedir.

Tablo 6.2.'de STY üzerinden tamsayı olmayan n 'ler için iki merkezli örtme integralleri, EK B.'deki Mathematica programı kullanılarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar eşitlik (5.28)'den elde edilmiştir. Hesaplamalar için gerekli süreler saniye cinsinden Tablo 6.2.'de verilmektedir. Eşitlik (5.28)'den elde edilen sonuçlar, kaynak [24] ve

kaynak [25] ile karşılaştırıldığında, sonuçların kaynak [24] ile yaklaşık 10^{-10} ve kaynak [25] ile yaklaşık 10^{-8} mertebesinde uyduğunu gösterir. Bu çalışmada, hem yazılan program hemde kullanılan yöntem baş kuantum sayısının tamsayı olmadığı durumlarda doğru sonuçlar verdiğini göstermektedir. Tablo 6.2.'de baş kuantum sayısının büyük değerleri için elde edilen sonuçların kaynak [24,25] ile uyduğu görülebilmektedir.

Tablo 6.3.'de $3d^{(A)} - 3d^{(B)}$ için örtme integrali ve nükleer çekim enerjisinin farklı m değerleri için sonuçları verilmiştir. Eşitlik (5.4) ve (5.5)'den elde edilen sonuçlar kaynak [9], [26] ve [27] ile karşılaştırılmıştır. Yaptığımız çalışma örtme ve nükleer çekim integrallerinin doğru şekilde hesaplanmasını sağlamıştır. Sonuç olarak bu çalışmada önerilen algoritmaların büyük avantajı, bir elektronlu iki merkezli integrallerin, STY üzerinden tamsayı olmayan n kuantum değerleri ile hesaplanabilmesi ve çekirdek civarındaki bütün n değerleri için örtme, kinetik ve nükleer çekim enerjilerinin hesaplanabilmesine olanak sağlamasıdır.

Tablo 6.1. Tamsayı olan n için örtme integral değerleri

n	l	n'	l'	m	ξ	ξ'	R	Denklemler (5.18)	CPU	Kaynak [24]
1	0	2	1	0	10	2	1.4	-1.174137896866284E-01	0.203	-1.174137896866282E-01
2	1	2	1	0	0.6	2.3	2.5	-1.765767418748192E-02	0.703	-1.765767418748205E-02
3	2	3	2	1	6.5	2.0	1.4	-9.595775344088259E-02	2.891	-9.595775344088398E-02
4	0	4	1	0	0.5	0.4	1.4	-1.230351970047647E-01	1.265	-1.230350868942323E-01
5	0	5	0	0	0.1	0.1	1.4	9.996371894103868E-01	0.203	9.996371894103858E-01
7	4	7	4	4	3.0	1.0	1.0	1.10110477674738E-01	3.254	1.10110477674738E-01
10	0	10	9	0	2.5	1.0	3.0	1.836942253269446E-05	44.328	1.829925377781809E-05
18	17	18	17	17	5.0	5.0	2.4	1.569738129144721E-01	0.187	1.569738129172993E-01
25	23	24	23	22	3.5	2.5	0.2	5.732122658919930E-01	1.289	5.732122658919930E-01
38	8	37	9	5	4.5	5.5	6.0	1.185876721753264E-01	12.345	1.185876721753263E-01
41	1	42	0	0	5.5	4.5	0.14	-2.092248456826333E-02	1.438	-2.092248457478802E-02
68	1	67	2	0	9.0	1.0	0.2	-9.309524958932038E-31	24.109	-9.309524958932205E-31
80	6	75	5	4	6.0	4.0	2.5	-3.986587927888947E-02	718.422	-3.986640336838996E-02

