



**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



FİZİK ANABİLİM DALI

**BAZI ATOM VE MOLEKÜLLER İÇİN MOLEKÜLER İNTEGRALLERİN
HESAPLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Sılay Aytaç KURT
10210288**

Tezin Savuma Tarihi : 30 Mayıs 2014

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Emin ÖZTEKİN
İkinci Danışman : Yrd. Doç. Dr. Selda ÖZCAN
AKDEMİR**

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalında

Sılay Aytaç KURT Tarafından Hazırlanan

**BAZI ATOM VE MOLEKÜLLER İÇİN MOLEKÜLER
İNTEGRALLERİN HESAPLANMASI**

**başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından 30/05/2014 tarihinde yapılan sınav ile
YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.**

Başkan : **Prof. Dr.**
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr.**
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Prof. Dr.
Sinop Üniversitesi

Prof. Dr.
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Doç. Dr.
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

.../.../2014

Prof. Dr. Hüseyin DEMİR
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bilimsel çalışma yöntemleri ve disiplini ile örnek olan, çalışma azim ve kararlılığı kazandıran, bilim insanı olma yolunda bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, öğrencisi olmaktan gurur duyduğum değerli danışman hocam Prof. Dr. Emin ÖZTEKİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Selda ÖZCAN AKDEMİR'e teşekkür ederim.

Yaşamının son üç yılında tanıdığım, bilimsel ve entelektüel bakış açısını örnek aldığım değerli hocam merhum Prof. Dr. Şamil IŞIK'ı saygıyla anıyorum.

Her zaman yanımda olan, hayatımın her döneminde kararlarımın saygı duyan ve beni destekleyen, tez çalışmam boyunca sabır, ilgi ve özen gösteren halam Nejla KURT'a, büyükannem Zehra KURT'a ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Manevi desteklerini her zaman hissettiğim dostum Pelin GÖKFİLİZ'e ve Servet Uğur OĞUZ'a teşekkür ederim.

Mayıs 2014

Sılay Aytaç KURT

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
KISALTMALAR	xiii
ÖZET.....	xv
ABSTRACT	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1 Moleküler Bir Sistem İçin Hamiltonian İfadesi.....	5
2.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	6
2.3 Merkezci Alan Yaklaşımı	7
2.4 Elektronların Seçilmezliği ve Pauli'nin Dışarlama İlkesi	9
2.5 Hartree-Fock ve Hartree-Fock-Roothaan Yöntemi	12
2.6 Baz Setleri.....	16
2.6.1 Gaussian tip orbitaller.....	26
2.6.2 Slater tip orbitaller	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	27
3.1 Moleküler İntegraller	27
3.2 Örtme İntegrali.....	30
3.2.1 Tek-merkezli örtme integrali	30
3.2.2 İki-merkezli örtme integrali.....	31
3.2.2.1 Eliptik koordinatlarda iki-merkezli örtme integrali.....	32
3.2.2.2 Fourier dönüşüm yöntemi ile iki-merkezli örtme integrali	35
3.2.3 Düzensiz katı harmonikler ile STO'lar arasındaki örtme integrali.....	45
3.3 Kinetik Enerji İntegrali	47
3.4 Nükleer Etkileşim İntegrali.....	48
3.5 Coulomb İntegrali	51
3.5.1 Tek-merkezli Coulomb integrali	52
3.5.2 İki-merkezli Coulomb integrali	56
4. HESAPLAMALAR VE BULGULAR	65
4.1 Helyum Atomu	65
4.2 Hidrojen Molekülü.....	71
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	77
KAYNAKLAR	81
EKLER.....	85
ÖZGEÇMİŞ.....	91

ÇİZELGELER LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Legendre Polinomları.	17
Çizelge 2.2. Bağlı Legendre Polinomları.....	18
Çizelge 2.3. Küresel harmoniklerin belirli l ve m kuantum sayılarındaki ifadeleri ..	21
Çizelge 2.4. Gaunt katsayıları.	23
Çizelge 3.1. İki-elektron integralleri.....	28
Çizelge 4.1. Helyum atomu için matris elemanları.....	69
Çizelge 4.2. Helyum atomu için SCF yöntemi ile elde edilen değerler.....	71
Çizelge 4.3. Hidrojen molekülünün enerji hesabında karşılaşılan integral değerleri. 74	
Çizelge 4.4. Hidrojen molekülü için SCF yöntemi ile elde edilen değerler.	76

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. $ Y_l^m(\theta, \varphi) ^2$ olasılık dağılımlarının kutupsal gösterimleri.	21
Şekil 3.1. Küresel koordinat sistemi.	29
Şekil 3.2. Eliptik koordinat sistemi.	30
Şekil 3.3. İki elektron, iki-merkezli bir sistem.	36

KISALTMALAR

VBT	: Valans bağ teori
MOT	: Moleküler orbital teori
LCAO	: Atomik orbitallerin çizgisel toplamı
SCF	: Öz uyumlu alan yöntemi
HF	: Hartree- Fock
HFR	: Hartree- Fock-Roothaan
ESR	: Elektron spin rezonans
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
STO	: Slater tip orbital
BTO	: Bessel tip orbital
HF-SCF	: Hartree- Fock'un öz uyumlu alan yöntemi
GTO	: Gaussian tip orbital
FT-STO	: Slater tip orbitallerin Fourier dönüşümü
ISH	: Düzensiz katı harmonik

BAZI ATOM VE MOLEKÜLLER İÇİN MOLEKÜLER İNTEGRALLERİN HESAPLANMASI

ÖZET

Bu çalışmada, moleküller için Schrödinger denkleminin Hartree-Fock (HF) ve Hartree-Fock-Roothaan (HFR) yöntemi ile çözülmesi sonucunda karşılaşılan moleküler integraller incelenmiştir. Moleküler integral hesaplamalarında karşılaşılan küresel harmoniklerin ve Gaunt katsayılarının özellikleri ile Gaunt katsayılarına ait sayısal değerler verilmiştir. Genel olarak Slater tip orbital (STO)'ler kullanılarak moleküler integrallerin çözümü hedeflenmiştir. Farklı perdeleme sabitli iki-merkezli örtme integrali eliptik koordinatlarda yardımcı fonksiyonlar cinsinden elde edilmiştir. Kinetik enerji, tek-merkezli örtme ve iki-merkezli nükleer etkileşim integrallerinin bazı tipleri küresel koordinatlarda doğrudan hesaplanmıştır. Kinetik enerji ve nükleer etkileşim integralleri örtme integralleri cinsinden ifade edilmiştir. İki-merkezli örtme, düzensiz katı harmonikler (ISH) ile STO'lar arasındaki örtme, tek- ve iki-merkezli Coulomb ve temel nükleer etkileşim integralleri için küresel koordinatlarda Fourier dönüşüm ve Taylor açılım yöntemleri kullanılarak analitik ifadeler türetilmiştir. Bu ifadelerden aynı ve farklı perdeleme sabitli iki-merkezli örtme, ISH ile STO'lar arasındaki örtme ve Coulomb integralleri; STO'ların, Gaunt ve Gegenbauer katsayılarının sonlu seri toplamları olarak ifade edilmiştir. Ayrıca farklı perdeleme sabitli iki-merkezli Coulomb integrali için örtme ve ISH ile STO'lar arasındaki örtme integralleri cinsinden analitik ifade türetilmiştir. Son olarak helyum atomuna ve hidrojen molekülüne öz uyumlu alan (SCF) yöntemi uygulanmış ve sayısal sonuçlar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: HFR, SCF, Fourier Dönüşüm Yöntemi, Örtme İntegrali, Nükleer Çekim İntegrali, Kinetik Enerji İntegrali, Coulomb İntegrali, STO.

CALCULATION OF MOLECULAR INTEGRALS FOR SOME ATOM AND MOLECULES

ABSTRACT

In this study, molecular integrals that were encountered as a result of solution of Schrödinger equation via the Hartree-Fock (HF) and Hartree-Fock-Roothaan (HFR) methods were investigated for molecules. Properties of spherical harmonics and Gaunt coefficients which were encountered in calculations of molecular integrals, and numerical values of Gaunt coefficients are given. In general, it was aimed that to solve the molecular integrals by using Slater type orbitals (STO). Two-center overlap integrals with different screening parameters were obtained in terms of auxiliary functions in the elliptic coordinates. Kinetic energy, one-center overlap and some types of two-center nuclear attraction integrals were calculated in spherical coordinates directly. Kinetic energy and nuclear attraction integrals were obtained in terms of overlap integrals. Analytical expressions for two-center overlap integrals, overlap integrals between irregular solid harmonics (ISH) and STO, one- and two-center Coulomb integrals and basic nuclear attraction integrals were derived via the Fourier transform and Taylor expansion methods in spherical coordinates. Two-center overlap integrals with same and different screening parameters, overlap integrals between ISH and STO, Coulomb integrals were expressed as finite sums of STOs, Gaunt, Gegenbauer coefficients. Also, an analytical expression for Coulomb integrals with different screening parameters was derived in terms of overlap integrals between ISH and STO. Finally, self consistent field (SCF) method was applied to helium atom and hydrogen molecule, and numerical results were obtained.

Anahtar Kelimeler: HFR, SCF, Fourier Transform Method, Overlap Integral, Nuclear Attraction Integral, Kinetic Energy Integral, Coulomb Integral, STO.

1. GİRİŞ

Temel bir bilim olan fizik; evrendeki tüm sistemlerin doğasını ve işleyiş mekanizmasını açıklamaya çalışır ve bununla ilgili teoriler geliştirir. Klasik fizik yasaları; makro sistemler için yeterliyken, atom ve atomaltı parçacıklar gibi oldukça küçük sistemler için yetersiz kalmaktadır. Bu tür sistemler için kuantum mekaniği geliştirilmiştir. Kuantum mekaniği ve bu alan altında geliştirilen birçok yöntem bu tür sistemler için çözüm önerileri sunmaktadır. Doğadaki canlı ya da cansız tüm nesnelerin moleküllerden oluştuğu düşünüldüğünde, bu kuantum mekanik sistemlerin mekanizmasının açıklanması daha çok önem kazanmaktadır.

Moleküler yapılar için geliştirilen teorilerin temel amacı, moleküllerin fiziksel ve kimyasal yapılarına ilişkin bilgi vermektir. Bu amaçla, moleküler sistemdeki her bir elemana ait tüm etkileşimleri içeren Hamiltonian işlemcisini oluşturarak, temel bir eşitlik olan Schrödinger denkleminin çözümü ile moleküllerin kimyasal özelliklerinin ve yapılarının tanımını yapmaya çalışır. Ancak, kuantum mekaniğinden de bilindiği gibi, Schrödinger denkleminin tam çözümü yalnızca hidrojen ve hidrojen benzeri tek elektronlu sistemler için mevcuttur. Çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denkleminin analitik çözümü mümkün değildir. Bu nedenle kuantum mekaniği kurulduğundan bugüne, bilim insanları molekülün fiziksel özelliklerini inceleyebilmek amacıyla bazı yaklaşık yöntemler geliştirmişlerdir. Kuantum mekaniğinde moleküller için yaklaşık yöntemler; valans bağ teorisi (VBT) ve moleküler orbital teorisi (MOT) olarak bilinmektedir. VBT, en basit şekliyle iki atom arasındaki bağın yarı-dolu iki atomik orbitalin örtüşmesiyle oluştuğunu ifade eder. Kaynak [1]'de belirtildiği gibi, ilk kez Heitler ve London tarafından ortaya atılmış ve Pauling tarafından geliştirilmiştir. MOT ise her bir orbitalin, atomik orbitallerin girişimi ile çekirdeklerin tamamını kapsayan moleküler orbitallerden oluştuğunu ifade eder. Yani moleküler sistemde artık atomik orbitaller değil moleküler orbitaller mevcuttur. Bu teoriye göre molekül orbitalleri atomik orbitallerin çizgisel toplamı (LCAO: Linear Combination of Atomik Orbital) şeklinde ifade edilir. Çizgisel toplam katsayıları ise öz uyumlu alan (SCF: Self

Consisted Field) yöntemi ile elde edilir. Bu yöntem Hartree-Fock-Roothan (HFR) yöntemi olarak bilinir [2]. İlk moleküler orbital çalışmaları iki atomlu moleküllerin band spektrumunun araştırılması sırasında ortaya çıkmış ve genel olarak moleküler yapıların çeşitli yönlerini ve elektrik çift kutup moment, optik soğurma spektrumu, Elektron Spin Rezonans (ESR) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) gibi farklı spektroskopik yöntemler moleküler özellikleri tanımlamak için kullanılmıştır. Bu alanda Hund, Mulliken, Lennard-Jones ve Slater gibi bilim insanlarının çalışmaları bulunmaktadır [1].

HFR yönteminin moleküllere uygulanması ile çok merkezli integraller ile karşılaşılır. Bunlar; örtme, kinetik enerji, nükleer etkileşim, Coulomb, değiş-tokuş ve hibrit integralleridir. Bu integrallerin hesaplanmasındaki zorlukların giderilmesinde, kullanılacak atom orbitallerinin seçimi oldukça önemlidir. Kaynaklarda yaygın olarak Slater tip orbital (STO)'ler kullanılmaktadır.

HFR yaklaşımında, bütün bir- ve iki-merkezli integrallerin örtme integralleri cinsinden ifade edilebildiği bilinmektedir [3]. Kaynaklarda baz fonksiyonu olarak Bessel tip orbitaller (BTO) ve Fourier dönüşüm yöntemi kullanılarak, örtme integralleri BTO'lar cinsinden, Coulomb integrali ise hem BTO'lar ile düzensiz katı harmonik (ISH: Irregular Solid Harmonic)'lerin örtüşmesi hem de iki BTO'nun örtüşmesi cinsinden yazılmıştır [4]. Küresel koordinatlarda STO'lar kullanılarak yapılan hesaplamalarda ise STO'ların ve örtme integralinin Fourier dönüşümü yapılarak örtme integrali için analitik ifade oluşturulmuş [5], kinetik enerji ve nükleer etkileşim integralleri örtme integralleri cinsinden ifade edilmiştir [6]. Bir diğer çalışmada ise STO'lar eliptik koordinatlarda ifade edilmiş ve yardımcı fonksiyonlar kullanılarak örtme ve Coulomb integrallerinin analitik ifadeleri elde edilmiş ve Coulomb integrali aynı zamanda örtme integrali cinsinden ifade edilmiştir [1].

Bu çalışmada, moleküler bir sistemin fiziksel özelliklerinin analizi bakımından temel problem olan Schrödinger denkleminin çözümünde karşılaşılan problemlere ve bu problemlerin aşılmasında kullanılan yöntemlerden ve yapılan yaklaşımlardan bazılarına yer verilmiştir. Bu çalışmanın ikinci bölümünde, genel olarak, Schrödinger denkleminin çözümü hedeflenmiş, bu amaçla Born-Oppenheimer ve merkezci alan yaklaşımları ile Hartree- Fock (HF) ve HFR yöntemleri verilmiştir. HF ve HFR yöntemlerinin moleküler sisteme uygulanması sonucu elde edilen denklemlerin

çözümü için ise SCF yöntemi verilmiştir. Yine bu bölümde, bu tür hesaplamalarda kullanılan baz setleri ve küresel harmonikler ile Gaunt katsayılarının özelliklerine yer verilmiştir. Üçüncü bölümde, hesaplamalarda karşılaşılan moleküler integraller tanımlanmıştır. Burada, baz fonksiyonu olarak STO'lar kullanılmış, eliptik koordinatlarda yardımcı fonksiyonlar, küresel koordinatlarda ise Fourier dönüşüm yöntemi kullanılarak iki-merkezli örtme integrali için analitik ifadeler elde edilmiştir. Tek-merkezli örtme integrali ise doğrudan küresel koordinatlarda hesaplanmıştır. Yine bu bölümde Fourier dönüşüm yöntemi ile tek- ve iki-merkezli Coulomb integralleri ile nükleer etkileşim integrallerinin bazı tipleri için analitik ifadeler türetilmiştir. Kinetik enerji, farklı perdeleme sabitli iki-merkezli Coulomb integrali ve nükleer etkileşim integralinin bazı tipleri küresel koordinatlarda yapılan basit düzenlemelerle örtme integralleri cinsinden ifade edilmiştir. Dördüncü bölümde, HFR ve SCF yöntemleri helyum atomuna ve hidrojen molekülüne uygulanmıştır ve ilgili sayısal sonuçlar bu bölümde verilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Moleküler Bir Sistem İçin Hamiltonian İfadesi

Moleküler bir sistemin Hamiltonian ifadesi, bu sistemde bulunan tüm parçacıklara ait bütün işlemcileri içermelidir. Bu işlemciler rölativistik ve elektromanyetik etkiler göz ardı edildiğinde; parçacıklara ait kinetik, elektrostatik, kütle çekim, spin-spin ve spin-yörünge etkileşim enerji işlemcileridir. Bu işlemcilerden kütle-çekim, spin-spin ve spin-yörünge etkileşimlerinin büyüklükleri elektriksel etkilerin yanında oldukça küçük olduğundan ihmal edilebilir. Bu durumda N tane elektron ve M tane çekirdekten oluşan bir sistem için, atomik birimler kullanılarak oluşturulan Hamiltonian ifadesi

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^M \frac{1}{2m_a} \nabla_a^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (2.1)$$

şeklinindedir. Burada birinci ve ikinci terim sırasıyla elektron ve çekirdeklere ait kinetik enerji, üçüncü terim elektron-çekirdek, dördüncü terim elektron-elektron ve son terim de çekirdek-çekirdek elektrostatik etkileşim işlemcileridir. Ayrıca bu denklemden m_a ; a . çekirdeğin bağıl kütlesi, Z ; ilgili çekirdeklere ait çekirdek yükü, r_{ia} , r_{ij} , R_{ab} ise ilgili parçacıklar arasındaki uzaklıklardır.

Kuantum mekaniğinde, atom boyutlarına uygun olarak *atomik birim (au)* sistemi oluşturulmuştur. Bu sistemde uzunluk

$$a_0 = \frac{4\pi \epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$$

ifadesi ile verilir, Bohr kuramına göre hidrojen atomunun birinci orbitalinin yarıçapıdır ve sıklıkla Bohr yarıçapı olarak isimlendirilir. Sayısal değeri ise $a_0 = 5.29167 \times 10^{-11}$ m'dir. Elektrik yük birimi, protonun yüküdür ve proton yükünün sayısal değeri $e = 1.6022 \times 10^{-19}$ C'dur. Kütlelerin atomik birimi ise elektron kütlesi olup, sayısal değeri $m_e = 9.1094 \times 10^{-31}$ kg'dır. Ayrıca, enerjinin atomik birimi, bir Bohr yarıçapı tarafından ayrılmış iki birim yükün etkileşim enerjisi

$$E_h = \frac{m_e e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = 4.3597 \times 10^{-18}$$

olup, *Hartree* olarak isimlendirilir [1].

2.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Dış alanların bulunmadığı durumda, moleküler Hamiltonian ifadesi elektronları ve çekirdekleri içeren Hamiltonian işlemcilerinin toplamı şeklinde yazılabilir.

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{nuc} \quad (2.2)$$

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

$$\hat{H}_{nuc} = -\sum_{a=1}^M \frac{1}{2m_a} \nabla_a^2 + \sum_{a=1}^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (2.4)$$

Moleküler Hamiltonian ifadesi Born-Oppenheimer yaklaşımı altında elektronik Hamiltonian ifadesine indirgenbilir. Bu yaklaşıma göre;

- 1) Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesine nazaran çok büyük olduğundan çekirdekler elektronların yanında hareketsiz kabul edilebilirler. Hareketsiz parçacıkların kinetik enerjileri olmayacağından, Hamiltoniana çekirdeklerin kinetik enerjisinden gelen katkı sıfır olacaktır.
- 2) Ayrıca çekirdekler elektronlara göre durgun kabul edildiklerinden, çekirdekler arasındaki mesafe sabit olacaktır. Bu da, Hamiltoniana çekirdek-çekirdek etkileşiminden gelen katkının sabit olmasına neden olacaktır. Bunun sonucunda bu etkileşim, sistemin toplam enerjisine sabit bir katkı getirirken, çekirdekleri temsil eden dalga fonksiyonu da elektronik dalga fonksiyonuna bir çarpım şeklinde eklenecektir. Bu durumda Hamiltonian ifadesi elektronik Hamiltonian olan (2.3) denkleminde indirgenir [1].

Moleküler bir sistem hakkında bilgi edinilebilmesi için bu sistem için kurulan Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir. Ancak böyle bir sistem için Schrödinger denkleminin analitik çözümü yoktur. Analitik çözümünün yapılabilmesi için Hamiltoniandaki işlemcilerin kısımlarına ayrılması gerekmektedir. Bu durumda, sistemin dalga fonksiyonları, parçacıkların spin durumlarını da içeren bireysel dalga

fonksiyonlarının çarpımı, sistemin toplam enerjisi de her bir parçacığa ait enerji değerlerinin toplamı olacaktır. Ancak Hamiltonian ifadesindeki $1/r_{ij}$ kısımlarına ayrılmadığı için, analitik çözüm mümkün değildir. Bu nedenle yaklaşık yöntemlere başvurulur.

2.3 Merkezil Alan Yaklaşımı

Bu yaklaşıma göre, N sayıda elektrona sahip atomik bir sistemde tek bir elektron, çekirdek ve diğer (N-1) sayıda elektronlar ile Coulomb etkileşimi içindedir. Yani bu bir elektron, çekirdeklerin ve (N-1) sayıdaki elektronların oluşturduğu elektrostatik potansiyelde hareket eder. Böyle bir sisteme tedirgeme (pertürbasyon) teorisini uygulamak için (2.3) denklemi ile verilen Hamiltonian işlemcisinin tek bir atom için oluşturulmasıyla ($a = 1$) elde edilen Hamiltonian ifadesine $V(\mathbf{r}_i)$ potansiyeli ekleyip çıkarılır. Tedirgeme teorisi, bilinen bir durumdan bilinmeyen durumu elde etmeyi hedefler.

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_i) \right)}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \left(-V(\mathbf{r}_i) - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{W}} \quad (2.5)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W} \quad (2.6)$$

Burada \hat{H}_0 bağımsız elektronlar için Hamiltonian işlemcisini ve \hat{W} kalan etkileşimleri göstermektedir. Kalan etkileşimlerin dikkate alınmadığı $\hat{W} = 0$ durumunda bağımsız elektronlar modeli elde edilir ve ψ_0 , bağımsız elektronları temsil eden dalga fonksiyonu olmak üzere \hat{H}_0 için Schrödinger denklemi kurulduğunda

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \psi_0(X_1, X_2, \dots, X_N) &= \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_i) \right) \psi_0(X_1, X_2, \dots, X_N) \\ &= E_0 \psi_0(X_1, X_2, \dots, X_N) \end{aligned} \quad (2.7)$$

denklemleri elde edilir. Böyle bir sistemin toplam dalga fonksiyonu her bir elektronu temsil eden dalga fonksiyonlarının çarpımıdır. Bu, Hartree çarpımı olarak bilinmektedir.

$$\Psi_0(X_1, X_2, \dots, X_N) = U(X_1)U(X_2)U(X_3) \dots U(X_N) \quad (2.8)$$

Bu durumda Schrödinger denklemi her bir elektron için yazılabilir.

$$\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_i) \right) U(X_i) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i U(X_i) \quad (2.9)$$

$$E_0 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots + \varepsilon_N = \sum_{i=1}^N \varepsilon_N \quad (2.10)$$

Sisteme ait taban durum enerjisi ve dalga fonksiyonu elde edildikten sonra \hat{W} tedirgenmiş terim olarak alınarak, bu terimden enerjiye gelen katkı hesaplanır. Böylece sistemin toplam enerjisi elde edilmiş olur. Bu yaklaşımla N elektronlu problem tek elektronlu probleme indirgenmiş olur.

Merkezcil alan yaklaşımı ile N sayıda elektrona ait tek bir atom için enerji değeri ve dalga fonksiyonları elde edilir. Eğer sistemde birden fazla atom çekirdeği varsa bu durumda Hamiltonian ifadesi merkezcil alan yaklaşımı yardımıyla tüm çekirdeklerden gelen katkıyı da içerecek şekilde ifade edilebilir.

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(r_i) \right)}_I + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \left(-V(r_i) - \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{II} \quad (2.11)$$

Bu ifadede I ve II ile gösterilen kısımlar sırasıyla, moleküler bir sistem için \hat{H}_0 'a ve \hat{W} 'ye karşılık gelmektedir.

Merkezcil alan yaklaşımı moleküler veya atomik bir sistem için kurulan Schrödinger denkleminin yaklaşık bir çözüm getirmesine karşın, tedirgeme yönteminin uygulanması her zaman mümkün olmayabilir. Tedirgeme yönteminin bir sisteme uygulanabilmesi için;

- 1) Sistemin tam Hamiltonian'ının (2.11) denklemi gibi ifade edilebilmesi,
- 2) $\hat{H}_0 \gg \hat{W}$ olması,
- 3) \hat{H}_0 'ın analitik olarak tam çözümünün olması

gerekmektedir. Moleküler sistemler için (2.11) ifadesi oluşturulabilirken, elektronlar arası mesafe kontrol edilemediğinden, ikinci koşul her zaman sağlanmaz. Ayrıca tedirgeme yönteminde, ancak yüksek dereceden katkılar göz önüne alındığında iyi sonuçlar elde edilebilir [7]. Yüksek dereceden katkıların hesaplanması ise oldukça zordur ve uzun süreler gerekmektedir. Bu nedenle tedirgeme yöntemi moleküler hesaplamalarda tercih edilen bir yöntem değildir. Ayrıca bu yaklaşımda, dalga fonksiyonu olan Hartree çarpımı, elektronların spin durumlarını içermediğinden, elektronlar için antisimetri ilkesini karşılamamaktadır [8].

2.4 Elektronların Seçilmezliği ve Pauli'nin Dışarlama İlkesi

Tüm etkileşimleri içeren Hamiltonian işlemcisi elektronların konum ve spin koordinatlarının yer değiştirmesine göre simetriktir. N elektronlu bir sistem için dalga fonksiyonu $\psi(X_1, X_2, X_3, \dots, X_N)$ şeklindedir. Burada X elektronların koordinatlarını ve spin vektörlerini içermektedir ($X = xyz\sigma$, $\sigma = \pm 1/2$). Spin ve uzaysal koordinatlar birbirinden bağımsız olduğundan dolayı tek elektronun dalga fonksiyonu spin ve konum fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılabilir.

\hat{P}_{ij} , i. ve j. elektronun yer değiştirme işlemcisi olsun. Bu işlemcinin dalga fonksiyonuna etkisi aşağıdaki gibi olacaktır:

$$\hat{P}_{ij}\psi(\dots, X_i, X_j, \dots) = \psi(\dots, X_j, X_i, \dots) \quad (2.12)$$

Hamiltonian, koordinat değişimlerine göre sıra değiştirebilir.

$$[\hat{H}, \hat{P}_{ij}] = 0 \quad (2.13)$$

Buna göre ψ fonksiyonu, hem Hamiltonian işlemcisinin hem de yerdeğiştirme işlemcisinin bir özfonksiyonudur. Bu işlemcilerin özdeğer denklemleri aşağıdaki gibidir.

$$\hat{H}\psi(\dots, X_i, X_j, \dots) = E\psi(\dots, X_i, X_j, \dots) \quad (2.14)$$

$$\hat{P}_{ij}\psi(\dots, X_i, X_j, \dots) = \lambda\psi(\dots, X_j, X_i, \dots) \quad (2.15)$$

Burada E bir sabit olduğundan λ da bir sabittir ve yerdeğiştirme işlemcisinin özdeğeridir. λ 'nın değerini bulmak için yerdeğiştirme işlemcisi iki kez ψ özfonksiyonuna uygulandığında

$$\hat{P}_{ij} \hat{P}_{ij} \psi(\dots, X_i, X_j, \dots) = \lambda^2 \psi(\dots, X_i, X_j, \dots) \quad (2.16)$$

i . ve j . elektronlar eski konumlarına geri dönerler ve dalga fonksiyonu başlangıç dalga fonksiyonu ile aynı olur. Yapılan iki işlem birbiri ile karşılaştırıldığında, yerdeğiştirme işlemcisinin özdeğerinin $\lambda = \pm 1$ değerlerini aldığı görülür. $\lambda = 1$ durumu dalga fonksiyonunun elektronların yerdeğiştirmesi karşısında simetrik, $\lambda = -1$ ise antisimetrik olduğunu göstermektedir. Kesirli spine $(1/2, 3/2, \dots)$ sahip fermiyonlar antisimetrik dalga fonksiyonuna sahiptirler ve Fermi-Dirac istatistiğine uyarlar. Spini tamsayı olan bozonlar ise simetrik dalga fonksiyonlarına sahiptirler ve Bose-Einstein istatistiğine uyarlar.

Eğer $\psi(1, 2, \dots, N)$ fonksiyonu sisteme ait Hamiltonian işlemcisinin bir özfonksiyonu ise sistemdeki parçacıkların yerleri değiştirilerek $N!$ sayıda dalga fonksiyonu elde edilir ve bu dalga fonksiyonlarının çizgisel toplamı da Hamiltonian işlemcisinin bir özfonksiyonudur. \hat{P}_k elektronların konumlarını k kez değiştiren işlemci olmak üzere dalga fonksiyonu

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \sum_k^{N!} \varepsilon_k \hat{P}_k \psi(1, 2, \dots, N) \quad (2.17)$$

şeklinindedir. Simetrik dalga fonksiyonlarında $\varepsilon_k = +1$ 'dir. Antisimetrik dalga fonksiyonlarında ise çift yerdeğiştirmelerde $\varepsilon_k = +1$, tek yerdeğiştirmelerde $\varepsilon_k = -1$ 'dir. Bu iki tip dalga fonksiyonuna yerdeğiştirme işlemcisi uygulandığında olasılık yoğunluklarının

$$\left| \hat{P}_{ij} \psi_s(\dots, X_i, X_j, \dots) \right|^2 = \left| \pm \psi_s(\dots, X_i, X_j, \dots) \right|^2 = \left| \psi_s(\dots, X_i, X_j, \dots) \right|^2 \quad (2.18)$$

değişmediği görülmektedir. Bu özellik özdeş parçacıkların seçilmezliği olarak bilinir ve elektronlar da özdeş parçacıklar olduğundan bu özelliğe sahiptirler. Pauli ilkesi bu özelliğin özel bir durumudur.

Spini de içeren toplam dalga fonksiyonu herhangi iki elektronun yer değiştirmesine göre antisimetrik olmalıdır [9]. Dalga fonksiyonunun antisimetrikliğini sağlamak için Fock, yalnızca konumu içeren dalga fonksiyonuna (Hartree dalga fonksiyonuna) spin durumunu bir çarpan olarak eklemiştir. Buna göre sistem için dalga fonksiyonu

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) S(\sigma_1, \sigma_2, \dots)$$

şeklindedir. Bu ifade, dalga fonksiyonunun konum vektörlerine bağlı kısmının yer değiştirme işlemine göre simetrik olduğu durumda spin vektörlerine bağlı kısmın antisimetrik, konum vektörlerine bağlı kısmın antisimetrik olduğu durumda ise spin vektörlerine bağlı kısmın simetrik olması gerektiğini ifade etmektedir. Böylece dalga fonksiyonunun antisimetrikliği ve Pauli dışarlama ilkesi sağlanmış olacaktır.

Slater, antisimetrik ve Pauli dışarlama ilkesini sağlayan dalga fonksiyonunu bir determinant şeklinde ifade etmiştir. Slater determinant dalga fonksiyonu

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_1(2) & \cdots & u_1(N) \\ u_2(1) & u_2(2) & \cdots & u_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_N(1) & u_N(2) & \cdots & u_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.19)$$

şeklindedir. Slater determinantındaki u fonksiyonları bir elektron için moleküler orbitallerdir. Yani toplam elektronik dalga fonksiyonu bir elektron molekül orbitallerinin Slater determinantıdır. Ancak bu kapalı kabuklu moleküller için geçerlidir. Açık kabuklu moleküller için ise Slater determinantlarının birleşimidir. İki elektronun yer değiştirmesi determinantta iki sütunun yer değiştirmesine karşılık gelmektedir. Bunun sonucunda determinant işaret değiştirir ve bu da özdeş parçacıklar olan elektronların antisimetrik dalga fonksiyonuna sahip olma özelliğini sağlar. Ayrıca antisimetriklik ilkesinin içerdiği Pauli dışarlama ilkesini de sağlamaktadır. Pauli dışarlama ilkesine göre dört kuantum sayısı (n, l, m_l, m_s) aynı olan iki elektron, aynı enerji düzeyinde bulunamaz. Bu durum, dalga fonksiyonun sıfır olmasını gerektirir. Slater determinantında da iki satırın birbiriyle aynı olması durumunda determinantın değeri sıfır olur.

Bir elektron eğer i . orbitali işgal etmişse bu durumda elektrona ait dalga fonksiyonu

$$u_i(1) = \phi_i(1)\sigma_i(1) \quad (2.20)$$

olacaktır. Burada ϕ_i ; dalga fonksiyonunun uzaysal kısmı, σ_i ise spin fonksiyonudur. Bu ifadeye göre her bir molekül orbitaline, birinin spin durumu α diğerinin spin durumu β olmak üzere en fazla iki elektron yerleşebilir. Spin fonksiyonları buldukları uzayda ortanormaldir.

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \int \alpha^* \alpha d\omega = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad (2.21)$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \int \alpha^* \beta d\omega = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

2.5 Hartree-Fock ve Hartree-Fock-Roothaan Yöntemi

Hartree-Fock metodu değişim (varyasyon) esasına dayanır ve sistemin kararlı durum enerjilerini elde etmeyi hedefler. Değişim ilkesine göre sistemin enerjisi

$$E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi dr}{\int \Psi^* \Psi dr} \quad (2.22)$$

ifadesinden elde edilir. Burada, \hat{H} sistemin Hamiltonian işlemcisi ve Ψ keyfi seçilen bir deneme fonksiyonudur. Bu yöntemle bulunan enerji değeri sistemin gerçek durum enerjisinden büyük olmalıdır. Yani

$$E \geq E_0 \quad (2.23)$$

olmalıdır. Bu durumda sistemin minimum enerji değerlerini bulmak için

$$\delta \int \Psi^* (\hat{H} - E) \Psi dr = 0 \quad (2.24)$$

değişim denklemi çözülmelidir. HF yönteminde kapalı kabuklu bir sistem için dalga fonksiyonu (2.19) denklemi ile verilir ve moleküler bir sistem için (2.3) denklemi ile verilen Hamiltonian bir ve iki elektronlu işlemcilerin toplamı olarak yazılabilir.

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{g}_{ij} \quad (2.25)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} \quad (2.26)$$

$$\hat{g}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.27)$$

Burada \hat{h}_i bir elektron ve \hat{g}_{ij} iki elektron işlemcisidir (\hat{g}_{12}). Bu Hamiltonian işlemcisi ile Slater determinanı (2.24) değişim denkleminde kullanılıp ara işlemler yapıldığında enerji ifadesi için

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.28)$$

denklemini elde edilir. Burada

$$h_i = \left\langle \phi_i(\mathbf{r}) \left| \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} \right) \right| \phi_i(\mathbf{r}) \right\rangle \quad (2.29)$$

$$J_{ij} = \iint d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \phi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_i(\mathbf{r}_i) \phi_j(\mathbf{r}_j) \quad (2.30)$$

$$K_{ij} = \iint d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \phi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_i(\mathbf{r}_j) \phi_j(\mathbf{r}_i) \quad (2.31)$$

şeklinindedir. Burada r_{ij} ; i . ve j . elektronlar arasındaki mesafeyi temsil etmektedir. (2.29) ile verilen integral çekirdeğe ait Hamiltonian işlemcisinin beklenen değeridir. Bu işlemci, yalnızca çekirdeklerin oluşturduğu alanda bir elektronun hareketine karşılık gelen, bir-elektron Hamiltonian ifadesidir. (2.30) integral ifadesi; Coulomb integralidir ve klasik olarak, yoğunlukları $|\phi_i|^2$ ve $|\phi_j|^2$ olan, r_{ij} uzaklığındaki iki küresel yük dağılımı arasındaki elektron itme potansiyeli olarak düşünülebilir. (2.31) integrali ise değiş-tokuş integralidir ve klasik olarak bir karşılığı yoktur. Değiş-tokuş integrali spinden sorumlu integraldir. Yani spin durumları farklı olan iki elektronun yer değiştiremeyeceğini ifade eder [7].

Moleküle ait N sayıdaki elektron, $N/2$ sayıdaki molekül orbitalinde bulunmaktadır. Artık toplamın sınırları elektronların sayısı değil, molekül orbitallerin sayısı olarak değiştirilebilir. Bu (2.28) denkleminde uygulandığında

$$E = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_i + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j>i}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.32)$$

bulunur. Bu ifadede orbital sayısı yarıya indirildiğinde, elektron sayısının iki kat fazla olmasından dolayı, etkileşimlerden kaynaklı terimler de iki katına çıkmıştır. Ancak değiş-tokuş teriminin katsayısı değişmemiştir. Bunun nedeni sistemdeki elektronların yarısının α durumunda iken yarısının β durumunda olması ve yalnızca aynı spin durumlu elektronlar arasında yer değiştirmenin mümkün olup farklı spin durumlu elektronların yer değiştirmesinin mümkün olmamasıdır. Minimum enerjili uzaysal orbital $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ 'ye karşılık gelen denklem

$$\hat{F}(\mathbf{r}_i)\phi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.33)$$

şeklindedir. Burada \hat{F} , Fock işlemcisidir ve

$$\hat{F}(\mathbf{r}_i) = \hat{h}_i + \sum_{j=1}^{N/2} [2\hat{J}_j(\mathbf{r}_i) - \hat{K}_j(\mathbf{r}_i)] \quad (2.34)$$

şeklinde tanımlıdır. Burada \hat{h}_i , (2.26) denklemi ile verilen bir-elektron işlemcisidir.

Coulomb işlemcisi $\hat{J}_j(\mathbf{r}_i)$

$$\hat{J}_j(\mathbf{r}_i)\phi_i(\mathbf{r}_i) = \phi_i(\mathbf{r}_i) \int d\mathbf{r}_j \phi_j(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_j(\mathbf{r}_j) \quad (2.35)$$

ve $\hat{K}_j(\mathbf{r}_i)$, değiş tokuş işlemcisidir.

$$\hat{K}_j(\mathbf{r}_i)\phi_i(\mathbf{r}_i) = \phi_j(\mathbf{r}_i) \int d\mathbf{r}_j \phi_j(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_i(\mathbf{r}_j) \quad (2.36)$$

(2.33) eşitliği Hartree-Fock eşitliği olup, bu eşitliğin özdeğeri, Hartree-Fock orbital enerjisi olarak isimlendirilir.

(2.34) denklemi ile verilen Fock işlemcisinin hem diferansiyel hem de integral terimleri içermesinden dolayı integrodiferansiyel denklem olarak da isimlendirilir ve sistemdeki her bir elektron için böyle bir denklem yazılabilir.

HF yöntemi ile atomik hesaplamalar yapılabilmektedir. Ancak moleküler hesaplamalarda çok sayıda diferansiyel denklem ile karşılaşıldığından bu yöntem pratik bir yöntem değildir.

Roothan, HF yöntemindeki moleküler orbitalleri, LCAO şeklinde ifade etmiştir:

$$\phi_i = \sum_s c_{si} \chi_s \quad (2.37)$$

Burada ϕ_i ; i . molekül orbitali, c_{si} çizgisel toplam katsayısı ve χ_s atomik orbitaldir (baz seti). LCAO yaklaşımı HF denkleminde uygulandığında ve oluşan denklem soldan χ_r^* ile çarpılıp integrale edildiğinde

$$\sum_s c_{si} F_{rs} = \epsilon_i \sum_s c_{si} S_{rs} \quad (2.38)$$

ifadesi elde edilir [7]. Burada, Fock ve örtme matrisinin elemanları aşağıdaki gibidir.

$$F_{rs} = \int d\mathbf{r} \chi_r^*(\mathbf{r}) \hat{F}(\mathbf{r}) \chi_s(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

$$S_{rs} = \int d\mathbf{r} \chi_r^*(\mathbf{r}) \chi_s(\mathbf{r}) \quad (2.40)$$

Örtme integrali iki atomik orbitalin ne derece örtüştüğü hakkında bilgi verir ve -1 ile +1 aralığında değerler alır. Sıfırdan küçük olan durumlarda karşıt bağ oluşumunu, sıfır durumunda bağlanamama durumunu ve sıfırdan büyük olan durumlarda bağlanma durumlarını ifade eder. Özel bir durum olarak örtme integralinin değerinin bir olması tam örtüşmeyi ifade eder ve bu da ancak özdeş iki atom arasında mümkündür.