Tablo 6.2. Tamsayı olmayan n için örtme integral değerleri

n	l	n'	l'	m	ξ	ξ'	R	Denklemler (5.28)	CPU	Kaynak. [24]	Kaynak [25]
2.6	1	2.9	1	1	0.5	0.5	4.8	7.329599905098E-01	3.547	7.329599905098E-01	-----
3.8	0	5.5	0	0	2.2	1.1	1.4	2.908020465042E-01	2.052	2.908020693656E-01	2.908020465041E-01
4.1	2	3.7	2	2	2.3	1.8	5.0	2.935419724234E-02	4.344	2.935419723680E-02	2.935421520171E-02
5.7	1	3.8	1	1	2.1	3.8	1.4	8.668895063274E-01	3.625	8.668895063272E-01	8.668895063273E-01
6.4	1	6.4	0	0	0.9	2.5	3.0	3.120991221801E-01	2.103	3.120991221675E-01	3.120991221645E-01
7.3	4	7.3	4	4	3.0	1.0	1.0	1.017343149595E-01	2.718	1.017343149595E-01	1.017343149595E-01
7.7	4	6.6	4	4	0.9	1.5	5.0	2.348314612839E-01	4.804	2.348314612839E-01	2.348314612839E-01
8.4	5	7.2	4	3	6.0	4.0	1.8	-1.670491326803E-01	69.344	-1.670491326803E-01	-1.670491331117E-01
9.8	2	8.3	4	1	1.5	0.5	0.14	1.833928916366E-04	7.203	1.833928916366E-04	1.833928916361E-04
10.3	0	10.3	9	0	2.5	1.0	3.0	1.528968950996E-05	29.344	1.528968950996E-05	1.523203023141E-05
13.7	7	11.5	4	4	5.5	4.5	2.2	2.114286949413E-01	52.609	2.114286949413E-01	2.114286949402E-01
18.7	5	16.4	5	4	7.0	3.0	0.6	1.035394375233E-01	16.422	1.035394375233E-01	1.035394375236E-01
20.3	9	11.3	8	6	8.0	2.0	1.7	1.408049771148E-02	170.25	1.408049771148E-02	-----
25.6	11	27.8	12	10	0.75	0.25	0.6	-9.382557755472E-06	15.369	-9.382557755472E-06	-----
32.4	5	33.6	4	4	0.01	0.01	8.5	3.380297743523E-03	2.584	-----	3.380297743523E-03

Tablo 6.3. $3d^{(A)}(6.5197) - 3d^{(B)}(2.0387)$ ve $R = 3.75803$ a.u. $Z_A = 35$, $Z_B = 17$ için örtme ve nükleer çekim integral değerleri

m	Denklemler					Kaynak [27]
	(5.18)	(5.4)	(5.5)	CPU	Kaynak [9]	
0	S	1.2547638617814E-02	0.047	1.2547638617818E-02	1.2547638617816E-02	-----
	V ^(A)	-4.8627794915880E-01	0.047	-4.8627794915882E-01	-4.8627794915886E-01	-4.8627794915885E-01
	V ^(B)	-8.6569711360133E-02	3.781	-8.6569711360165E-02	-8.6569711360165E-02	-8.6569711360165E-02
1	S	-6.9911744322640E-03	0.046	-6.9911744322628E-03	-6.9911744322629E-03	-----
	V ^(A)	2.6544856263460E-01	0.047	2.6544856263464E-01	2.6544856263464E-01	2.6544856263430E-01
	V ^(B)	3.9704646900041E-02	2.625	3.9704646900045E-02	3.9704646900044E-02	3.9704646900044E-02
2	S	1.1049650932975E-03	-----	1.1049650932974E-03	1.1049650932976E-03	-----
	V ^(A)	-4.1387530907976E-02	-----	-4.1387530907970E-02	-4.1387530907974E-02	-4.1387530907973E-02
	V ^(B)	-5.39466660153847E-03	0.484	-5.39466660153872E-03	-5.39466660153854E-03	-5.39466660153853E-03

7. KAYNAKLAR

1.a. Roothaan, C. C. J., 1951. A Study of Two-Center Integrals Useful in Calculations on Molecular Structure I. J. Chem. Phys., 19, 1445.

b. Rudenberg, K., 1951. A Study of Two-Center Integrals Useful in Calculations on Molecular Structure II. The Two-Center Exchange Integrals. J. Chem. Phys., 19, 1459.