Fock matrisi, Fock işlemcisinden dolayı molekül orbitalleri içermektedir. (2.35) ve (2.36) denklemleri ile verilen integral işlemcilerinde bulunan molekül orbitallerden biri t , diğeri u üzerinden atomik orbitallerin çizgisel bileşimi olarak ifade edildiğinde ve bu ifadeler (2.34), (2.35) ve (2.36) denklemleri ile birleştirildiğinde

$$F_{rs} = h_{rs} + \sum_{t=1}^s \sum_{u=1}^s \sum_{j=1}^{N/2} c_{tj}^* c_{uj} [2(rs|tu) - (ru|ts)] \quad (2.41)$$

denklemini elde edilir. Burada $F_{rs} = F_{rs}(\mathbf{r})$ 'dir ve her bir elektronun koordinatına bağlı olarak yazılabilir. Ayrıca (2.41) denkleminde

$$h_{rs}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \chi_r^*(\mathbf{r}) \hat{h}(\mathbf{r}) \chi_s(\mathbf{r}) \quad (2.42)$$

$$(rs|tu) = \iint d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \chi_r^*(\mathbf{r}_i) \chi_s(\mathbf{r}_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_t^*(\mathbf{r}_j) \chi_u(\mathbf{r}_j) \quad (2.43)$$

$$(ru|ts) = \iint d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \chi_r^*(\mathbf{r}_i) \chi_s(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_t^*(\mathbf{r}_j) \chi_u(\mathbf{r}_i) \quad (2.44)$$

şeklindedir. (2.41), (2.43) ve (2.44) ifadelerindeki $(|)$ gösterimi integralin her iki elektronun koordinatına bağlı olduğunu göstermektedir. HF denklemlerine LCAO yaklaşımının uygulanmasıyla, (2.33) denklemindeki tüm molekül orbitalleri atomik orbitallere indirgenmiş olur. HF denklemlerine bu yaklaşımın yapılması ile elde edilen denklemler Hartree-Fock-Roothaan denklemleri adı verilir ve aşağıdaki ifade ile verilir.

$$\sum_s c_{si} \left[h_{rs} + \sum_{t=1}^s \sum_{u=1}^s \sum_{j=1}^{N/2} c_{tj}^* c_{uj} \left[2(rs|tu) - (ru|ts) \right] - \varepsilon_i S_{rs} \right] = 0 \quad (2.45)$$

$$\sum_s c_{si} \left[F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs} \right] = 0 \quad (2.46)$$

Bu denklemin çözümü için Hartree-Fock'un öz uyumlu alan (HF-SCF) yöntemi uygulanır. Bu yöntemle göre [10];

- 1) Uygun olduğu düşünülen bir baz fonksiyonu seçilir.
- 2) Seçilen baz setleri kullanılarak Fock matrisi hesaplanır.
- 3) Hesaplanan bu ifade HFR denklemlerinde yerine yazılır. Bu denklemin çözümünden ε_i enerjileri ve yeni baz setleri elde edilir.
- 4) Yeni bulunan baz setleri ve enerji özdeğerleri bir önceki değerler ile kıyaslanır. Farklı ise yeni bir baz seti seçmek üzere birinci adıma geri dönülür.
- 5) Bu işlemlere, yeni bulunan baz setleri ve enerji değerleri bir öncekiler ile aynı olana kadar devam edilir. Bu yöntem ile sistemin en kararlı enerji değerleri ile sistemi en iyi temsil eden dalga fonksiyonu elde edilmiş olur.

2.6 Baz Setleri

Atom ve molekül sistemleri için yapılan kuantum mekaniksel hesaplamaların sonuçlarının doğruluğu, seçilen baz fonksiyonları ile yakından ilişkilidir. Öyle ki HFR denklemlerinin çözümünde, HF-SCF yöntemine göre yapılan ilk işlem bu

fonksiyonların belirlenmesidir. Bu fonksiyonların ve bunlarla yapılan hesaplamaların, sistemin yapısını ve fiziksel özelliklerini en iyi şekilde temsil etmesi gerekmektedir. Ayrıca hesaplamalar için oluşturulan bilgisayar programlarının verimliliği de yine seçilen baz setlerine bağlıdır.

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda çok sayıda atomik orbitaller kullanılmaktadır. Kaynaklarda yaygın olarak Slater ve Gaussian tip orbitallerle karşılaşılmaktadır. Baz fonksiyonlarının radyal kısımları birbirinden farklı iken açılal kısımlar küresel harmoniklerdir.

Küresel harmonikler yörüngesel açılal momentum (l) ve yörüngesel manyetik kuantum (m_l) sayıları ile ilişkili olmak üzere aşağıdaki gibidirler.

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = P_l^m(\cos \theta) \Phi_m(\varphi), \quad m \geq 0 \quad (2.47)$$

Burada $P_l^m(\cos \theta)$ normalize bağı Legendre polinomlarıdır ve Rodrigue's formülü kullanılarak Legendre polinomlarından elde edilirler. Legendre polinomları için Rodrigue's formülü

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \quad (2.48)$$

ile verilmektedir. Çizelge 2.1'de ilk birkaç l değeri için Legendre polinomları verilmiştir [11].

Çizelge 2.1. Legendre Polinomları.

$P_0(x) = 1$
$P_1(x) = x$
$P_2(x) = (3x^2 - 1)/2$
$P_3(x) = (5x^3 - 3x)/2$
$P_4(x) = (35x^4 - 30x^2 + 3)/8$

m 'nin pozitif değerleri için bağı Legendre polinomları

$$P_l^m(x) = \frac{1}{2^l l!} (1 - x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2 - 1)^l \quad (2.49)$$

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

şeklinde verilmektedir. Çizelge 2.2' de bazı l ve m değerleri için bağlı Legendre polinomlarının değerleri verilmiştir [11].

Çizelge 2.2. Bağlı Legendre Polinomları.

$P_1^1(x) = (1-x^2)^{1/2}$
$P_2^1(x) = 3x(1-x^2)^{1/2}$
$P_2^2(x) = 3(1-x^2)$
$P_3^1(x) = 3(5x^2-1)(1-x^2)^{1/2}/2$
$P_3^2(x) = 15x(1-x^2)$
$P_3^3(x) = 15(1-x^2)^{3/2}$

$x = \cos \theta$ ve $l \geq 0$ olmak üzere bu polinomlar özel olarak Binom katsayıları cinsinden de ifade edilebilmektedir [12]. $45^\circ < \theta < 90^\circ$ aralığında

$$P_l^\lambda(x) = \frac{(1-x^2)^{\lambda/2}}{2^l} \left[\frac{2l+1}{2F_\lambda(l)F_\lambda(l+\lambda)} \right]^{1/2} \quad (2.50)$$

$$\sum_k (-1)^k F_k(l+\lambda) F_{l-k}(2l-2k) F_{l-\lambda-2k}(l-k) x^{l-\lambda-2k}$$

şeklinde tanımlıdır. Burada $\lambda = |m|$ ve $k=0$ 'dan $k = (1/2) \left\{ l - \lambda - (1/2) \left[1 - (-1)^{l-\lambda} \right] \right\}$ aralığında değişmekte ve $F_m(n) = n! / m!(n-m)!$ Binom katsayısını göstermektedir.

Normalize bağlı Legendre polinomları $0^\circ < \theta < 45^\circ$ aralığında ise

$$P_l^\lambda(x) = \left[\frac{2l+1}{2} \frac{F_\lambda(2l)}{F_{l+\lambda}(2l)} \right]^{1/2} \sum_{k=0}^{l-k} (-1)^{l-k} F_k(l) F_{\lambda+k}(l) \quad (2.51)$$

$$\left(\cos \frac{\theta}{2} \right)^{\lambda+2k} \left(\sin \frac{\theta}{2} \right)^{2l-\lambda-2k}$$

şeklinindedir [12]. Bağlı Legendre polinomları için özel değerler

$$P_l^\lambda(0) = \begin{cases} 0, & l - \lambda \text{ tek ise} \\ (-1)^{(l-\lambda)/2} \frac{1}{2^l} \left[\frac{2l+1}{2} F_{\frac{l-\lambda}{2}}(l-\lambda) F_{\frac{l+\lambda}{2}}(l+\lambda) \right]^{1/2}, & l - \lambda \text{ çift ise} \end{cases} \quad (2.52)$$

ve

$$P_l^\lambda(\pm 1) = (\pm 1)^l \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \delta_{\lambda 0} \quad (2.53)$$

şeklindedir. Burada δ_{nm} ; Kronecker Delta fonksiyonudur. Ayrıca normalize bağlı Legendre polinomlarının sırasıyla simetri ve normalizasyon özellikleri aşağıdaki gibidir [12].

$$P_l^\lambda(x) = (-1)^{l-\lambda} P_l^\lambda(-x) \quad (2.54)$$

$$\frac{2}{2l+1} \sum_{\lambda=0}^l \frac{2}{1+\delta_{\lambda 0}} [P_l^\lambda(x)]^2 = 1 \quad (2.55)$$

Normalize bağlı Legendre polinomlarının ve küresel harmoniklerin m 'nin sıfırdan küçük olduğu durumlardaki ifadeleri aşağıdaki gibidir [11, 13].

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x) \quad (2.56)$$

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^m [Y_l^{-m}(\theta, \varphi)]^* \quad (2.57)$$

Küresel harmoniklerin reel veya kompleks olmasını belirleyen (2.47) eşitliğindeki $\Phi_m(\varphi)$ fonksiyonudur. Kompleks küresel harmonikler için

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (2.58)$$

ve reel küresel harmonikler için

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{(1+\delta_{m,0})\pi}} \begin{cases} \cos m\varphi, & m \geq 0 \\ \sin |m|\varphi, & m < 0 \end{cases} \quad (2.59)$$

şeklindedir. Küresel harmonikler için diklik bağıntısı

$$\int_{\Omega} \left[Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \varphi) \right]^* Y_{l_2}^{m_2}(\theta, \varphi) d\Omega = \delta_{l_1, l_2} \delta_{m_1, m_2} \quad (2.60)$$

ifadesi ile verilir [13]. Burada $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ ile verilen katı açıdır.

Parite (\mathcal{P}) işlemcisinin, küresel koordinatlarda tanımlı bir $A(r, \theta, \varphi)$ noktasına etkisi $\mathcal{P}A(r, \theta, \varphi) = A(r, \pi - \theta, \varphi + \pi)$ şeklinde olduğu bilinmektedir. Küresel harmoniklere \mathcal{P} işlemi uygulandığında

$$\mathcal{P}Y_l^m(\theta, \varphi) = Y_l^m(\pi - \theta, \varphi + \pi) \quad (2.61)$$

açılarda meydana gelen değişimin, bunların bağlı olduğu fonksiyonlar üzerindeki etkisi

$$\begin{aligned} \mathcal{P}P_l^{|m|}(\cos\theta) &= P_l^{|m|}(\cos[\pi - \theta]) \\ &= P_l^{|m|}(-\cos\theta) = (-1)^{l-|m|} P_l^{|m|}(\cos\theta) \end{aligned} \quad (2.62)$$

$$\mathcal{P}\Phi_m(\varphi) = \Phi_m(\varphi + \pi) = (-1)^m \Phi_m(\varphi) \quad (2.63)$$

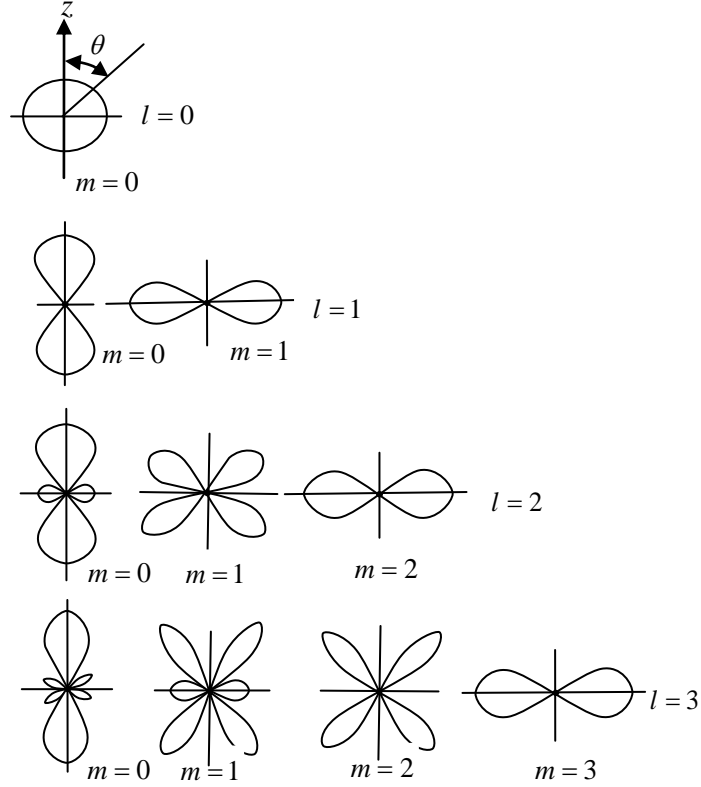
şeklinde elde edilir [13]. (2.63) ve (2.62) eşitlikleri (2.61) eşitliğinde yerine yazıldığında ise

$$\mathcal{P}Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.64)$$

parite işlemcisinin küresel harmoniklerde meydana getirdiği değişim elde edilir [11]. Buradan küresel harmoniklerin, parite işlemcisinin $(-1)^l$ özdeğerli özfonksiyonu olduğu sonucu çıkarılabilir. Bazı l ve m değerleri için küresel harmoniklerin değerleri Çizelge 2.3'te, grafiksel gösterimleri ise Şekil 2.1'de verilmiştir [13]. Atomik orbitallerin üç-boyutlu uzaydaki görünümünü elde etmek için Şekil 2.1'deki grafikler z-ekseni etrafında döndürülmelidir.

Çizelge 2.3. Küresel harmoniklerin belirli l ve m kuantum sayılarındaki ifadeleri.

Spektroskopik gösterim	$Y_l^m(\theta, \varphi)$
s	$Y_0^0(\theta, \varphi) = (4\pi)^{-1/2}$
p	$Y_1^0(\theta, \varphi) = (3/4\pi)^{1/2} \cos \theta$
	$Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp (3/8\pi)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
d	$Y_2^0(\theta, \varphi) = (5/16\pi)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	$Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp (15/8\pi)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$
	$Y_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) = (15/32\pi)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$
f	$Y_3^0(\theta, \varphi) = (7/16\pi)^{1/2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
	$Y_3^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp (21/64\pi)^{1/2} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\varphi}$
	$Y_3^{\pm 2}(\theta, \varphi) = (105/32\pi)^{1/2} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\varphi}$
	$Y_3^{\pm 3}(\theta, \varphi) = \mp (35/64\pi)^{1/2} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\varphi}$



Şekil 2.1. $|Y_l^m(\theta, \varphi)|^2$ olasılık dağılımlarının kutupsal gösterimleri.

Moleküler integral hesaplamalarında karşılaşılan düzenli ve düzensiz katı harmonikler ise sırasıyla aşağıdaki ifadelerle verilir [4].

$$S_l^m(\mathbf{r}) = r^l Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.65)$$

$$\mathfrak{S}_l^m(\mathbf{r}) = r^{-l-1} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.66)$$

Moleküler integral hesaplamalarında üç küresel harmoniğin çarpımının tüm katı açısı (Ω) üzerinden integrali ile karşılaşılır. Bu integralin bağlı Legendre polinomları ile ilgili kısmı Gaunt katsayısı olarak tanımlanır ve genel olarak bu katsayılar

$$\begin{aligned} C^{L|M|} &= \int_0^\pi P_{l_1}^{m_1}(\cos\theta) P_{l_2}^{m_2}(\cos\theta) P_L^M(\cos\theta) \sin\theta d\theta \\ &= \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | LM \rangle \end{aligned} \quad (2.67)$$

$$= \begin{cases} C^L(l_1 m_1, l_2 m_2), & |M| = |m_1 - m_2| \text{ ise} \\ C^L(l_1 m_1, l_2 - m_2), & |M| = |m_1 + m_2| \text{ ise} \end{cases}$$

şeklinde verilir [14]. Burada $M = m_1 - m_2$ için Gaunt katsayısı C^L , Binom katsayıları cinsinden

$$\begin{aligned} C^L(l_1 m_1, l_2 m_2) &= (-1)^{g-(l_1-m_1)+(|m_1+m_2|+|M|)/2} \frac{F_{g-l_1}(2g-l_1-l_2)F_L(g)}{(2g+1)F_{2L}(2g)} \\ &\left[\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)F_{l_1+m_1}(l_1+l_2+M)}{F_{l_1-m_1}(l_1+l_2-M)F_{l_1+l_2-M}(l_1+l_2+2L+M)} \right]^{1/2} \\ &\left[\frac{F_{l_1+l_2+M}(2L+l_1+l_2+M)}{F_{L-M}(2L)F_{L+M}(2L+2M)} \right]^{1/2} \\ &\sum_t (-1)^t \frac{F_t(l_1+m_1+t)F_{l_1-m_1-t}(l_1+l_2-L)}{F_{l_1+m_1}(l_1+l_2+M)} \end{aligned} \quad (2.68)$$

$$F_{l_1+l_2-L}(l_1+l_2+M)F_{L-M-t}(l_2-m_2+L-M-t)$$

ile verilir. Burada; $g=(l_1+l_2+L)/2$ ve toplam değişkenin değişim aralığı $\max(0,L-m_1-l_2)\leq t\leq\min(l_1-|m_1|,L-M,L-m_1+l_2)$ şeklinde tanımlanmaktadır [15]. Gaunt katsayıları için bazı değerler, Mathematica 7 [16] programlama dilinde hazırlanan, Ek A ile verilen program yardımıyla hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler Çizelge 2.4'te verilmiş olup Kaynak [17] ile uyumludur.

Çizelge 2.4. Gaunt katsayıları.

L	Kuantum sayıları				Gaunt katsayıları
	l_1	m_1	l_2	m_2	
35	20	-3	15	2	0.22831996049136240648383191053241483
31	20	-3	15	2	0.093333275484180648727646307949475614
15	20	-3	17	-5	0.071892812332879002898175421943507811
15	20	-3	9	-5	0.011717778700858182295250895784161300
60	25	12	35	-17	0.24163144553313471365499107762123424
48	25	12	35	-17	0.060943321567428860493598105744320751
38	25	12	35	-17	-0.022935301595927260757197374746587044
75	40	-2	37	1	0.11247579572575226261135887302162426
59	40	-2	37	1	0.041881419529763815637269171735373390
37	40	-2	21	-3	0.036291809901020190221116604722642444
37	40	-2	5	-3	0.13869303747693775517032995926234187
118	60	3	58	2	0.20340851843561319201456541834314623
58	60	3	58	1	0.019720171333763386799276246423751262
60	38	1	58	-2	0.043002575255522843899509185188979779
60	2	1	58	-2	0.20107662497245360032548290534793981
155	80	1	77	-3	0.10620517180910204513602583910875700
131	80	1	77	-3	0.013490722345861117500725539099198978
83	80	1	77	-3	-0.017985243959806236801785586357497852
5	80	1	77	-3	0.13523172983645216090536728445612322

Atomik ve moleküler sistemlerde Gaunt katsayıları iki küresel harmoniğin çarpımını doğrusallaştırmakta kolaylık sağlar. Genel olarak bu ifade aşağıdaki gibidir.

$$\left[Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \varphi) \right]^* Y_{l_2}^{m_2}(\theta, \varphi) = \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)}\langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m_1 - m_2 \rangle Y_l^{m_1 - m_2}(\theta, \varphi) \quad (2.69)$$

Bu ifadedeki toplam sembolünün üzerinde yer alan (2); l 'nin ikişer arttığını ifade etmektedir. Toplamın üst ve alt sınırı aşağıdaki gibi değişmektedir [18].

$$l_{max} = l_1 + l_2$$

$$l_{min} = \begin{cases} \max(|l_1 - l_2|, |m_2 - m_1|), & l_{max} + \max(|l_1 - l_2|, |m_1 - m_2|) \text{ çift ise} \\ \max(|l_1 - l_2|, |m_2 - m_1|) + 1, & l_{max} + \max(|l_1 - l_2|, |m_1 - m_2|) \text{ tek ise} \end{cases}$$

Üç küresel harmoniğin çarpımının integralinde

$$A_{m_1 m_2}^m = \int_0^{2\pi} \Phi_{m_1}(\varphi) \Phi_{m_2}(\varphi) \Phi_m(\varphi) d\varphi \quad (2.70)$$

şeklinde azimutal açı φ 'ye bağlı üç fonksiyonu içeren bir integralle de karşılaşılır.

Bu integralin açık ifadesi reel küresel harmonikler için

$$A_{m_1 m_2}^m = \frac{1}{\pi^{3/2} \sqrt{(1 + \delta_{m,0})(1 + \delta_{m_1,0})(1 + \delta_{m_2,0})}} \quad (2.71)$$

$$\int_0^{2\pi} \begin{Bmatrix} \cos m\varphi \\ \sin |m|\varphi \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \cos m_1\varphi \\ \sin |m_1|\varphi \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \cos m_2\varphi \\ \sin |m_2|\varphi \end{Bmatrix} d\varphi$$

şeklinde. Bu ifadede yer alan integrallerin olası değerleri aşağıda verilen integral temsilleri ile elde edilebilmektedir [11]:

$$\int_0^{2\pi} \sin mx \sin nx dx = \begin{cases} \pi \delta_{m,n}, & m \neq 0 \\ 0, & m = 0 \end{cases}$$

$$\int_0^{2\pi} \cos mx \sin nx dx = \begin{cases} \pi \delta_{m,n}, & m \neq 0 \\ 2\pi, & m = n = 0 \end{cases} \quad (2.72)$$

$$\int_0^{2\pi} \sin mx \cos nx dx = 0$$

Bu durum da göz önüne alındığında iki küresel harmoniğin doğrusallaştırılması ile ilgili (2.69) ifadesi

$$\left[Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \varphi) \right]^* Y_{l_2}^{m_2}(\theta, \varphi) = \sum_{l=l_{min}}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle A_{m_1 m_2}^m Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.73)$$

şeklinde olur. Üç küresel harmoniğin tüm katı açı üzerinden integrali ise

$$\int_{\Omega} \left[Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \varphi) \right]^* Y_{l_2}^{m_2}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta, \varphi) d\Omega = \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle A_{m_1 m_2}^m \quad (2.74)$$

şeklindedir.

Kaynaklarda Gaunt ve Clebsch-Gordan katsayıları faktöriyel fonksiyonları cinsinden ifade edilmiştir fakat bu katsayıların faktöriyel fonksiyonları yardımıyla hesaplanması, küçük kuantum sayılarında problem yaratmazken büyük kuantum sayılarında birçok güçlüğü neden olmuştur [19]. Guseinov bu katsayıları binom katsayıları cinsinden ifade ederek bu konudaki mevcut problemi ortadan kaldırmıştır. Buna göre Clebsch-Gordan katsayıları

$$C_{m_1 m_2 M}^{l_1 l_2 L} = \delta_{M, m_1 + m_2} (-1)^{\frac{1}{2}(m_1 + |m_1| + m_2 + |m_2| + M + |M|)} \left[\frac{(2L+1)^2 F_{l_1 + l_2 - L}(l_1 + l_2 + L + 1)}{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1) F_{l_1 - l_2 + L}(l_1 + l_2 + L + 1)} \right]^{1/2} \quad (2.75)$$

$$\left[\frac{F_{L+M}(2L)}{F_{l_2 - l_1 + L}(l_1 + l_2 + L + 1) F_{l_1 + m_1}(2l_1) F_{l_2 + m_2}(2l_2)} \right]^{1/2}$$

$$\sum_t (-1)^t F_t(l_1 + l_2 - L) F_{l_1 - m_1 - t}(L - M) F_{l_2 - m_2 - t}(L + M)$$

ifadesi ile verilir [15, 16]. Burada toplam değişkeninin değişim aralığı, $\max[0, l_1 - m_1 - (L - M), l_2 + m_2 - (L + M)] \leq t \leq \min(l_1 - m_1, l_2 + m_2, l_1 + l_2 - L)$ ile verilmektedir.

Gaunt katsayıları iki Clebsch-Gordan katsayısının çarpımı olarak yazılabilir [20].

$$C^{LM}(l_1 m_1, l_2 m_2) = \frac{1}{2L+1} \sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)} C_{m_1 - m_2 M}^{l_1 l_2 L} C_{000}^{l_1 l_2 L} \quad (2.76)$$

Ayrıca Gaunt katsayıları aşağıdaki simetri özelliklerini sağlar [21].

$$C^{LM}(l_1 m_1, l_2 m_2) = C^{LM}(l_2 m_2, l_1 m_1) \quad (2.77)$$

$$= C^{L-M} (l_1 - m_1, l_2 - m_2)$$

$$C^{LM} (l_1 - m_1, l_2 - m_2) = C^{L-M} (l_1 m_1, l_2 - m_2)$$

2.6.1 Gaussian tip orbitaller

Küresel koordinatlarda (n, l, m) kuantum durumunda bulunan Gaussian tip orbital (GTO)'ler aşağıdaki gibidir.

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = N e^{-\zeta r^2} r^{n-1} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.78)$$

Burada N , normalizasyon katsayısı ve ζ , orbitalin perdeleme sabitidir (orbital üssü). Bu tip orbitaller Gaussian iki fonksiyonun çarpımının yine bir Gaussian olması veya hesabı yapılacak integrallerin Laplace dönüşümü ile Gaussiana dönüştürülebilmesi gibi nedenlerle, matematiksel olarak, hesaplamalarda kolaylık sağlarlar. Ancak çekirdeğe çok yakın ve uzak olunan durumlarda GTO'lar sistemi doğru bir şekilde temsil edememektedirler [22].

2.6.2 Slater tip orbitaller

STO'lar, hidrojen ve hidrojenik iyonlar için Schrödinger denleminin çözümünden elde edilen dalga fonksiyonlarından ve deneysel sonuçlardan yola çıkılarak öne sürülmüştür. Bu tip orbitaller çekirdeğe yakın ve uzak olunan durumlarda deneysel sonuçlara uygun davranışlar sergilemektedirler [23]. Baz fonksiyonu olarak kullanılan üstel fonksiyonlar arasında en basit analitik yapıya sahip olan STO'lar, bu özelliği nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. STO'ların analitik basitliğinin yanı sıra, diğer üstel olarak azalan fonksiyonlar, bu fonksiyonlar cinsinden ifade edilebilmektedir. STO'lar ile yapılan hesaplamalarda çözümü zor olan integrallerle karşılaşmaktadır. Ancak son zamanlarda karşılaşılan güçlüklerin büyük bir kısmı ortadan kaldırıldığı için STO'lara artan bir ilgi vardır [24].

Küresel koordinatlarda Slater tip orbitaller

$$\chi_{n,l}^m(\zeta, r) = N_n(\alpha) r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.79)$$

şeklinde. Burada $N_n(\alpha) = (2\alpha)^{n+1/2} / \sqrt{(2n)!}$ normalizasyon katsayısıdır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Moleküler İntegraller

Moleküler orbital teoride, HFR yaklaşımı altında, LCAO'nun uygulanması sonucunda bazı integrallerle karşılaşmaktadır. Bu integraller önce bir- ve iki-elektronlu integraller olarak, daha sonra elektronların bulunduğu atom orbitallerinin yerleştiği çekirdek merkezine göre sınıflandırılabilir. Moleküllerin elektronik yapı hesaplamalarında örtme, kinetik enerji, nükleer etkileşim, elektron itme, hibrit, elektrik ve manyetik çift kutup moment integralleri gibi çeşitli moleküler integraller vardır.

Bir elektronlu integraller genel olarak;

$$\int \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}_A) \mathcal{O} \chi_{\nu}(\mathbf{r}_B) d\mathbf{r} \quad (3.1)$$

ifadesi ile verilir. Burada χ_{μ} ve χ_{ν} sırasıyla μ ve ν kuantum durumlarındaki atomik orbitallerdir ve \mathcal{O} bir işlemciyi temsil etmektedir. (3.1) ifadesi $O=1$ durumunda iki-merkezli örtme integraline dönüşmektedir ve

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}_A) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_B) d\mathbf{r} \quad (3.2)$$

ile ifade edilir. $A=B$ durumunda (3.2) denklemi tek-merkezli integrale indirgenmektedir.

$\mathcal{O} = -\nabla^2/2$ için (3.1) denklemi kinetik enerji integralidir ve

$$T_{\mu\nu} = -\frac{1}{2} \int \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}_A) \nabla^2 \chi_{\nu}(\mathbf{r}_B) d\mathbf{r} \quad (3.3)$$

denklemi ile verilir. Bu integral elektronun çekirdek etrafındaki hareketinden kaynaklanan integraldir. Örtme integraline benzer şekilde $A=B$ durumunda tek-merkezli integrale dönüşür. Çekirdek ile elektron arasındaki Coulomb etkileşiminden kaynaklanan nükleer çekim integrali ise

$$A_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}_A) \frac{1}{|\mathbf{r}_C|} \chi_{\nu}(\mathbf{r}_B) d\mathbf{r} \quad (3.4)$$

denklemleri ile verilir.

İki-elektronlu integraller Hamiltonian ifadesindeki $1/r_{12}$ teriminden kaynaklanmaktadır. Bu integraller yük yoğunluğu olarak isimlendirilen $\chi_{\mu}^*(\mathbf{r}_A) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_B)$ ve $\chi_p^*(\mathbf{r}_C) \chi_q(\mathbf{r}_D)$ atomik orbital çarpımlarına göre isimlendirilmektedir. En genel ifadeyle iki elektronlu integraller

$$\iint \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}_A) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_B) \frac{1}{r_{12}} \chi_p^*(\mathbf{r}_C) \chi_q(\mathbf{r}_D) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.5)$$

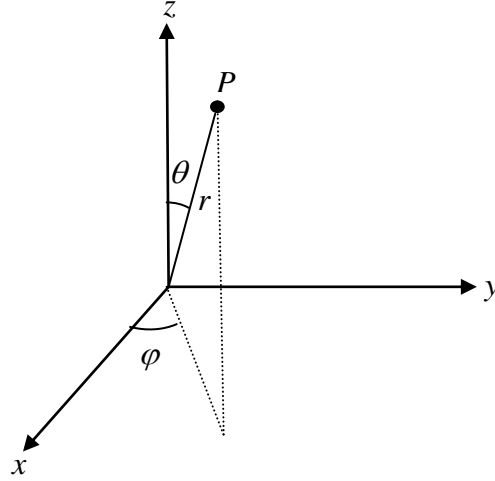
ifadesi ile verilir. Coulomb integrali, yük yoğunluklarının tek- veya iki-merkezli olduğu itme integralidir. (3.5) ifadesi $A = B \neq C = D$ durumunda iki-merkezli ve $A = B = C = D$ durumunda tek-merkezli Coulomb integralini vermektedir. Ayrıca $A = C \neq B = D$ durumunda iki-merkezli, $A \neq B = C \neq D$ durumunda üç-merkezli ve $A \neq B \neq C \neq D$ durumunda ise dört-merkezli değiş-tokuş integralini vermektedir. Hibrit integrali ise $A = B = C \neq D$ durumudur. Atomik baz fonksiyonları rakamlarla temsil edilmek üzere, Çizelge 3.1’de bu integraller ile ilgili örnekler verilmiştir.

Çizelge 3.1. İki-elektron integralleri.

μ	ν	λ	σ	$(\mu\nu \lambda\sigma)$
1	1	1	1	(11 11)
2	1	2	1	(21 21)
2	2	1	1	(22 11)
6	3	2	1	(63 21)
6	4	4	1	(64 41)
6	6	6	3	(66 63)

Çizelge 3.1’ de $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ iki-elektron integrallerini temsil etmektedir. Burada (11|11) bir-merkezli ve (22|11) iki-merkezli Coulomb integrali, (21|21) iki-merkezli, (64|41) üç-merkezli ve (63|21) dört-merkezli değiş-tokuş integrali ve (66|63) ise hibrit integralidir.

Moleküler hesaplamalarda karşılaşılan integrallerin çözümünde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler ise kullanılan koordinat sistemiyle yakından ilişkilidir. Kartezyen kordinat sisteminde tanımlı bir $P(x,y,z)$ noktası küresel koordinatlarda $P(r,\theta,\varphi)$ noktasına karşılık gelmektedir.



Şekil 3.1. Küresel koordinat sistemi.

Kartezyen koordinat sistemindeki x , y ve z eksenlerinin küresel koordinatlardaki karşılıkları Şekil 3.1 yardımıyla aşağıdaki gibi ifade edilir.

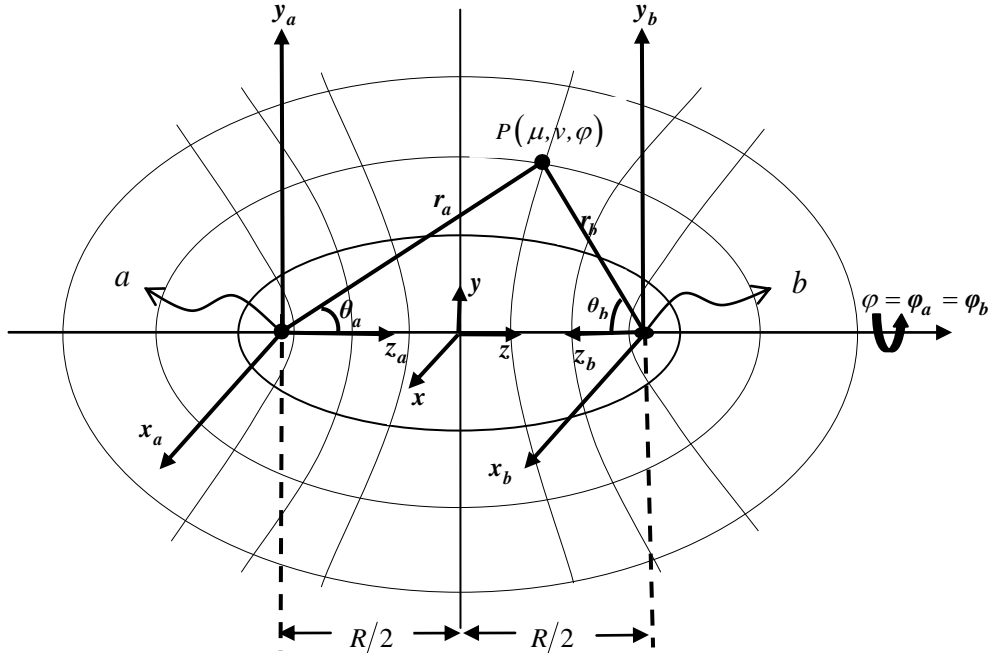
$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

Kartezyen koordinatlardaki hacim elemanı $d\mathbf{r} = dx dy dz$ ise küresel koordinatlarda $d\mathbf{r} = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr$ ve değişkenlerin aralıkları tüm uzay tarandığında $0 \leq r \leq \infty$, $0 \leq \theta \leq \pi$ ve $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ 'dir.

Eliptik koordinatlarda ise bir nokta μ , ν ve φ değişkenleri ile tanımlıdır. Bu değişkenler ise küresel koordinatlarda Şekil 3.2 yardımıyla $\mu = \frac{r_a + r_b}{R}$, $\nu = \frac{r_a - r_b}{R}$ ve $\varphi = \varphi_a = \varphi_b$ şeklinde tanımlanır.



Şekil 3.2. Eliptik koordinat sistemi.

Küresel koordinatlarda tanımlı bir noktanın eliptik koordinat değişkenleri cinsinden ifadeleri aşağıdaki gibidir.

$$\begin{aligned}
 r_a &= \frac{R(\mu + \nu)}{2} & r_b &= \frac{R(\mu - \nu)}{2} \\
 \cos \theta_a &= \frac{1 + \mu\nu}{\mu + \nu} & \cos \theta_b &= \frac{1 - \mu\nu}{\mu - \nu} \\
 \sin \theta_a &= \frac{\left[(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2) \right]^{1/2}}{\mu + \nu} & \sin \theta_b &= \frac{\left[(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2) \right]^{1/2}}{\mu - \nu}
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

3.2 Örtme İntegrali

3.2.1 Tek-merkezli örtme integrali

(3.2) ile verilen örtme integralinde $r_A = r_B = r$ alındığında ve (2.79) ile verilen, küresel koordinatlarda tanımlı farklı perdeleme sabitli STO'lar kullanıldığında farklı perdeleme sabitli tek-merkezli örtme integralinin genel ifadesi

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; 0) = \int \chi_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}) \chi_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{3.7}$$

şeklinde olur. Burada (2.60) ile verilen küresel harmoniklerin diklik özelliğinin kullanılmasıyla ve karşılıklı integralin çözümlenmesiyle farklı perdeleme sabitli tek-merkezli örtme integrali

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; 0) = \delta_{l_1, l_2} \delta_{m_1, m_2} 2^{n_1 + n_2 + 1} \frac{(n_1 + n_2)! \alpha^{n_1 + 1/2} \beta^{n_2 + 1/2}}{\sqrt{(2n_1)! (2n_2)!} (\alpha + \beta)^{n_1 + n_2 + 1}} \quad (3.8)$$

şeklinde elde edilir. Bu ifadede $\alpha = \beta$ alınarak aynı perdeleme sabitli tek-merkezli örtme integrali ise aşağıdaki gibi elde edilir.

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \alpha; 0) = \delta_{l_1, l_2} \delta_{m_1, m_2} \frac{(n_1 + n_2)!}{\sqrt{(2n_1)! (2n_2)!}} \quad (3.9)$$

3.2.2 İki-merkezli örtme integrali

(3.2) ifadesi ile tanımlanan örtme integrali, (2.79) ile verilen, küresel koordinatlarda tanımlı, aralarında R mesafesi bulunan iki atom çekirdeğinde yerleşmiş, farklı perdeleme sabitli STO'lar için oluşturulduğunda

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = N_{n_1} N_{n_2} \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} e^{-\alpha r_1 - \beta r_2} r_1^{n_1 - 1} r_2^{n_2 - 1} r^2 \quad (3.10)$$

$$Y_{l_1}^{m_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l_2}^{m_2}(\theta_2, \varphi_2) \sin \theta d\theta d\varphi dr$$

ifadesi elde edilir. Küresel koordinatlarda STO'lar kullanılarak yapılan hesaplamalarda karşılaşılan bu tip integraller bu haliyle çözümlenemezler. Bu nedenle bazı yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan biri taşıma formülleridir. Özel bir koordinat sisteminde (prolate spheroidal), $\chi_{n_1 l_1}^{m_1}(r_1, \theta_1, \varphi)$ ve $\chi_{n_2 l_2}^{m_2}(r_2, \theta_2, \varphi)$ sırasıyla a ve b çekirdeklerinde yerleşmiş STO'lar olmak üzere, taşıma formülleri kullanılarak STO'lar $\chi_{n_1 l_1}^{m_1}(r, \theta, \varphi)$ ve $\chi_{n_2 l_2}^{m_2}(r, \theta, \varphi)$ şeklinde ifade edilebilir. Böyle bir dönüşüm yapılarak (3.10) ile verilen integral çözümlendiğinde yardımcı fonksiyonlar ile ilişkili bir sonuç elde edilmektedir [25]. Bu tip integrallerin çözümünde kullanılan bir diğer yöntem eliptik koordinat sisteminin kullanılmasıdır. STO'lar için (3.6) ifadeleri ile verilen dönüşümler yapılarak örtme integralinin analitik ifadesi yardımcı fonksiyonlar cinsinden elde edilebilmektedir [1]. Bir başka yöntem ise Fourier dönüşüm yöntemidir. Küresel koordinatlarda STO'lar kullanılarak yapılan

hesaplamalarda bu yöntem kullanılarak örtme integrali [5, 26]'nin ve diğer çok katlı integrallerin analitik ifadeleri elde edilebilmektedir.

3.2.2.1 Eliptik koordinatlarda iki-merkezli örtme integrali

Küresel koordinatlarda tanımlı, (3.10) eşitliği ile verilen örtme integralinin eliptik koordinatlarda oluşturulabilmesi için, öncelikle bu integralin içerdiği baz fonksiyonlarının ve hacim elemanının bu koordinatlarda yazılması gerekmektedir. Baz fonksiyonlarının radyal kısımları için Şekil 3.2 göz önüne alınarak, küresel koordinatlarda tanımlı (2.79) denklemi ile verilen STO ifadesinde (3.6) denklemleri ile verilen r_A (r_1) ve r_B (r_2) tanımlamaları yapılır. STO'ların radyal kısımları $R_{n,l}(\zeta, r)$ olmak üzere eliptik koordinatlarda r_A ve r_B ile ilişkili STO'ların radyal kısımları

$$R_{n_a, l_a}(\zeta_a, r_A) = \frac{(2\zeta_a)^{n_a+1/2}}{[(2n_a)!]^{1/2}} \left[\frac{R(\mu+\nu)}{2} \right]^{n_a-1} e^{-\zeta_a R(\mu+\nu)/2} \quad (3.11)$$

$$R_{n_b, l_b}(\zeta_b, r_B) = \frac{(2\zeta_b)^{n_b+1/2}}{[(2n_b)!]^{1/2}} \left[\frac{R(\mu-\nu)}{2} \right]^{n_b-1} e^{-\zeta_b R(\mu-\nu)/2}$$

şeklinde olmaktadır. Açısal kısmı eliptik koordinatlarda ifade etmeden önce bağlı Legendre polinomu için yeni bir tanımlama yapılır [27]:

$$P_l^m(\cos \theta) = \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!} \right]^{1/2} \sin^m \theta \sum_{u=0}^{l-m} C_{lmu} \cos^u \theta \quad (3.12)$$

Burada

$$C_{lmu} = \frac{(-1)^{(l-m-u)/2} \left[1 + (-1)^{(l-m-u)} \right] (l+m+u)!}{2^{l+1} ([l-m-u]/2)! ([l+m+u]/2)!} \quad (3.13)$$

şeklinindedir. Bölüm 3.1'de verildiği gibi, eliptik koordinatlarda φ ile ilgili kısım değişmemektedir ve reel küresel harmonikler için (2.59) ifadesi ile tanımlanmıştır. Örtme integrali için gerekli olan ve (3.12) denklemi ile verilen bağlı Legendre polinomlarının çarpımı aşağıdaki gibidir.

$$\begin{aligned}
T(\mu, \nu) &= P_a^m(\cos \theta_A) P_b^m(\cos \theta_B) \\
&= D(l_a, l_b, m) \sum_u^{l_a-m} \sum_v^{l_b-m} C_{l_a, mu} C_{l_b, mv} (\mu^2 - 1)^m \\
&\quad (1 - \nu^2)^m (1 + \mu\nu)^u (1 - \mu\nu)^v (\mu + \nu)^{-m-u} (\mu - \nu)^{-m-v}
\end{aligned} \tag{3.14}$$

Burada

$$D(l_a, l_b, m) = \left[\frac{(2l_a + 1)(2l_b + 1)(l_a - m)!(l_b - m)!}{4(l_a + m)!(l_b + m)!} \right]^{1/2} \tag{3.15}$$

şeklinde tanımlıdır [1]. (3.10) denklemi ile verilen örtme integrali, eliptik koordinatlarda $\alpha = \zeta_a R$ ve $\beta = \zeta_b R$ olmak üzere, (3.11), (3.14) ifadeleri ile Bölüm 3.1’de tanımlanan eliptik koordinatlar için hacim elemanı tanımının kullanılmasıyla

$$S_{n_a, l_a, m}^{n_b, l_b, m}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = \frac{(2\zeta_a)^{n_a+1/2} (2\zeta_b)^{n_b+1/2}}{[(2n_a)!(2n_b)!]^{1/2}} \left(\frac{R}{2}\right)^{n_a+n_b+1} \int_0^{2\pi} |\Phi_m(\varphi)|^2 d\varphi \tag{3.16}$$

$$\int_{-1}^1 \int_{-1}^1 e^{-[(\alpha+\beta)\mu+(\alpha-\beta)\nu]/2} (\mu + \nu)^{n_a-1} (\mu - \nu)^{n_b-1} T(\mu, \nu) (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu$$