2.a. Rico, J. F. and Lopez R., 1986. Recurrence Relations for the Expansion of Slater-Type Orbitals about Displaced Centers. J. Chem. Phys., 85, 5890.

b. Rico, J. F., Lopez, R. and Ramírez, G., 1989. Molecular Integrals with Slater Basis. I. General Approach. J. Chem. Phys., 91, 4204.

c. Rico, J. F., Lopez, R. and Ramírez, G., 1989. Molecular Integrals with Slater Basis. II. Fast Computational Algorithms. J. Chem. Phys., 91, 4213.

d. Rico, J. F., Lopez, R. and Ramírez, G., 1990. Molecular Integrals with Slater Basis. III. Three-Center Nuclear Attraction Integrals. J. Chem. Phys., 94, 5032.

3. Silverstone, H. J., 1966. On the Evaluation of Two-Center Overlap and Coulomb Integrals with Noninteger-n Slater-Type Orbitals. J. Chem. Phys., 45, 4337.

4. Clementi, E. and Raimondi, D. L., 1963. Atomic Screening Constants from SCF Functions. J. Chem. Phys., 38, 2686.

5. Parr, R. G. and Joy, H. W., 1957. Why Not Use Slater Orbitals of Nonintegral Principal Quantum Number? J. Chem. Phys., 26, 424.

6. Geller, M., 1962. Two-Center, Nonintegral, Slater-Orbital Calculations: Integral Formulation and Application to the Hydrogen Molecule-Ion. J. Chem. Phys., 36, 2424.

7. Arfken B. G. and Weber H. J., 1995. Mathematical Methods For Physicists, Fourth Edt., Academic Press, London.

8. www.mathworld.wolfram.com

9. Mekelleche, S. M. and Baba-Ahmed, A., 1997. Calculation of the One-Electron Two-Center Integrals Over Slater-Type Orbitals by Means of the Elipsoidal Coordinates Method. Int. J. Quant. Chem., 63, 843.

10. Guseinov, I. I., Özmen, A., Yüksel, H., 1995. Computation of Clebsch-Gordan and Gaunt Coefficients Using Binomial Coefficients. J. Compt. Phys., 122, 345.

11. Gautshi, W., 1979. A Computational Procedure for Incomplete Gamma Functions. ACM Trans. Software., 5, 466.

12. **Köksal, F. and Gümüş, H., 1999.** Atom ve Molekül Fiziği. Bilim yayıncılık, Ankara.
13. **Ölmez, H. and Yılmaz, V. T., 2004.** Anorganik Kimya. Otak Form-Ofset Basım San., Samsun.
14. **Lowe, J. P., 1978.** Quantum Chemistry, Academic Press, London.
15. **London, F., Heitler, W., 1927.** Wechselwirkung Neutraler Atome und Homöopolare Bindung Nach der Quantenmechanik Z. Physik, 44,455- 472.
- 16.a. **Jones, H. W., 1981.** Computer-Generated Formulas for Two-Center Coulomb Integrals Over Slater Type Orbitals. Int. J. Quant. Chem. 20, 1217.
- b. Jones, H. W., 1984.** Computer-Generated Formulas for Three-Center Nuclear-Attraction Integrals for Slater-Type Orbitals. Phys. Rev. A. 30, 1.
- c. Jones, H. W., 1993.** Benchmark Values for Two-Center Coulomb Integrals Over Slater-Type Orbitals. Int. J. Quant. Chem., 45, 21.
- d. Jones, H. W., 1997.** Comprehensive Strategy for the Calculation of Overlap Integrals with Slater-Type Orbitals. Int. J. Quant. Chem. 61, 881.
- 17.a. **Barnett, M. P., 2000.** Two-Center Nonexchange Integrals Over Slater Orbitals. J. Chem. Phys. 113, 9419.
- b. Barnett, M. P., 2000.** Symbolic Calculation of Auxiliary Functions for Molecular Integrals Over Slater Orbitals. Int. J. Quant. Chem. 76, 464.
18. **Slater, J. C., 1930.** Atomic Shielding Constants. Phys. Rev., 36, 57.
19. **Todd, H. D., Kay, K. G. and Silverstone, H. J., 1970.** Unified Treatment of Two-Center Overlap, Coulomb, and Kinetic-Energy Integrals. J. Chem. Phys. 53, 3951.
20. **Trivedi, H. P. and Steinborn, E. O., 1983.** Fourier Transform of A Two-Center Product of Exponential-Type Orbitals. Application to One- and Two-Electron Multicenter Integrals. Phys. Rev. A. 27, 670.
- 21.a. **Öztekin, E., Yavuz, M. and Atalay, Ş., 2001.** Calculation of Overlap Integrals Using Recurrence-Based Algorithms. J. Mol. Str., 544, 69.
- b. Öztekin, E., Yavuz, M. and Atalay, Ş., 2001.** Formulas and Numerical Table for the Radial Part of Overlap Integrals with the Same Screening Parameters of Slater-Type Orbitals. Theoretical Chemistry Accounts. 106, 264.
22. **Cartmell, E. and Fowles, G. W. A., 1977.** Valency and Molecular Structure. Butter Worths., London.