şeklinde elde edilir. Bu ifadede φ ’ye bağlı integral aşağıdaki gibidir.

$$\int_0^{2\pi} |\Phi_m(\varphi)|^2 d\varphi = \frac{1}{\pi(1 + \delta_{m0})} \tag{3.17}$$

(3.16) ifadesindeki μ ve ν ’ye bağlı integraller için

$$\begin{aligned}
&\int_{-1}^1 \int_{-1}^1 e^{-[(\alpha+\beta)\mu+(\alpha-\beta)\nu]/2} (\mu + \nu)^{n_a-1} (\mu - \nu)^{n_b-1} T(\mu, \nu) (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu \\
&= D(l_a, l_b, m) \sum_{u=0}^{l_a-m} \sum_{t=0}^{l_b-m} C_{l_a, mu} C_{l_b, mt} I(\mu, \nu)
\end{aligned} \tag{3.18}$$

şeklinde bir tanımlama yapılabilir. Burada

$$I(\mu, \nu) = \int_{-1}^{\infty} \int_{-1}^1 e^{-[(\alpha+\beta)\mu+(\alpha-\beta)\nu]/2} (\mu+\nu)^{n_a-m-u} (\mu-\nu)^{n_b-m-t} \quad (3.19)$$

$$(1+\mu\nu)^u (1-\mu\nu)^t (\mu^2-1)^m (1-\nu^2)^2 d\mu d\nu$$

şeklindedir. Bu integraldeki ilgili ifadelerin her biri için

$$(a+b)^n = \sum_{k=0}^n F_k(n) a^{n-k} b^k \quad (3.20)$$

şeklinde tanımlı binom açılımı yapılır [11]. (3.19) ifadesindeki terimler için sırasıyla p, p', q, q', r ve r' üzerinden açılımlar yapıp katsayılar düzenlendiğinde

$$I(\mu, \nu) = \sum_i \sum_j Y_{ij} \int_{-1}^{\infty} \int_{-1}^1 e^{-[(\alpha+\beta)\mu+(\alpha-\beta)\nu]/2} \mu^i \nu^j d\mu d\nu \quad (3.21)$$

ifadesi elde edilir. Burada i ve j 'nin alt sınırları sıfır, üst sınırları sırasıyla $n_a + n_b - u - t - p - p' + r + r' - 2q$ ve $p + p' + r + r' + 2q'$ 'dur. Ayrıca burada

$$Y_{ij} = \sum_{p=0}^{n_a-m-u} \sum_{p'=0}^{n_b-m-t} \sum_{q=0}^m \sum_{q'=0}^m \sum_{r=0}^u \sum_{r'=0}^t (-1)^{p'+q+q'+t} F_p(n_a-m-u) \quad (3.22)$$

$$F_{p'}(n_b-m-t) F_q(m) F_{q'}(m) F_r(u) F_{r'}(t)$$

şeklindedir. (3.21) ifadesindeki integraller için

$$A_k(\rho) = \int_1^{\infty} x^k e^{-\rho x} dx = e^{-\rho} \sum_{s=1}^{k+1} \frac{k!}{\rho^s (k-s+1)!}$$

$$B_k(\rho) = \int_{-1}^1 x^k e^{-\rho x} dx \quad (3.23)$$

$$= -e^{-\rho} \sum_{s=1}^{k+1} \frac{k!}{\rho^s (k-s+1)!} - e^{\rho} \sum_{s=1}^{k+1} \frac{(-1)^{k-s} k!}{\rho^s (k-s+1)!}$$

şeklinde yardımcı fonksiyonlar tanımlıdır [1, 28]. $B_k(\rho)$ 'nun, $\rho=0$ için

$$B_k(0) = \begin{cases} 2/(k+1), & k \text{ çift ise} \\ 0, & k \text{ tek ise} \end{cases} \quad (3.24)$$

şeklinde özel değerleri tanımlıdır [1]. (3.23) tanımları (3.21)'de kullanıldığında

$$I(\mu, \nu) = \sum_i \sum_j Y_{ij} A_i \left(\frac{\alpha + \beta}{2} \right) B_j \left(\frac{\alpha - \beta}{2} \right) \quad (3.25)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadenin (3.18)'de yerine yazılmasıyla elde edilen ifade ile (3.17) ifadesi (3.16)'ya uygulandığında ve katsayılar düzenlendiğinde farklı perdeleme sabitli iki-merkezli örtme integrali aşağıdaki gibi elde edilir [1].

$$S_{n_a l_a m}^{n_b l_b m}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = \frac{R^{n_a + n_b + 1} (\zeta_a)^{n_a + 1/2} (\zeta_b)^{n_b + 1/2}}{\pi (1 + \delta_{m0}) [(2n_a)! (2n_b)!]^{1/2}} D(l_a, l_b, m) \quad (3.26)$$

$$\sum_{ij} Y_{ij} A_i \left(\frac{\alpha + \beta}{2} \right) B_j \left(\frac{\alpha - \beta}{2} \right)$$

3.2.2.2 Fourier dönüşüm yöntemi ile iki-merkezli örtme integrali

Küresel koordinatlarda STO'lar kullanılarak yapılan moleküler hesaplamalarda çok katlı integrallerle karşılaşmaktadır. Bu integrallerin çözümünde kullanılan yöntemlerden biri olan Fourier dönüşüm yöntemi, $2n$ katlı integralin n katlı olarak yazılabilmesine imkan sağlaması açısından oldukça avantajlı bir yöntemdir.

Konum uzayında tanımlı $f(\mathbf{r})$ ve bu fonksiyonun Fourier dönüşümü olan momentum uzayında tanımlı $\bar{f}(\mathbf{p})$ fonksiyonları arasındaki ilişki

$$\bar{f}(\mathbf{p}) = (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.27)$$

$$f(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} \int e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}} \bar{f}(\mathbf{p}) d\mathbf{p} \quad (3.28)$$

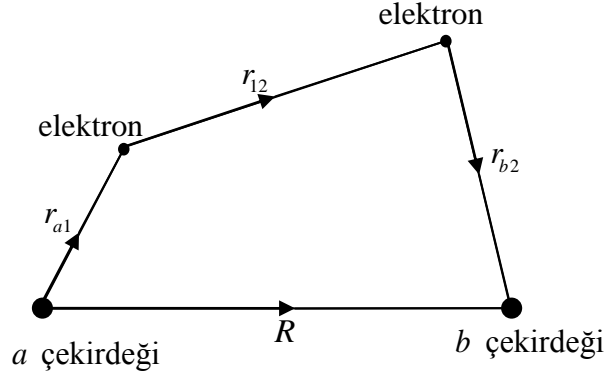
şeklinindedir [29]. Fourier dönüşümü yalnızca tam olarak integre edilebilen fonksiyonlar için tanımlıdır. Eğer f ve \bar{f} indirgenemez küresel tensörler ise bu gösterim kullanılarak integral değişkenlerinin ayrılması analitik hesaplamalarda büyük kolaylık sağlamaktadır.

Şekil 3.3'deki gibi a ve b çekirdeklerinde yerleşmiş iki elektrondan oluşan bir sistem için moleküler integrallerin genel ifadesi ve onların Fourier dönüşümü

$$I = \int f(\mathbf{r}_{a1}) g(\mathbf{r}_{b2}) h(\mathbf{r}_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.29)$$

$$I = (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}} \bar{f}(\mathbf{p}) \bar{g}(\mathbf{p}) \bar{h}(\mathbf{p}) d\mathbf{p} \quad (3.30)$$

şeklindedir [30].



Şekil 3.3. İki elektron, iki-merkezli bir sistem.

R'nin sıfıra gittiği limit durumuna (a ve b nin birleştiği) karşılık gelen durumda bir-merkezli integral ve onun Fourier dönüşümü

$$J = \int f(\mathbf{r}_1) g(\mathbf{r}_2) h(\mathbf{r}_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.31)$$

$$I = (2\pi)^{-3/2} \int \bar{f}(\mathbf{p}) \bar{g}(\mathbf{p}) \bar{h}(\mathbf{p}) d\mathbf{p} \quad (3.32)$$

şeklindedir. Burada $f(\mathbf{r})$ ve $\bar{f}(\mathbf{p})$ fonksiyonları arasındaki ilişki (3.27) ve (3.28) denklemleri ile verilir. Yukarıdaki tanımlamalara göre, (3.2) denklemi ile verilen farklı iki atom çekirdeğinde yerleşmiş STO'lar için örtme integrali ve onun Fourier dönüşümü

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = \int [\chi_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}_1)]^* [\chi_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r}_2)] d\mathbf{r} \quad (3.33)$$

$$= (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}} [U_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{p})]^* [U_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{p})] d\mathbf{p} \quad (3.34)$$

şeklindedir ve $d\mathbf{p} = p^2 \sin \theta_p d\theta_p d\varphi_p$ 'dir [10]. Burada $U_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{p})$, STO'ların Fourier dönüşümü (FT-STO) olup, (3.27) denklemi yardımıyla

$$U_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{p}) = (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}} \chi_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.35)$$

denklemi elde edilir. Burada $e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}$ Rayleigh düzlem dalga açılımı

$$e^{\pm i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (\pm i)^l j_l(pr) [Y_l^m(\mathbf{r}/r)]^* Y_l^m(\mathbf{p}/p) \quad (3.36)$$

şeklinde tanımlıdır [4]. Bu ifadede $j_l(pr)$, küresel Bessel fonksiyonu olup indirgenmiş Bessel fonksiyonları cinsinden

$$j_l(pr) = \sqrt{\frac{\pi}{2pr}} J_{l+1/2}(pr) \quad (3.37)$$

şeklinde ifade edilir. İndirgenmiş Bessel fonksiyonları ise

$$J_{n+1}(x) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s}{s!(s+n+1)!} \left(\frac{x}{2}\right)^{2s+n+1} \quad (3.38)$$

şeklinde tanımlıdır [11]. (3.36) ve (3.37) denklemleri (3.35) denkleminde yerine yazılıp, (2.60) denklemi ile verilen küresel harmoniklerin diklik özelliği kullanıldığında

$$U_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{p}) = \frac{(2\alpha)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!} \sqrt{p}} (-i)^l Y_l^m(\mathbf{p}/p) \int e^{-\alpha r} r^{n+1/2} J_{l+1/2}(pr) dr \quad (3.39)$$

eşitliği elde edilir [31]. Bu denklemdeki integral ifadesi ise

$$\int e^{-\alpha r} r^{n+1/2} J_l(pr) dr = \frac{l!(n-l)!}{\sqrt{\pi} (\sqrt{\alpha^2 + p^2})^{n+l+2}} (2p)^{\frac{2l+1}{2}} C_{n-l}^{l+1} \left(\alpha / \sqrt{\alpha^2 + p^2} \right)$$

şeklindedir. Burada $C_n^\alpha(x)$ Gegenbauer polinomudur ve $x = \alpha / \sqrt{\alpha^2 + p^2}$ olmak üzere bununla ilişkili ifade

$$C_n^\alpha(x) = \sum_{s=0}^{E(n/2)} (-1)^s a_s(\alpha, n) (2x)^{n-2s} \quad (3.40)$$

şeklindedir [28]. Burada $E(n/2)$ $n/2$ 'nin tam kısmıdır. $a_s(\alpha, n)$ Gegenbauer katsayılarıdır ve

$$a_s(\alpha, n) = F_{\alpha-1}(\alpha-1+n-s)F_s(n-s) \quad (3.41)$$

şeklinde tanımlıdır. $F_s(n)$ daha önce tanımlanan Binom katsayısıdır. (3.39)

denklemini tekrar düzenlendiğinde

$$U_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{p}) = N_{n,l}(\alpha)(\alpha^2 + p^2)^{-(n+l+2)/2} C_{n-l}^{l+1} \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + p^2}} \right) S_l^m(-i\mathbf{p}) \quad (3.42)$$

elde edilir [26, 32]. Burada

$$S_l^m(-i\mathbf{p}) = (-i)^l p^l Y_l^m(\theta_p, \varphi_p) \quad (3.43)$$

denlemi ile verilir ve

$$N_{n,l}(\alpha) = \frac{2^{n+l+1} \alpha^{n+1/2}}{F_l(n) \sqrt{\pi F_n(2n)}}$$

şeklinde dir.

İleriki bölümlerde kullanılacak olan düzensiz katı harmoniklerin Fourier dönüşümünde ise (2.66) ve (3.27) denklemleri yardımıyla

$$\mathfrak{S}_l^m(\mathbf{p}) = (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}} \mathfrak{S}_l^m(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.44)$$

ifadesi ile karşılaşılır. Bu ifadede ise (3.36) düzlem dalga açılımı yapıldığında

$$\mathfrak{S}_l^m(\mathbf{p}) = \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} (-i)^l Y_l^m(\theta_p, \varphi_p) \int_0^\infty \frac{j_l(pr)}{r^{l-1}} dr \quad (3.45)$$

denklemini elde edilir. Burada (3.37) ve

$$\int_0^\infty \frac{J_\nu(ax)}{x^{q-\nu}} dx = \frac{\Gamma\left(\frac{q}{2} + \frac{1}{2}\right)}{2^{q-\nu} a^{q-\nu+1} \Gamma\left(\nu - \frac{q}{2} + \frac{1}{2}\right)} \quad (3.46)$$

şeklinde verilen integral tanımından faydalanarak düzensiz katı harmoniklerin Fourier dönüşümü

$$\mathfrak{S}_l^m(\mathbf{p}) = \frac{(2/\pi)^{-1/2}}{(2l-1)!!} \frac{1}{p^2} S_l^m(-i\mathbf{p}) \quad (3.47)$$

şeklinde elde edilir [4]. Burada Γ gama fonksiyonunu ve $(2l-1)!!$ çift faktöriyeli göstermektedir ve bunlar ile ilgili tanımlar aşağıdaki gibidir [11].

$$\begin{aligned}\Gamma(n) &= (n-1)! \\ (2n)!! &= 2^n n! \\ (2n+1)!! &= (2^n n!)^{-1} (2n+1)!\end{aligned}\tag{3.48}$$

Farklı atom çekirdeğinde yerleşmiş STO'lar için örtme integrali (3.34) ile verilen ifadede, düzlem dalga açılımı için (3.36) ve FT-STO için (3.42) denklemleri kullanılarak

$$\begin{aligned}S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) &= N_{n_1, l_1}(\alpha) N_{n_2, l_2}(\beta) (i)^{l_1} (-i)^{l_2} 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (-i)^l [Y_l^m(\theta_r, \varphi_r)]^* \\ &\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} [Y_{l_1}^{m_1}(\theta_p, \varphi_p)]^* Y_{l_2}^{m_2}(\theta_p, \varphi_p) Y_l^m(\theta_p, \varphi_p) \sin \theta_p d\theta_p d\varphi_p \tag{3.49} \\ &\int_0^{\infty} \frac{j_l(pR) p^{l+l_2+2} C_{n_1-l_1}^{l_1+1} \left(\alpha/\sqrt{\alpha^2+p^2}\right) C_{n_2-l_2}^{l_2+1} \left(\beta/\sqrt{\beta^2+p^2}\right)}{(\alpha^2+p^2)^{(n_1+l_1+2)/2} (\beta^2+p^2)^{(n_2+l_2+2)/2}} dp\end{aligned}$$

şeklinde elde edilir. Bu denklemdeki küresel harmonikleri içeren integral (2.74) denklemi ile verilmiştir. (3.49) denklemine Gaunt katsayısı ile ilgili düzenleme yapıldığında iki-merkezli örtme integrali için aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\begin{aligned}S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) &= 4\pi N_{n_1, l_1}(\alpha) N_{n_2, l_2}(\beta) (-1)^{l_2} i^{l_1+l_2} \\ &\sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} \sum_{m=-l}^l (-i)^l \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle A_{m_1 m_2}^m [Y_l^m(\theta_r, \varphi_r)]^* \tag{3.50} \\ &\int_0^{\infty} \frac{j_l(pR) p^{l+l_2+2} C_{n_1-l_1}^{l_1+1} \left(\alpha/\sqrt{\alpha^2+p^2}\right) C_{n_2-l_2}^{l_2+1} \left(\beta/\sqrt{\beta^2+p^2}\right)}{(\alpha^2+p^2)^{(n_1+l_1+2)/2} (\beta^2+p^2)^{(n_2+l_2+2)/2}} dp\end{aligned}$$

1.Durum:

Aynı perdeleme sabitli iki-merkezli örtme integrali için (3.50) denkleminde $\alpha = \beta$ alındığında ve katsayılar düzenlendiğinde

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \alpha, \mathbf{R}) = (-1)^{l_2} i^{l_1+l_2} \frac{2^{n_1+n_2+l_1+l_2+4} \alpha^{n_1+n_2+1}}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2)}} \\ \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} (2) \sum_{m=-l}^l (-i)^l \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle A_{m_1 m_2}^m [Y_l^m(\theta_r, \varphi_r)]^* \quad (3.51) \\ \int_0^\infty \frac{j_l(pR) p^{l_1+l_2+2} C_{n_1-l_1}^{l_1+1}(\alpha/\sqrt{\alpha^2+p^2}) C_{n_2-l_2}^{l_2+1}(\alpha/\sqrt{\alpha^2+p^2})}{(\alpha^2+p^2)^{(n_1+l_1+n_2+l_2+4)/2}} dp$$

ifadesi ile karşılaştırılır. Bu ifadede aynı değişkenli iki Gegenbauer polinomunun çarpımı için Kaynak [32]'de verilen aşağıdaki tanım kullanılır.

$$C_a^b(x) C_c^d(x) = \sum_{s=0}^{E(a/2)+E(c/2)} (-1)^s a_s(b, a; d, c) (2x)^{a+c-2s} \quad (3.52)$$

Burada

$$a_s(b, a; d, c) = \sum_{m=0}^{E(a/2)} a_m(b, a) a_{s-m}(d, c) \quad (3.53)$$

şeklinindedir. (3.52) ifadesi (3.51)'de yerine yazıldığında ve katsayılar düzenlendiğinde aşağıdaki ifade elde edilir.

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \alpha, \mathbf{R}) = (-1)^{l_2} i^{l_1+l_2} \frac{2^{2n_1+2n_2+4} \alpha^{2n_1+2n_2-l_1-l_2+1}}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2)}} \\ \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} (2) \sum_{m=-l}^l (-i)^l \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle A_{m_1 m_2}^m [Y_l^m(\theta_r, \varphi_r)]^* \quad (3.54) \\ \sum_{s=0}^r (-1)^s \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1; l_2+1, n_2-l_2)}{(2\alpha)^{n_1+n_2-l_1-l_2-2s}} \\ \int_0^\infty \frac{j_l(pR) p^{l_1+l_2+2}}{(\alpha^2+p^2)^{n_1+n_2-s-r+2}} dp$$

Burada $r = E((n_1-l_1)/2) + E((n_2-l_2)/2)$ 'dir. Ayrıca (3.54) ifadesinde

$$l_1 + l_2 - l = 2L \quad (3.55)$$

olduğu bilinmektedir [4]. (3.54) denkleminde bu ifade yerine konulup, elde edilen denklemde p^{2L} için

$$p^{2L} = (-1)^L \alpha^{2L} \sum_{t=0}^L (-1)^t F_t(L) \left(\frac{\alpha^2 + p^2}{\alpha^2} \right)^t \quad (3.56)$$

açılımı yapıldığında

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \alpha, \mathbf{R}) = (-1)^{l_2} i^{l_1 + l_2} \frac{2^{2n_1 + 2n_2 + 4} \alpha^{2n_1 + 2n_2 - l_1 - l_2 + 1}}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2)}}}$$

$$\sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} \sum_{m=-l}^l (-i)^l \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle A_{m_1 m_2}^m$$

$$\sum_{s=0}^r (-1)^{L+s} \frac{a_s(l_1 + 1, n_1 - l_1; l_2 + 1, n_2 - l_2) \alpha^{2L}}{(2\alpha)^{n_1 + n_2 - l_1 - l_2 - 2s}}$$

$$\sum_{t=0}^L (-1)^t \frac{F_t(L)}{\alpha^{2t}} Y_l^m(\theta_r, \varphi_r) \int_0^\infty \frac{j_l(pR) p^{l+2}}{(\alpha^2 + p^2)^{n_1 + n_2 - r - s - t + 2}} dp$$
(3.57)

ifadesi ile karşılaştırılır. Burada, küresel Bessel fonksiyonları ile indirgenmiş Bessel fonksiyonları için verilen (3.37) dönüşüm formülü kullanıldığında integral

$$I = \int_0^\infty \frac{j_l(pR) p^{l+2}}{(\alpha^2 + p^2)^{\mu+1}} dp = \sqrt{\frac{\pi}{2R}} \int_0^\infty \frac{J_{l+1/2}(pR) p^{l+3/2}}{(\alpha^2 + p^2)^{\mu+1}} dp \quad (3.58)$$

şeklinde olacaktır. Buradaki integral ifadesi için

$$\int_0^\infty \frac{J_\nu(pR) p^{\nu+1}}{(\alpha^2 + p^2)^{\mu+1}} dp = \frac{R^\mu \alpha^{\nu-\mu}}{2^\mu \mu!} K_{\nu-\mu}(\alpha R) \quad (3.59)$$

tanımı yapılabilir. Burada $K_{\nu-\mu}(\alpha R)$ modifiye Bessel fonksiyonu olup

$$K_{\nu-\mu}(\alpha R) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} (\alpha R)^{\mu-\nu} \hat{k}_{-(\mu-\nu)}(\alpha R) \quad (3.60)$$

şeklinde tanımlıdır ve $\hat{k}_{-(\mu-\nu)}$ için aşağıdaki tanımlar yapılmıştır [28].

$$\hat{k}_{-(\mu-\nu)}(\alpha R) = (\alpha R)^{-2(\mu-\nu)} \hat{k}_{(\mu-\nu)}(\alpha R) \quad (3.61)$$

$$\hat{k}_{\mu-\nu}(\alpha R) = e^{-\alpha R} \sum_{q=1}^{\mu-\nu+1/2} \frac{(2(\mu-\nu)-q)!}{(q-1)![2(\mu-\nu-q)+1]!!} (\alpha R)^{q-1} \quad (3.62)$$

(3.62) ve (3.61) denklemleri (3.60) denkleminde uygulandığında modifiye Bessel fonksiyonu

$$K_{\nu-\mu}(\alpha R) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} (\alpha R)^{\nu-\mu} e^{-\alpha R} \sum_{k=1}^{\mu-\nu+1/2} \frac{(2(\mu-\nu)-k)!}{(k-1)![2(\mu-\nu-k)+1]!!} (\alpha R)^{k-1} \quad (3.63)$$

şeklinde elde edilir. Son durumda I integrali, $\mu = n_1 + n_2 - s - r - t + 1$ ve $\nu = l + 1/2$ olmak üzere, (3.58), (3.59) ve (3.63) denklemlerinin birleştirilmesiyle aşağıdaki gibi elde edilir.

$$I = \frac{\pi e^{-\alpha R}}{2^{\mu+1} \mu!} \sum_{k=1}^{\mu-l} \frac{(2(\mu-l)-k-1)!}{(k-1)![2(\mu-l-k)]!!} \alpha^{k-2(\mu-l)} R^{k+l-1} \quad (3.64)$$

(3.58) denkleminin küresel harmonik ile çarpımı (3.64) ve (2.79) denklemleri yardımıyla

$$Y_l^m(\theta_p, \varphi_p) \int_0^\infty \frac{j_l(pR) p^{l+2}}{(\alpha^2 + p^2)^{n_1+n_2-r-s-t+2}} dp = \frac{\pi \alpha^{l-2\mu-1/2}}{2^{2\mu+3/2}} \sum_{k=1}^{\mu-l} g_{\mu,k}^l \chi_{k+l,l}^m(\alpha, \mathbf{R}) \quad (3.65)$$

şeklinde STO'lar cinsinden elde edilir [5]. Burada

$$g_{\mu,k}^l = \frac{(2\mu-2l-k-1)! \sqrt{[2(k+l)]!}}{\mu!(k-1)!(\mu-l-k)!} \quad (3.66)$$

şeklinde tanımlıdır. Elde edilen bu ifade (3.57) denkleminde uygulandığında ve katsayılar düzenlendiğinde aynı perdeleme sabitli iki-merkezli örtme integrali aşağıdaki ifade ile verilmektedir [5, 26].

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \alpha; \mathbf{R}) = \frac{\pi (-1)^{l_1}}{(\alpha)^{3/2}} \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} \sum_{m=-l}^l (-1)^l \frac{\langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle A_{m_1 m_2}^m}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2)}} \\ \sum_{s=0}^r \sum_{t=0}^L (-1)^{s+t} 2^{2(t+1)} a_s(l_1+1, n_1-l_1; l_2+1, n_2-l_2) F_t(L) \quad (3.67) \\ \sum_{k=1}^{\mu-l} g_{\mu,k}^l \chi_{k+l,l}^m(\alpha, \mathbf{R})$$

2.Durum:

Farklı perdeleme sabitli iki-merkezli örtme integrali için, (3.40) ile verilen Gegenbauer polinomları farklı değişkenler için oluşturularak (3.50) denklemine uygulanıp katsayılar düzenlendiğinde

$$\begin{aligned}
S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) &= (-i)^{l_2} (i)^{l_1} \frac{2^{2n_1+2n_2+4} \alpha^{2n_1-l_1+1/2} \beta^{2n_2-l_2+1/2}}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2)}} \\
&\sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} \sum_{m=-l}^l (-i)^l \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle A_{m_1 m_2}^m Y_l^m(\theta_r, \varphi_r) \\
&\sum_{s=0}^{E((n_1-l_1)/2)} \sum_{r=0}^{E((n_2-l_2)/2)} (-1)^{s+r} \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{(2\alpha)^{2s} (2\beta)^{2r}} \\
&\int_0^\infty \frac{j_l(pR) p^{l+l_2+2}}{(\alpha^2+p^2)^{n_1-s+1} (\beta^2+p^2)^{n_2-r+1}} dp
\end{aligned} \tag{3.68}$$

ifadesi elde edilir. Elde edilen ifadedeki integralin paydası için

$$\begin{aligned}
(\alpha^2+p^2)^{-n_1+s-1} (\beta^2+p^2)^{-n_2+r-1} &= \\
&\frac{(-1)^{n_2-r+1}}{(n_2-r)!} \sum_{q=0}^{n_1-s} \frac{(n_1+n_2-s-r-q)! (\alpha^2-\beta^2)^{q-n_1-n_2+s+r-1}}{(n_1-s-q)! (\alpha^2+p^2)^{q+1}} \\
&+ \frac{(-1)^{n_1-s+1}}{(n_1-r)!} \sum_{q=0}^{n_2-r} \frac{(n_1+n_2-s-r-q)! (\beta^2-\alpha^2)^{q-n_1-n_2+s+r-1}}{(n_2-r-q)! (\beta^2+p^2)^{q+1}}
\end{aligned} \tag{3.69}$$

şeklinde Taylor açılımı tanımlanmıştır [4]. Bu tanım (3.68) denklemine uygulandığında

$$\begin{aligned}
S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) &= (-i)^{l_2} (i)^{l_1} \frac{2^{2n_1+2n_2+4} \alpha^{2n_1-l_1+1/2} \beta^{2n_2-l_2+1/2}}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2)}} \\
&\sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} \sum_{m=-l}^l (-i)^l \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle A_{m_1 m_2}^m Y_l^m(\theta, \varphi)
\end{aligned} \tag{3.70}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{s=0}^{E((n_1-l_1)/2)} \sum_{r=0}^{E((n_2-l_2)/2)} (-1)^{s+r} \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{(2\alpha)^{2s} (2\beta)^{2r}} \\
& \left\{ \frac{(-1)^{n_2-r+1}}{(n_2-r)!} \sum_{q=0}^{n_1-s} \frac{(n_1+n_2-s-r-q)!}{(n_1-s-q)!} \right. \\
& (\alpha^2 - \beta^2)^{q-n_1-n_2+s+r-1} \int_0^\infty \frac{j_l(pR) p^{l_1+l_2+2}}{(\alpha^2 + p^2)^{q+1}} dp \\
& + \frac{(-1)^{n_1-s+1}}{(n_1-s)!} \sum_{q=0}^{n_2-r} \frac{(n_1+n_2-s-r-q)!}{(n_2-r-q)!} \\
& \left. (\beta^2 - \alpha^2)^{q-n_1-n_2+s+r-1} \int_0^\infty \frac{j_l(pR) p^{l_1+l_2+2}}{(\beta^2 + p^2)^{q+1}} dp \right\}
\end{aligned}$$

ifadesi elde edilir. Burada (3.55) koşulu göz önüne alınarak (3.56) ile verilen açılım yapıldığında

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = (-1)^{l_2} i^{l_1+l_2} \frac{2^{2n_1+2n_2+4} \alpha^{2n_1-l_1+1/2} \beta^{2n_2-l_2+1/2}}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2)}}$$

$$\sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} \sum_{m=-l}^l (-i)^l \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle A_{m_1 m_2}^m Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$$\sum_{s=0}^{E((n_1-l_1)/2)} \sum_{r=0}^{E((n_2-l_2)/2)} (-1)^{L+s+r} \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{(2\alpha)^{2s} (2\beta)^{2r}} \quad (3.71)$$

$$\left\{ \frac{(-1)^{n_2-r+1}}{(n_2-r)!} \sum_{q=0}^{n_1-s} \frac{(n_1+n_2-s-r-q)!}{(n_1-s-q)!} (\alpha^2 - \beta^2)^{q-n_1-n_2+s+r-1} \right.$$

$$\alpha^{2L} \sum_{t=0}^L (-1)^t \frac{F_t(L)}{\alpha^{2t}} \int_0^\infty \frac{j_l(pR) p^{l+2}}{(\alpha^2 + p^2)^{q-t+1}} dp$$

$$+ \frac{(-1)^{n_1-s+1}}{(n_1-s)!} \sum_{q=0}^{n_2-r} \frac{(n_1+n_2-s-r-q)!}{(n_2-r-q)!} (\beta^2 - \alpha^2)^{q-n_1-n_2+s+r-1}$$

$$\left. \beta^{2L} \sum_{t=0}^L (-1)^t \frac{F_t(L)}{\beta^{2t}} \int_0^\infty \frac{j_t(pR) p^{l+2}}{(\beta^2 + p^2)^{q-t+1}} dp \right\}$$

ifadesi elde edilir. Buradaki integraller ile küresel harmoniklerin çarpımı için (3.65) ifadesinde $\mu \rightarrow q-t$ alınıp katsayılar düzenlendiğinde farklı perdeleme sabitli iki-merkezli örtme integrali aşağıdaki gibi elde edilir [5].

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = \pi \frac{(-1)^{n_2+l_1} 2^{2(n_1+n_2)+1/2}}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2)}}$$

$$\sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} \sum_{m=-l}^l (-1)^l \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle A_{m_1 m_2}^m$$

$$\sum_{s=0}^{E((n_1-l_1)/2)} \sum_{r=0}^{E((n_2-l_2)/2)} \sum_{t=0}^L (-1)^{s+r+t} \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{(2\alpha)^{2s} (2\beta)^{2r}} F_t(L) \quad (3.72)$$

$$\left\{ (-1)^{n_2-r+1} \sum_{q=0}^{n_1-s} \left[\frac{\beta^{2n_2-l_2+1/2}}{\alpha^{2q-2n_1-l_2}} \frac{F_{n_2-r}(n_1+n_2-s-r-q)}{2^{2(q-t)} (\alpha^2 - \beta^2)^{n_1+n_2-r-s-q+1}} \sum_{k=1}^{q-t-l} g_{q-t,k}^l \chi_{k+l,l}^m(\alpha, \mathbf{R}) \right] \right\}$$

$$\left\{ (-1)^{n_1-s+1} \sum_{q=0}^{n_2-r} \left[\frac{\alpha^{2n_1-l_1+1/2}}{\beta^{2q-2n_2-l_1}} \frac{F_{n_1-s}(n_1+n_2-s-r-q)}{2^{2(q-t)} (\beta^2 - \alpha^2)^{n_1+n_2-r-s-q+1}} \sum_{k=1}^{q-t-l} g_{q-t,k}^l \chi_{k+l,l}^m(\beta, \mathbf{R}) \right] \right\}$$

3.2.3 Düzensiz katı harmonikler ile STO'lar arasındaki örtme integrali

Atom çekirdekleri arasındaki mesafeyi temsil eden vektör \mathbf{R} olmak üzere, α perdeleme sabitli ISH ve β perdeleme sabitli STO için örtme integrali

$$Z_{l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = \int \left[\mathfrak{S}_{l_1}^{m_1}(\alpha \mathbf{r}) \right]^* \chi_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (3.73)$$

şeklinde olup bu ifadenin Fourier dönüşümü ise (3.30) denklemi yardımıyla

$$Z_{l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{R}\cdot\mathbf{p}} \left[\mathfrak{T}_{l_1}^{m_1}(\alpha \mathbf{p}) \right]^* U_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{p}) d\mathbf{p} \quad (3.74)$$

şeklindedir. Bu ifadede (3.47) ile verilen ISH ve (3.42) ile verilen FT-STO'lar kullanılıp katsayılar düzenlendiğinde

$$Z_{l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = i^{l_1 - l_2} \frac{2^{2n_2+3/2} \beta^{2n_2-l_2+1/2}}{\alpha^{l_1+1} (2l_1-1)!! \pi F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_2}(2n_2)}} \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} (2) \sum_{m=-l}^l \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle A_{m_1 m_2}^m \sum_{r=0}^{E((n_2-l_2)/2)} (-1)^r \frac{a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{(2\beta)^{2r}} \int e^{-i\mathbf{R}\cdot\mathbf{p}} \frac{p^{l_1+l_2-l} S_l^m(\mathbf{p})}{p^2 (\beta^2 + p^2)^{n_2-r+1}} d\mathbf{p} \quad (3.75)$$

ifadesi elde edilir. Burada $l_1 + l_2 - l = 2L$ olduğu göz önüne alınıp p^{2L} için (3.56) denklemi ile verilen ve integralin paydasındaki ifade için [4]

$$p^{-2} (\beta^2 + p^2)^{-n-l-1} = \beta^{-2n-2l-4} \left[\beta^2 / p^2 - \sum_{v=0}^{n+l} \left[\beta^2 / (\beta^2 + p^2) \right]^{v+1} \right] \quad (3.76)$$

şeklinde tanımlanmış Taylor açılımları yapıldığında

$$Z_{l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = i^{l_1 - l_2} \frac{2^{2n_2+3/2} \beta^{2n_2-l_2+1/2}}{\alpha^{l_1+1} (2l_1-1)!! \pi F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_2}(2n_2)}} \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} (2) \sum_{m=-l}^l \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle A_{m_1 m_2}^m \sum_{r=0}^{E((n_2-l_2)/2)} \sum_{t=0}^L (-1)^{L+r+t} F_t(L) 2^{-2r} \beta^{-l} a_r(l_2+1, n_2-l_2) \left\{ \int e^{-i\mathbf{R}\cdot\mathbf{p}} \frac{S_l^m(\mathbf{p})}{p^2} d\mathbf{p} - \sum_{v=0}^{n_2-r-t} \beta^{2v} \int e^{-i\mathbf{R}\cdot\mathbf{p}} \frac{S_l^m(\mathbf{p})}{(\beta^2 + p^2)^{v+1}} d\mathbf{p} \right\} \quad (3.77)$$

ifadesi elde edilir. Buradaki ilk integral için (3.36) denklemi ile verilen düzlem dalga açılımı yapıldığında karşılaşılan integral

$$Y_l^m(\theta, \varphi) \int_0^\infty j_l(pR) p^l dp = \frac{\pi}{2} (2l-1)!! \mathfrak{S}_l^m(\mathbf{R}) \quad (3.78)$$

şeklinde olacaktır [3]. Diğer integral ise (3.65) denklemi ile verilmiştir. Bu integraller (3.77) ifadesinde yerlerine yazıldıklarında ISH ile STO arasındaki örtme integrali aşağıdaki gibi elde edilir [3].

$$Z_{l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = \frac{\pi (-1)^{l_1} 2^{2n_2+3/2} \beta^{l_1-3/2}}{\alpha^{l_1+1} (2l_1-1)!! F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_2}(2n_2)}} \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^l \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle A_{m_1 m_2}^m$$

$$\sum_{r=0}^{E((n_2-l_2)/2)} \sum_{t=0}^L (-1)^{l+r+t} F_t(L) \frac{a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{2^{2r}} \quad (3.79)$$

$$\left\{ \beta (2l-1)!! \mathfrak{S}_l^m(\beta \mathbf{R}) - \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \sum_{q=1}^{l+1} g_{l+1,q}^{-l-1} \chi_{q-l-1,l}^m(\beta, \mathbf{R}) \right.$$

$$\left. - \sum_{v=1}^{n_2-r-t} \left(\frac{\beta^{-1/2}}{2^{2v+1}} \sum_{q=1}^{v-1} g_{v-l,q}^l \chi_{q+l,l}^m(\beta, \mathbf{R}) \right) \right\}$$

3.3 Kinetik Enerji İntegrali

(3.3) denklemi ile verilen kinetik enerji integrali ifadesi

$$T_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = \left\langle \chi_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}_1) \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \chi_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r}_2) \right\rangle \quad (3.80)$$

şeklindedir. Bu ifadedeki Laplace işlemcisi küresel koordinatlarda aşağıdaki gibidir [13].

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{d^2}{d^2 \varphi} \quad (3.81)$$

Açısal momentum işlemcisinin karesi ise

$$L^2 = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{d^2}{d^2 \varphi} \quad (3.82)$$

şeklinde tanımlı olup, bu işlemcinin $l(l+1)$ özfonksiyonlarının küresel harmonikler olduğu bilinmektedir. (3.81) ile verilen Laplace işlemcisi (3.82) denklemine göre tekrar düzenlendiğinde

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{r^2} \quad (3.83)$$

elde edilir. Bu ifade ile kinetik enerji işlemcisi oluşturulup, elde edilen işlemci (2.79) ile tanımlı STO'lara uygulandığında

$$\begin{aligned} -\frac{\nabla^2}{2} |\chi_{nl}^m(\alpha, \mathbf{r})\rangle &= (1/2) [l(l+1) - n(n-1)] \frac{N_n(\alpha)}{N_{n-2}(\alpha)} |\chi_{n-2l}^m(\alpha, \mathbf{r})\rangle \\ &+ \alpha n \frac{N_n(\alpha)}{N_{n-1}(\alpha)} |\chi_{n-1l}^m(\alpha, \mathbf{r})\rangle - \frac{\alpha^2}{2} |\chi_{nl}^m(\alpha, \mathbf{r})\rangle \end{aligned} \quad (3.84)$$

şeklinde STO'lar cinsinden elde edilir. Bu ifade ile (3.80) denklemini oluşturulup katsayılar düzenlendiğinde, kinetik enerji integrali örtme integralleri cinsinden aşağıdaki gibi elde edilir [6, 33].

$$\begin{aligned} T_{n_1 l_1 n_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) &= \frac{[l_1(l_1+1) - n_1(n_1-1)]}{\sqrt{n_1(n_1-1)(2n_1-1)(2n_1-3)}} \alpha^2 S_{n_1-2l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) \\ &+ \sqrt{\frac{(2n_1)}{(2n_1-1)}} \alpha^2 S_{n_1-l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) - \frac{\alpha^2}{2} S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (3.85)$$

Burada örtme integrallerinin katsayıları, kinetik enerji işlemcisinin etki ettiği STO'ya göre değişiklik göstermektedir. Ayrıca $r_1 = r_2$ durumunda $R = 0$ olacağından (3.85) ifadesindeki iki-merkezli örtme integralleri tek-merkeze indirgenecektir.