- 23. Zener, C. and Guillemin, V., 1929.** The B State of the Hydrogen Molecule. Phys. Rev. 34, 999.
- 24. Özdoğan, T., 2004.** Fast and Stable Algorithm for Analytical Evaluation of Two-Center Overlap Integrals Over Slater-Type Orbitals With Integer and Noninteger Principal Quantum Numbers. Int. J. Quant. Chem., 100, 69.
- 25. Özdoğan, T., Orbay, M., 2002.** Evaluation of Two-Center Overlap and Nuclear Attraction Integrals over Slater-Type Orbitals with Integer and Noninteger Principal Quantum Numbers. Int. J. Quant. Chem., 87,15.
- 26. Rico, J. F., Lopez, R. and Ramírez, G., 1988.** Calculation of the one-electron two-center integrals with STOS using recurrence-based algorithms. J. Comput. Chem., 9, 790.
- 27. Öztekin, E., Yavuz, M., Orbay, M. ve Özcan, S., 2001.** Calculation of Nuclear-Attraction and Modified Overlap Integrals Using Gegenbauer Coefficients. Int. J. Quant. Chem., 90, 136.

8. EKLER

EK A. n 'in tamsayı olduğu örtme integrali

Ç $\int_{-a}^a \frac{1}{\sqrt{b-x^2}} dx = \arcsin \frac{x}{a} + C$

H $\int_{-a}^a \frac{1}{\sqrt{b-x^2}} dx = \arcsin \frac{x}{a} + C$

Nk $\int_{-a}^a \frac{1}{\sqrt{b-x^2}} dx = \arcsin \frac{x}{a} + C$

Ayr $\int_{-a}^a \frac{1}{\sqrt{b-x^2}} dx = \arcsin \frac{x}{a} + C$

By $\int_{-a}^a \frac{1}{\sqrt{b-x^2}} dx = \arcsin \frac{x}{a} + C$

örtme $\int_{-a}^a \frac{1}{\sqrt{b-x^2}} dx = \arcsin \frac{x}{a} + C$

EK B. n 'in tamsayı olmadığı örtme integrali

H

$4^* \dots$

$\$ \dots$

\dots

c

Nk

Qkat

ai

bj

If

ortme

Nk

$p=0 \ r=0 \ u=0 \ v=0 \ \dots$

$\$ \dots$

Q

c

c

R

bj

R

For \dots

Print

Print

Timing

20

9. ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Almanya’da doğdu. İlk, Orta ve Lise öğrenimini Yozgat’ta tamamladı. 1997 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik öğretmenliği bölümüne girdi. 2001 yılında mezun oldu ve aynı yıl O.M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı. 2002 yılında özel dersanelerde çalışmaya başladı. 2005 yılında O.M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalına Araştırma Görevlisi olarak atandı.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.