3.4 Nükleer Etkileşim İntegrali

(3.4) ile verilen nükleer etkileşim integralini incelemeden önce bu integrallerin bazılarının hesaplanmasında karşılaşılan ve

$$A_{nl}^m(\alpha; \mathbf{R}) = \int \frac{\chi_{nl}^m(\alpha, \mathbf{R})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} d\mathbf{r} \quad (3.86)$$

şeklinde verilen temel nükleer etkileşim integrali tanımlanabilir. Bu ifadede yer alan $1/|\mathbf{r} - \mathbf{R}|$ 'nin Fourier dönüşümü için (3.30) ve (3.36) ifadelerinden yararlanılarak

$$(2\pi)^{-3/2} \int \frac{1}{r} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{(2/\pi)^{1/2}}{p^2} \quad (3.87)$$

elde edilir [4]. (3.86) ifadesinin Fourier dönüşümü ise

$$A_{nl}^m(\alpha; \mathbf{R}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int \frac{e^{-i\mathbf{R}\cdot\mathbf{p}}}{p^2} U_{n,l}^m(\alpha, \mathbf{p}) d\mathbf{p} \quad (3.88)$$

şeklindedir. Burada (3.42) ile verilen FT-STO ve (3.36) ile verilen düzlem dalga açılım ifadeleri kullanıldığında

$$A_{nl}^m(\alpha; \mathbf{R}) = \frac{(-i)^l 2^{2n+7/2} \alpha^{n+1/2}}{F_l(n) \sqrt{F_n(2n)}} \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} (-i)^{l'} Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) \sum_{s=0}^{E((n-l)/2)} (-1)^s a_s(l+1, n-l) (2\alpha)^{n-l-2s} \quad (3.89)$$

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_l^m(\theta, \varphi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \int_0^{\infty} \frac{p^{l+2} j_{l'}(pR)}{p^2 (\alpha^2 + p^2)^{n-2s+1}} dp$$

denklemi elde edilir. Burada (2.60) ile verilen küresel harmonikler için diklik bağıntısı kullanıldığında $l' = l$, $m' = m$ olur ve l' ve m' üzerinden toplamlar kalkar. Son durumda elde edilen denklemdeki integralin paydasındaki ifade için (3.76) ile verilen Taylor açılımı yapıp katsayılar düzenlendiğinde

$$A_{nl}^m(\alpha; \mathbf{R}) = \frac{2^{2n+7/2}}{F_l(n) \sqrt{F_n(2n)}} \sum_{s=0}^{E((n-l)/2)} (-1)^{l+s} \frac{a_s(l+1, n-l)}{2^{2s} \alpha^{l+3/2}} \quad (3.90)$$

$$Y_l^m(\theta, \varphi) \left\{ \int_0^{\infty} p^l j_l(pR) dp - \sum_{v=0}^{n-s} \alpha^{2v} \int_0^{\infty} \frac{p^{l+2} j_l(pR)}{(\alpha^2 + p^2)^{v+1}} dp \right\}$$

ifadesi elde edilir. Buradaki ilk integral için (3.78) ve ikinci integral için (3.65) denklemlerinden faydalanılarak temel nükleer etkileşim integrali aşağıdaki gibi elde edilir [34].

$$A_{nl}^m(\alpha; \mathbf{R}) = \pi \frac{2^{2n+5/2}}{F_l(n) \sqrt{\alpha F_n(2n)}} \sum_{s=0}^{E((n-l)/2)} (-1)^{l+s} \frac{a_s(l+1, n-l)}{2^{2s}} \quad (3.91)$$

$$\left\{ (2l-1)!! \mathfrak{S}_l^m(\alpha \mathbf{R}) - \sum_{v=0}^{n-s} \frac{\alpha^{-3/2}}{2^{2v+1/2}} \sum_{q=1}^{v-l} g_{v,q}^l \chi_{q+l,l}^m(\alpha, \mathbf{R}) \right\}$$

(3.4) denkleminde $r_A = r_B = r_1$ ve $r_c = r_2$ alınarak oluşturulan iki-merkezli nükleer etkileşim integrali ifadesi (2.79) denklemi ile verilen STO'lar kullanılarak

$$\begin{aligned} A_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) &= \left\langle \chi_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}_1) \middle| - (Z_a/r_1) \middle| \chi_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r}_2) \right\rangle \\ &= -Z_a N_{n_1}(\alpha) N_{n_2}(\beta) \\ &\quad \left\langle r_1^{n_1-1} e^{-\alpha r_1} Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \varphi) \middle| (1/r_1) \middle| r_2^{n_2-1} e^{-\beta r_2} Y_{l_2}^{m_2}(\theta, \varphi) \right\rangle \end{aligned} \quad (3.92)$$

$$= -Z_a (N_{n_1}(\alpha)/N_{n_1-1}(\alpha)) \left\langle \chi_{n_1-1, l_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}_1) \middle| \chi_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r}_2) \right\rangle$$

şeklinde elde edilir. Son olarak katsayılar düzenlendiğinde, iki-merkezli nükleer etkileşim integrali örtme integrali cinsinden aşağıdaki gibi elde edilir [33].

$$A_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = - \frac{2Z_a \alpha}{\sqrt{(2n_1)(2n_1-1)}} S_{n_1-1, l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) \quad (3.93)$$

(3.4) ifadesinde karşılaşılan bir diğer durum $r_A = r_1$ ve $r_B = r_C = r_2$ olduğu durumdur. Bu durumda nükleer etkileşim integrali ve onun örtme integrali cinsinden ifadesi aşağıdaki gibi olur [6, 33].

$$\begin{aligned} A_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) &= \left\langle \chi_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}_1) \middle| - (Z_b/r_2) \middle| \chi_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r}_2) \right\rangle \\ &= - \frac{2Z_b \beta}{\sqrt{(2n_2)(2n_2-1)}} S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2-1, l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (3.94)$$

(3.93) ve (3.94) ifadeleri, $r_A = r_B = r_C = r$ durumunda tek-merkezli nükleer etkileşim integraline indirgenmektedir. (3.4) ifadesinin bir başka hali ise $r_A = r_C = r_1$ ve $r_B = r_2$ durumudur. Bu durumda iki-merkezli nükleer etkileşim integrali

$$A_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = \langle \chi_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}_1) |_{-(1/r_2)} | \chi_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r}_1) \rangle \quad (3.95)$$

şeklinde ifade edilir. Burada farklı perdeleme sabitli iki STO'nun çarpımı (2.79) ve (2.73) denklemleri yardımıyla

$$\left[\chi_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}) \right]^* \chi_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r}) = \sqrt{2^3 \frac{(2(n_1+n_2-1))!}{(2n_1)!(2n_2)!}} \frac{\alpha^{n_1+1/2} \beta^{n_2+1/2}}{(\alpha + \beta)^{n_1+n_2-1/2}} \quad (3.96)$$

$$\sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} \sum_{m=-l}^l \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle A_{m_1 m_2}^m \chi_{n_1+n_2-1, l}^m((\alpha + \beta), \mathbf{r})$$

elde edilir. Bu ifade (3.95) denkleminde yerine yazıldığında ve (3.86) ile verilen tanım göz önüne alındığında iki-merkezli nükleer etkileşim integrali temel nükleer etkileşim integrali cinsinden aşağıdaki gibi elde edilir [34].

$$A_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = \sqrt{2^3 \frac{(2(n_1+n_2-1))!}{(2n_1)!(2n_2)!}} \frac{\alpha^{n_1+1/2} \beta^{n_2+1/2}}{(\alpha + \beta)^{n_1+n_2-1/2}} \quad (3.97)$$

$$\sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} \sum_{m=-l}^l \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle A_{m_1 m_2}^m A_{n_1+n_2-1, l}^m((\alpha + \beta), \mathbf{r})$$

3.5 Coulomb İntegrali

Coulomb integrali (3.5) ifadesinin düzenlenmesiyle

$$\iint \left[\chi_{n_a l_a}^{m_a}(\zeta_a, \mathbf{r}_1) \right]^* \chi_{n_a' l_a'}^{m_a'}(\zeta_a', \mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \left[\chi_{n_b l_b}^{m_b}(\zeta_b, \mathbf{r}_2) \right]^* \chi_{n_b' l_b'}^{m_b'}(\zeta_b', \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.98)$$

şeklinde elde edilir. Bu ifadede, $r_{12} = |\mathbf{R} + \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ 'i ve $\left[\chi_{n l}^m(\zeta, \mathbf{r}) \right]^* \chi_{n l}^m(\zeta, \mathbf{r})$ kuantum mekaniksel olarak yoğunluk fonksiyonunu göstermektedir [35]. (3.98) ifadesindeki aynı merkezli STO'ların çarpımı, (3.96) denkleminde $\alpha \rightarrow \zeta_a$ ve $\beta \rightarrow \zeta_a'$ alındığında elde edilen ifadede $\zeta_a + \zeta_a' = \alpha$ ve $n_a + n_a' - 1 = n_1$ tanımları yapıp katsayılar düzenlendiğinde aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\left[\chi_{n_a l_a}^{m_a}(\zeta_a, \mathbf{r}_1) \right]^* \chi_{n_a' l_a'}^{m_a'}(\zeta_a', \mathbf{r}_1) = \frac{N_{n_a}(\zeta_a) N_{n_a'}(\zeta_a')}{N_{n_1}(\alpha)} \quad (3.99)$$

$$\sum_{l_1=l_{1\min}}^{l_{1\max}} (2) \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \langle l_a m_a | l_a' m_a' | l_1 m_1 \rangle A_{m_a m_a'}^{m_1} \chi_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}_1)$$

Bu ifadede katsayılar için

$$K_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha) = \frac{N_{n_a}(\zeta_a) N_{n_a'}(\zeta_a')}{N_{n_1}(\alpha)} \sum_{l_1=l_{1\min}}^{l_{1\max}} (2) \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \langle l_a m_a | l_a' m_a' | l_1 m_1 \rangle A_{m_a m_a'}^{m_1} \quad (3.100)$$

tanımı yapıp (3.99) denklemini tekrar düzenlendiğinde

$$\left[\chi_{n_a l_a}^{m_a}(\zeta_a, \mathbf{r}_1) \right]^* \chi_{n_a' l_a'}^{m_a'}(\zeta_a', \mathbf{r}_1) = K_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha) \chi_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}_1) \quad (3.101)$$

ifadesi elde edilir. $\left[\chi_{n_b l_b}^{m_b}(\zeta_b, \mathbf{r}_2) \right]^* \chi_{n_b' l_b'}^{m_b'}(\zeta_b', \mathbf{r}_2)$ ifadesi için ise, (3.101) denklemini b ve b' indisli STO'lar için oluşturulup $\zeta_b + \zeta_b' = \beta$ ve $n_b + n_b' - 1 = n_2$ alınarak STO'lar cinsinden elde edilir. STO'ların çarpımları için yapılan genel tanımlar kullanıldığında Coulomb integrali aşağıdaki gibi olur.

$$C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = K_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha) K_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta) \iint \chi_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.102)$$

Bu ifadedeki integralin, ve $1/r_{12}$ teriminin Fourier dönüşümü için ise sırasıyla (3.30) ve (3.87) ile verilen tanımlardan faydalanıldığında Coulomb integrali aşağıdaki gibi elde edilir.

$$C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = K_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha) K_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta) 4\pi \int \frac{e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}}}{p^2} U_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{p}) U_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{p}) d\mathbf{p} \quad (3.103)$$

3.5.1 Tek-merkezli Coulomb integrali

Tek merkezli Coulomb integrali, (3.103) denkleminde $R=0$ durumuna karşılık gelmektedir. (3.42) ile verilen FT-STO'lar bu ifadede kullanıldığında

$$C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; 0) = K_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha) K_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta) 4\pi N_{n_1, l_1}(\alpha) N_{n_2, l_2}(\beta) (-i)^{l_1 + l_2}$$

$$\int_0^\infty \frac{p^{l_1 + l_2 + 2} C_{n_1 - l_1}^{l_1 + 1} \left(\alpha / \sqrt{\alpha^2 + p^2} \right) C_{n_2 - l_2}^{l_2 + 1} \left(\beta / \sqrt{\beta^2 + p^2} \right)}{p^2 (\alpha^2 + p^2)^{(n_1 + l_1 + 2)/2} (\beta^2 + p^2)^{(n_2 + l_2 + 2)/2}} dp \quad (3.104)$$

$$\int_0^{2\pi} Y_{l_1}^{m_1}(\theta_p, \varphi_p) Y_{l_2}^{m_2}(\theta_p, \varphi_p) \sin \theta_p d\theta_p d\varphi_p$$

denklemleri ile karşılaştırılır. Burada açılara bağlı integral küresel harmonikler için diklik koşuludur ve (2.60) denklemleri ile verilmiştir. Bu düzenleme ile birlikte tek-merkezli Coulomb integralinin genel tanımı aşağıdaki gibi olur.

$$C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; 0) = \delta_{l_1 l_2, m_1 m_2} K_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha) K_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta) N_{n_1, l_1}(\alpha) N_{n_2, l_2}(\beta) 4\pi (-i)^{l_1 + l_2}$$

$$\int_0^\infty \frac{p^{l_1 + l_2 + 2} C_{n_1 - l_1}^{l_1 + 1} \left(\alpha / \sqrt{\alpha^2 + p^2} \right) C_{n_2 - l_2}^{l_2 + 1} \left(\beta / \sqrt{\beta^2 + p^2} \right)}{p^2 (\alpha^2 + p^2)^{(n_1 + l_1 + 2)/2} (\beta^2 + p^2)^{(n_2 + l_2 + 2)/2}} dp \quad (3.105)$$

1.Durum:

Aynı perdeleme sabitli tek-merkezli Coulomb integrali (3.105) denkleminde $\alpha = \beta$ durumuna karşılık gelir. (3.105) denklemleri bu durum için düzenlendiğinde

$$C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \alpha; 0) = \delta_{l_1 l_2, m_1 m_2} K_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha) K_{n_2 l_2}^{m_2}(\alpha) N_{n_1, l_1}(\alpha) N_{n_2, l_2}(\alpha) 4\pi (-i)^{l_1 + l_2}$$

$$\int_0^\infty \frac{p^{l_1 + l_2 + 2} C_{n_1 - l_1}^{l_1 + 1} \left(\alpha / \sqrt{\alpha^2 + p^2} \right) C_{n_2 - l_2}^{l_2 + 1} \left(\alpha / \sqrt{\alpha^2 + p^2} \right)}{p^2 (\alpha^2 + p^2)^{(n_1 + n_2 + l_1 + l_2 + 4)/2}} dp \quad (3.106)$$

ifadesi ile karşılaştırılır. Bu ifadeye (3.52) ile verilen aynı değişkenli iki Gegenbauer polinomunun çarpımı uygulanıp katsayılar düzenlendiğinde

$$C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \alpha; 0) = \delta_{l_1 l_2, m_1 m_2} K_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha) K_{n_2 l_2}^{m_2}(\alpha) N_{n_1, l_1}(\alpha) N_{n_2, l_2}(\alpha) 4\pi (-i)^{l_1 + l_2}$$

$$\sum_{s=0}^{E((n_1 - l_1)/2) + E((n_2 - l_2)/2)} (-1)^s a_s(l_1 + 1, n_1 - l_1; l_2 + 1, n_2 - l_2) \quad (3.107)$$

$$(2\alpha)^{n_1-l_1+n_2-l_2-2s} \int_0^\infty \frac{p^{l_1+l_2}}{(\alpha^2+p^2)^{n_1+n_2-s+2}} dp$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadedeki integral için

$$\int_0^\infty \frac{x^{\mu-1}}{(p+qx^v)^{n+1}} dx = \frac{1}{vp^{n+1}} \left(\frac{p}{q}\right)^{\mu/v} \frac{\Gamma\left(\frac{\mu}{v}\right)\Gamma\left(1+n-\frac{\mu}{v}\right)}{\Gamma(1+n)} \quad (3.108)$$

şeklinde bir tanım yapılmıştır [28]. Bu tanımda $\left\{0 < \frac{\mu}{v} < n+1, p \neq 0, q \neq 0\right\}$ 'dir.

(3.108) ifadesindeki integralde $q=1, p=\alpha, v=2, \mu=l_1+l_2+1$ ve $n=n_1+n_2-s-r+1$ alındığında

$$\int_0^\infty \frac{p^{l_1+l_2}}{(\alpha^2+p^2)^{n_1+n_2-s-r+2}} dp \quad (3.109)$$

$$= \frac{1}{\alpha^{2n_1+2n_2-l_1-l_2-2s-2r+3} (l_1+l_2+1) F_{(l_1+l_2+1)/2}(n_1+n_2-s-r+1)}$$

elde edilir ve tekrar (3.107) ifadesinde yerine yazılıp katsayılar tekrar düzenlendiğinde aynı perdeleme sabitli tek-merkezli Coulomb integrali aşağıdaki gibi elde edilir [36].

$$C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \alpha; 0) = \delta_{l_1 l_2, m_1 m_2} K_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha) K_{n_2 l_2}^{m_2}(\alpha) \frac{(-i)^{l_1+l_2} 2^{2n_1+2n_2+4} l_1! (n_1-l_1)! l_2! (n_2-l_2)!}{\alpha^2 (l_1+l_1+1) \sqrt{(2n_1)! (2n_2)!}}$$

$$\sum_{s=0}^{E((n_1-l_1)/2)+E((n_2-l_2)/2)} (-1)^s \frac{\alpha_s (l_1+1, n_1-l_1; l_2+1, n_2-l_2)}{2^{2s} F_{(l_1+l_2+1)/2}(n_1+n_2-s+1)} \quad (3.110)$$

2.Durum:

Farklı perdeleme sabitli tek-merkezli Coulomb integrali ise, (3.105) ifadesi ile verilmiştir. Bu ifadede (3.40) denklemi ile verilen Gegenbauer polinomu tanımı kullanıldığında

$$C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; 0) = \delta_{l_1 l_2, m_1 m_2} K_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha) K_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta) N_{n_1, l_1}(\alpha) N_{n_2, l_2}(\beta) 4\pi (-i)^{l_1+l_2}$$

$$\sum_{s=0}^{E((n_1-l_1/2))} \sum_{r=0}^{E((n_2-l_2/2))} (-1)^{s+r} \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{(2\alpha)^{2s-n_1+l_1} (2\beta)^{2r-n_2+l_2}} \quad (3.111)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{p^{l_1+l_2}}{(\alpha^2+p^2)^{n_1-s+1} (\beta^2+p^2)^{n_2-r+1}} dp$$

ifadesi ile karşılaştırılır. Buradaki integralin paydasındaki ifade için (3.69) denklemini ile tanımlı Taylor açılımı kullanılır. Bu açılımda $n_1 \rightarrow n_1$, $n_2 \rightarrow n_2$, $l_1 \rightarrow -s$, $l_2 \rightarrow -r$ alınıp oluşan ifade (3.111) denkleminde uygulandığında

$$C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; 0) = \delta_{l_1 l_2, m_1 m_2} K_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha) K_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta) N_{n_1, l_1}(\alpha) N_{n_2, l_2}(\beta) 4\pi (-i)^{l_1+l_2}$$

$$\sum_{s=0}^{E((n_1-l_1/2))} \sum_{r=0}^{E((n_2-l_2/2))} (-1)^{s+r} \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{(2\alpha)^{2s-n_1+l_1} (2\beta)^{2r-n_2+l_2}}$$

$$\left\{ \frac{(-1)^{n_2-r+1}}{(n_2-r)!} \sum_{v_1=0}^{n_1-s} \frac{(n_1+n_2-s-r-v_1)!}{(n_1-s-v_1)!} \right.$$

(3.112)

$$\left. (\alpha^2 - \beta^2)^{v_1-n_1-n_2+s+r-1} \int_0^{\infty} \frac{p^{l_1+l_2}}{(\alpha^2-p^2)^{v_1+1}} dp \right.$$

$$\left. + \frac{(-1)^{n_1-s+1}}{(n_1-s)!} \sum_{v_2=0}^{n_2-r} \frac{(n_1+n_2-s-r-v_2)!}{(n_2-r-v_2)!} \right.$$

$$\left. (\beta^2 - \alpha^2)^{v_2-n_1-n_2+s+r-1} \int_0^{\infty} \frac{p^{l_1+l_2}}{(\beta^2-p^2)^{v_2+1}} dp \right\}$$

ifadesi elde edilir. Buradaki integrallerin çözümü için (3.108) tanımından yararlanılıp katsayılar için bazı düzenlemeler yapıldığında tek-merkezli farklı perdeleme sabitli Coulomb integrali aşağıdaki gibi elde edilir.

$$C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; 0) = \delta_{l_1 l_2, m_1 m_2} K_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha) K_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta)$$

$$\begin{aligned}
& \frac{(-i)^{l_1+l_2} (-1)^{n_2} 2^{2n_1+2n_2+4} \alpha^{2n_1-l_1+1/2} \beta^{2n_2-l_2+1/2} l_1! (n_1-l_1)! l_2! (n_2-l_2)!}{(l_1+l_2+1) \sqrt{(2n_1)! (2n_2)!}} \\
& \sum_{s=0}^{E((n_1-l_1/2))} \sum_{r=0}^{E((n_2-l_2/2))} (-1)^s \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{(2\alpha)^{2s} (2\beta)^{2r} (\alpha^2 - \beta^2)^{n_1+n_2-s-r+1}} \quad (3.113) \\
& \left\{ \frac{\alpha^{l_1+l_2-1}}{(n_2-r)!} \sum_{v_1=0}^{n_1-s} \frac{(n_1+n_2-s-r-v_1)! (1-\beta^2/\alpha^2)^{v_1}}{(n_1-s-v_1)! F_{(l_1+l_2+1)/2}(v_1)} \right. \\
& \left. + \frac{\beta^{l_1+l_2-1}}{(n_1-s)!} \sum_{v_2=0}^{n_2-r} \frac{(n_1+n_2-s-r-v_2)! (1-\alpha^2/\beta^2)^{v_2}}{(n_2-r-v_2)! F_{(l_1+l_2+1)/2}(v_2)} \right\}
\end{aligned}$$

3.5.2 İki-merkezli Coulomb integrali

İki-merkezli Coulomb integrali (3.103) ifadesinde (3.42) ile verilen FT-STO ve (3.36) ile verilen düzlem dalga açılımı kullanıldığında aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\begin{aligned}
C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) &= K_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha) K_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta) N_{n_1, l_1}(\alpha) N_{n_2, l_2}(\beta) 16\pi^2 (-i)^{l_1+l_2} \\
& \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (-i)^l Y_l^{m*}(\theta, \varphi) \\
& \int_0^{\infty} \frac{j_l(pR) p^{l_1+l_2+2} C_{n_1-l_1}^{l_1+1} \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2+p^2}} \right) C_{n_2-l_2}^{l_2+1} \left(\frac{\beta}{\sqrt{\beta^2+p^2}} \right)}{p^2 (\alpha^2+p^2)^{(n_1+l_1+2)/2} (\beta^2+p^2)^{(n_2+l_2+2)/2}} dp \quad (3.114) \\
& \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_{l_1}^{m_1*}(\theta_p, \varphi_p) Y_{l_2}^{m_2}(\theta_p, \varphi_p) Y_l^m(\theta_p, \varphi_p) \sin \theta_p d\theta_p d\varphi_p
\end{aligned}$$

Buradaki açılar üzerinden integral (2.74) ifadesi ile tanımlanmıştır. Bu tanım (3.114) ifadesinde kullanıldığında iki-merkezli Coulomb integrali aşağıdaki gibi olur.

$$\begin{aligned}
C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) &= K_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha) K_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta) N_{n_1, l_1}(\alpha) N_{n_2, l_2}(\beta) 16\pi^2 (-i)^{l_1+l_2} \\
& \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} \sum_{m=-l}^l (-i)^l \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle A_{m_1 m_2}^m Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (3.115)
\end{aligned}$$

$$\int_0^{\infty} \frac{j_l(pR) p^{l+l_2+2} C_{n_1-l_1}^{l_1+1} \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2+p^2}} \right) C_{n_2-l_2}^{l_2+1} \left(\frac{\beta}{\sqrt{\beta^2+p^2}} \right)}{p^2 (\alpha^2+p^2)^{(n_1+l_1+2)/2} (\beta^2+p^2)^{(n_2+l_2+2)/2}} dp$$

Bu ifade aynı ve farklı perdeleme sabitli STO'lar için oluşturulduğunda bu durumlara karşılık gelen Coulomb integralleri elde edilir.

1.Durum:

Aynı perdeleme sabitli iki-merkezli Coulomb integrali için (3.115) ifadesinde $\alpha = \beta$ alınıp bazı düzenlemeler yapıldığında

$$C_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\alpha, \alpha; \mathbf{R}) = K_{n_1, l_1}^{m_1}(\alpha) K_{n_2, l_2}^{m_2}(\alpha) N_{n_1, l_1}(\alpha) N_{n_2, l_2}(\alpha) 16\pi^2 (-i)^{l_1+l_2} \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} \sum_{m=-l}^l (-i)^l \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle A_{m_1, m_2}^m Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (3.116)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{j_l(pR) p^{l+l_2+2} C_{n_1-l_1}^{l_1+1} \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2+p^2}} \right) C_{n_2-l_2}^{l_2+1} \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2+p^2}} \right)}{p^2 (\alpha^2+p^2)^{(n_1+n_2+l_2+l_1+4)/2}} dp$$

ifadesi ile karşılaştırılır. Bu ifade aynı değişkenli iki Gegenbauer polinomunun çarpımı için (3.52) tanımı kullanılıp katsayılar yeniden düzenlendiğinde

$$C_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\alpha, \alpha; \mathbf{R}) = K_{n_1, l_1}^{m_1}(\alpha) K_{n_2, l_2}^{m_2}(\alpha) N_{n_1, l_1}(\alpha) N_{n_2, l_2}(\alpha) 16\pi^2 (-i)^{l_1+l_2} \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} \sum_{m=-l}^l (-i)^l \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle A_{m_1, m_2}^m Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (3.117)$$

$$\sum_{s=0}^{E((n_1-l_1/2))+E((n_2-l_2/2))} (-1)^s a_s(l_1+1, n_1-l_1; l_2+1, n_2-l_2) (2\alpha)^{n_1+n_2-l_1-l_2-2s}$$

$$\int_0^{\infty} \frac{p^{l+l_2+2} j_l(pR)}{p^2 (\alpha^2+p^2)^{n_1+n_2-s+2}} dp$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade (3.55) tanımı yardımıyla $l_1+l_2=2L+l$ şeklinde alınıp p^{2L} için (3.56) denklemleri ile verilen açılım yapıldığında ve bununla ilgili katsayılar düzenleme yapıldığında

$$\begin{aligned}
C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \alpha; \mathbf{R}) &= K_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha) K_{n_2 l_2}^{m_2}(\alpha) N_{n_1, l_1}(\alpha) N_{n_2, l_2}(\alpha) 16\pi^2 (-1)^{l_1 + l_2} \\
&\sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} (2) \sum_{m=-l}^l \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle A_{m_1 m_2}^m Y_l^m(\theta, \varphi) \\
&\sum_{s=0}^{E((n_1 - l_1/2)) + E((n_2 - l_2/2))} (-1)^s a_s(l_1 + 1, n_1 - l_1; l_2 + 1, n_2 - l_2) (2\alpha)^{n_1 + n_2 - l_1 - l_2 - 2s} \\
&\sum_{t=0}^L (-1)^t \alpha^{2L - 2t} F_t(L) \int_0^\infty \frac{p^{l+2} j_l(pR)}{p^2 (\alpha^2 + p^2)^{n_1 + n_2 - s - t + 2}} dp
\end{aligned} \tag{3.118}$$

ifadesi ile karşılaştırılır. Buradaki integralin paydasındaki ifadenin Taylor açılımı açılımı için (3.76) denkleminde $n \rightarrow n_1 + n_2$ ve $l \rightarrow -s - r - t + 1$ alınır ve elde edilen ifade (3.118) denkleminde yerine yazılıp, küresel harmoniklerle ilgili düzenleme yapıldığında

$$\begin{aligned}
C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \alpha; \mathbf{R}) &= K_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha) K_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta) N_{n_1, l_1}(\alpha) N_{n_2, l_2}(\alpha) 16\pi^2 (-1)^{l_1 + l_2} \\
&\sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} (2) \sum_{m=-l}^l \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle A_{m_1 m_2}^m Y_l^m(\theta, \varphi) \\
&\sum_{s=0}^{E((n_1 - l_1/2)) + E((n_2 - l_2/2))} (-1)^s a_s(l_1 + 1, n_1 - l_1; l_2 + 1, n_2 - l_2) (2\alpha)^{n_1 + n_2 - l_1 - l_2 - 2s} \\
&\sum_{t=0}^L (-1)^t \frac{F_t(L)}{\alpha^{2n_1 + 2n_2 - 2s - 2L + 4}} \left\{ Y_l^m(\theta, \varphi) \int_0^\infty j_l(pR) p^l dp \right. \\
&\left. - \sum_{v=0}^{n_1 + n_2 - s - t + 1} \alpha^{2v} Y_l^m(\theta, \varphi) \int_0^\infty \frac{j_l(pR) p^{l+2}}{(\alpha^2 + p^2)^{v+1}} dp \right\}
\end{aligned} \tag{3.119}$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadedeki integraller ile küresel harmoniklerin çarpımı sırasıyla (3.78) ve (3.65) denklemleri ile verilmiştir. (3.119) ifadesine bu denklemler uygulandığında ve katsayılarda bazı düzenlemeler yapıldığında aynı perdeleme sabitli iki-merkezli Coulomb integrali aşağıdaki gibi bulunur [36].

$$\begin{aligned}
C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \alpha; \mathbf{R}) &= K_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha) K_{n_2 l_2}^{m_2}(\alpha) \frac{\pi^2 (-1)^{l_1+l_2} 2^{2n_1+2n_2+5}}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2)}} \\
&\sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} (2) \sum_{m=-l}^l \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle A_{m_1 m_2}^m \\
&\sum_{s=0}^{E((n_1-l_1/2))+E((n_2-l_2/2))} (-1)^s \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1; l_2+1, n_2-l_2)}{\alpha^{l+3} 2^{2s}} \quad (3.120) \\
&\sum_{t=0}^L (-1)^t F_t(L) \left\{ (2l-1)!! \mathfrak{S}_l^m(\mathbf{R}) \right. \\
&\left. - \sum_{v=0}^{n_1+n_1-s-t+1} \frac{\alpha^{l-1/2}}{2^{2v+1/2}} \sum_{q=1}^{v-l} g_{v,q}^l \chi_{q+l,l}^m(\alpha, \mathbf{R}) \right\}
\end{aligned}$$

2.Durum:

Farklı perdeleme sabitli iki-merkezli Coulomb integrali için ise (3.115) ifadesinde (3.40) denklemi ile verilen Gegenbauer polinomlarının tanımı yapıp, katsayılar düzenlendiğinde

$$\begin{aligned}
C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) &= K_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha) K_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta) N_{n_1, l_1}(\alpha) N_{n_2, l_2}(\beta) 16\pi^2 (-i)^{l_1+l_2} \\
&\sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} (2) \sum_{m=-l}^l (-i)^l \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle A_{m_1 m_2}^m Y_l^m(\theta, \varphi) \\
&\sum_{s=0}^{E((n_1-l_1)/2)} \sum_{r=0}^{E((n_2-l_2)/2)} (-1)^{s+r} \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{(2\alpha)^{2s-n_1+l_1} (2\beta)^{2r-n_2+l_2}} \quad (3.121) \\
&\int_0^\infty \frac{p^{l_1+l_2+2} j_l(pR)}{p^2 (\alpha^2 + p^2)^{n_1-s-1} (\beta^2 + p^2)^{n_2-r-1}} dp
\end{aligned}$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadedeki integralin paydası için

$$p^{-2} (\alpha^2 + p^2)^{-(n_1+l_1+1)} (\beta^2 + p^2)^{-(n_2+l_2+1)} = \quad (3.122)$$

$$\frac{(-1)^{n_2+l_2+1}}{(n_2+l_2)!} \sum_{v=0}^{n_1+l_1} \frac{(n_1+n_2+l_1+l_2-v)! (\alpha^2 - \beta^2)^{v-n_1-n_2-l_1-l_2-1}}{(n_1+l_1-v)! p^2 (\alpha^2 + p^2)^{v+1}}$$

$$+ \frac{(-1)^{n_1+l_1+1}}{(n_1+l_1)!} \sum_{v=0}^{n_2+l_2} \frac{(n_1+n_2+l_1+l_2-v)! (\beta^2 - \alpha^2)^{v-n_1-n_2-l_1-l_2-1}}{(n_2+l_2-v)! p^2 (\beta^2 + p^2)^{v+1}}$$

şeklinde bir Taylor açılımı tanımı yapılmıştır [4]. Bu tanımda $n_1 \rightarrow n_1$, $n_2 \rightarrow n_2$, $l_1 \rightarrow -s$ ve $l_2 \rightarrow -r$ alınarak elde edilen ifade (3.121) denkleminde uygulanır. Elde edilen ifadede (3.55) ve (3.56) denklemleri ile verilen tanımlamalar yapıldığında

$$C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = K_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha) K_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta) N_{n_1, l_1}(\alpha) N_{n_2, l_2}(\beta) 16\pi^2 (-1)^{l_1+l_2}$$

$$(2\alpha)^{n_1-l_1} (2\beta)^{n_2-l_2} \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} \sum_{m=-l}^l \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle A_{m_1 m_2}^m Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$$\sum_{s=0}^{E((n_1-l_1)/2)} \sum_{r=0}^{E((n_2-l_2)/2)} (-1)^{s+r} \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{(2\alpha)^{2s} (2\beta)^{2r} (\alpha^2 - \beta^2)^{n_1+n_2-s-r+1}}$$

(3.123)

$$\sum_{t=0}^L (-1)^t F_t(L) \left\{ \frac{(-1)^{n_2-r+1}}{\alpha^{2t-2L} (n_2-r)!} \sum_{v_1=0}^{n_1-s} \frac{(n_1+n_2-s-r-v_1)!}{(n_1-s-v_1)!} \right.$$

$$\left. (\alpha^2 - \beta^2)^{v_1} \int_0^\infty \frac{p^{l+2} j_l(pR)}{p^2 (\alpha^2 + p^2)^{v_1-t+1}} dp + \frac{(-1)^{-n_2+r}}{\beta^{2t-2L} (n_1-s)!} \right.$$

$$\left. \sum_{v_2=0}^{n_2-r} \frac{(n_1+n_2-s-r-v_2)!}{(n_2-r-v_2)!} (\beta^2 - \alpha^2)^{v_2} \int_0^\infty \frac{p^{l+2} j_l(pR)}{p^2 (\beta^2 + p^2)^{v_2-t+1}} dp \right\}$$

denklemini elde edilir. Buradaki integrallerin paydaları için (3.76) denklemini ile verilen Taylor açılımı yapıp katsayılar düzenlendiğinde

$$C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = K_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha) K_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta) \frac{\pi (-1)^{l_1+l_2+n_2} 2^{2n_1+2n_2+6} \alpha^{2n_1-l_1+1/2} \beta^{2n_2-l_2+1/2}}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2)}}$$

$$\begin{aligned}
& (2\alpha)^{n_1-l_1} (2\beta)^{n_2-l_2} \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} (2) \sum_{m=-l}^l \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle A_{m_1 m_2}^m Y_l^m(\theta, \varphi) \\
& \sum_{s=0}^{E((n_1-l_1)/2)} \sum_{r=0}^{E((n_2-l_2)/2)} \sum_{t=0}^L (-1)^{t+s} F_t(L) \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{(2\alpha)^{2s} (2\beta)^{2r} (\alpha^2 - \beta^2)^{n_1+n_2-s-r+1}} \\
& \left\{ -\frac{\alpha^{l_1+l_2-l-2}}{(n_2-r)!} \sum_{v_1=0}^{n_1-s} \frac{(n_1+n_2-s-r-v_1)!}{(n_1-s-v_1)!} \left(1 - \frac{\beta^2}{\alpha^2}\right)^{v_1} \right. \\
& \left. \left\{ Y_l^m(\theta, \varphi) \int_0^\infty p^l j_l(pR) dp - \sum_{z_1=0}^{v_1-t} \alpha^{2z_1} Y_l^m(\theta, \varphi) \int_0^\infty \frac{p^{l+2} j_l(pR)}{(\alpha^2 + p^2)^{z_1+1}} dp \right\} \right. \\
& \left. + \frac{\beta^{l_1+l_2-l-2}}{(n_1-s)!} \sum_{v_2=0}^{n_2-r} \frac{(n_1+n_2-s-r-v_2)!}{(n_2-r-v_2)!} \left(1 - \frac{\alpha^2}{\beta^2}\right)^{v_2} \right. \\
& \left. \left\{ Y_l^m(\theta, \varphi) \int_0^\infty p^l j_l(pR) dp - \sum_{z_2=0}^{v_2-t} \beta^{2z_2} Y_l^m(\theta, \varphi) \int_0^\infty \frac{p^{l+2} j_l(pR)}{(\beta^2 + p^2)^{z_2+1}} dp \right\} \right\}
\end{aligned} \tag{3.124}$$

şeklinde bir ifade elde edilir. Bu ifadedeki integraller için (3.79) ve (3.65) ifadeleri kullanıldığında ise farklı perdeleme sabitli iki-merkezli Coulomb integrali aşağıdaki gibi elde edilir [36].

$$\begin{aligned}
C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) &= K_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha) K_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta) \frac{\pi (-1)^{l_1+l_2+n_2} 2^{2n_1+2n_2+6} \alpha^{2n_1-l_1+1/2} \beta^{2n_2-l_2+1/2}}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2)}} \\
& \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} (2) \sum_{m=-l}^l \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l m \rangle A_{m_1 m_2}^m \\
& \sum_{s=0}^{E((n_1-l_1)/2)} \sum_{r=0}^{E((n_2-l_2)/2)} \sum_{t=0}^L F_t(L) (-1)^{s+t} \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{(2\alpha)^{2s} (2\beta)^{2r} (\alpha^2 - \beta^2)^{n_1+n_2-s-r+1}} \\
& \left\{ -\frac{\alpha^{l_1+l_2-l-2}}{(n_2-r)!} \sum_{v_1=0}^{n_1-s} \frac{(n_1+n_2-s-r-v_1)!}{(n_1-s-v_1)!} \alpha^{2v_1+2} \left(1 - \frac{\alpha^2}{\beta^2}\right)^{v_1} \right.
\end{aligned} \tag{3.125}$$

$$\left\{ (2l-1)!! \mathfrak{S}_l^m(\mathbf{R}) - \sum_{z_1=0}^{v_1-l} \frac{\alpha^{l-1/2}}{2^{z_1+1/2}} \sum_{q_1=1}^{z_1-l} g_{z_1, q_1}^l \chi_{q_1+l, l}^m(\alpha, \mathbf{R}) \right\}$$

$$+ \frac{\beta^{l+l_2-l}}{(n_1-s)!} \sum_{v_2=0}^{n_2-r} \frac{(n_1+n_2-s-r-v_2)!}{(n_2+r-v_2)!} \beta^{2v_2+2} \left(1 - \frac{\alpha^2}{\beta^2} \right)^{v_2}$$

$$\left\{ (2l-1)!! \mathfrak{S}_l^m(\mathbf{R}) - \sum_{z_2=0}^{v_2-l} \frac{\alpha^{l-1/2}}{2^{z_2+1/2}} \sum_{q_2=1}^{z_2-l} g_{z_2, q_2}^l \chi_{q_2+l, l}^m(\beta, \mathbf{R}) \right\}$$

Farklı perdeleme sabitli iki-merkezli Coulomb integrali (3.86) ve (3.102) ifadeleri yardımıyla

$$C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = K_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha) K_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta) \int d\mathbf{r}_2 A_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{R} + \mathbf{r}_2) \chi_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r}_2) \quad (3.126)$$

şeklinde de ifade edilebilmektedir. Burada (3.86) ifadesinden

$$A_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{R} + \mathbf{r}_2) = \int d\mathbf{r}_1 \frac{\chi_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{r}_1)}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \quad (3.127)$$

olduğu kolayca görülebilmektedir. Temel nükleer etkileşim integrali için verilen (3.91) tanımı (3.126) denkleminde uygulandığında

$$C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = K_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha) K_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta) \frac{(-1)^{l_1} \pi 2^{2n_1+5/2}}{F_{l_1}(n_1) \sqrt{\alpha F_{n_1}(2n_1)}}$$

$$\sum_{s=0}^{\lfloor \frac{n_1-l_1}{2} \rfloor} (-1)^s \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1)}{2^{2s}} \quad (3.128)$$

$$\left\{ (2l_1-1)!! \left(\frac{\beta}{\alpha} \right)^{l_1+1} \int d\mathbf{r}_2 \mathfrak{S}_{l_1}^{m_1}(\beta(\mathbf{R} + \mathbf{r}_2)) \chi_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r}_2) \right.$$

$$\left. - \sum_{v=0}^{n_1-s} \frac{\alpha^{-3/2}}{2^{2v+1/2}} \sum_{q=1}^{v-l_1} g_{v, q}^l \int d\mathbf{r}_2 \chi_{q+l_1, l_1}^{m_1}(\alpha, \mathbf{R} + \mathbf{r}_2) \chi_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r}_2) \right\}$$

ifadesi elde edilir. Burada birinci integral için (3.73) ve ikinci integral için (3.2) denklemleri göz önüne alındığında sırasıyla $Z_{l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\beta, \beta; \mathbf{R})$ ve $S_{q+l_1, l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R})$ oldukları görülmektedir. Bu bilgiler doğrultusunda (3.128) ifadesi tekrar

düzenlendiğinde farklı perdeleme sabitli Coulomb integrali örtme integralleri cinsinden aşağıdaki gibi elde edilir.

$$C_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = K_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha) K_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta) \frac{(-1)^{l_1} \pi 2^{2n_1+5/2}}{F_{l_1}(n_1) \sqrt{\alpha F_{n_1}(2n_1)}}$$

$$\sum_{s=0}^{E((n_1-l_1)/2)} (-1)^s \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1)}{2^{2s}} \left\{ (2l_1-1)!! \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{l_1+1} Z_{l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\beta, \beta; \mathbf{R}) \right. \quad (3.129)$$

$$\left. - \sum_{v=0}^{n_1-s} \frac{\alpha^{-3/2}}{2^{2v+1/2}} \sum_{q=1}^{v-l_1} g_{v,q}^{l_1} S_{q+l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) \right\}$$

4. HESAPLAMALAR VE BULGULAR

Bu bölümde taban durumunda bulunan helyum atomu ve hidrojen molekülü için enerji hesabı, değişim ilkesi esasına dayanan HFR yöntemi ile yapılmıştır. Bu yöntemin içerdiği yaklaşımlardan biri olan Born-Oppenheimer yaklaşımı her iki sisteme de uygulanmıştır. İki elektronlu helyum atomu ve hidrojen molekülü için antisimetrik dalga fonksiyonları oluşturulmuştur. Bu aşamadan sonra HFR yöntemi uygulanmış, bu yöntemde karşılaşılan bir- ve iki-elektron integralleri helyum atomu için Bölüm 3'te verilen ilgili analitik ifadeler yardımıyla elde edilmiştir. HFR yönteminin uygulanmasıyla karşılaşılan denklemler ise SCF yöntemi ile çözülmüştür.

4.1 Helyum Atomu

İki elektronlu helyum atomu için Hamiltonian ifadesi

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1}^2 h_{\mu} + \frac{1}{r_{12}} \quad (4.1)$$

şeklinde olup, taban durum dalga fonksiyonu ise

$$\Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2) = \phi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(s_1)\beta(s_2) - \alpha(s_2)\beta(s_1)] \quad (4.2)$$

şeklinindedir. Bu durumda helyum atomunun enerji ifadesi değişim ilkesine göre aşağıdaki gibi olacaktır.

$$E = \frac{\langle \Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2) | \hat{H} | \Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2) \rangle}{\langle \Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2) | \Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2) \rangle} \quad (4.3)$$

$\Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2)$ ile tanımlanan dalga fonksiyonunun normalize olduğu göz önüne alındığında (4.3) ile verilen ifade aşağıdaki gibi olacaktır.

$$E = \langle \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \hat{H} | \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle \quad (4.4)$$

Bu ifadedeki dalga fonksiyonunun uzaysal kısmı ise aşağıdaki gibi tanımlıdır.

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2) \quad (4.5)$$

(4.5) ifadesinin (4.4)'e uygulanmasıyla enerji ifadesi, bir- ve iki-elektron işlemcileri cinsinden

$$E = \langle \phi(\mathbf{r}_1) | \hat{h}_1 | \phi(\mathbf{r}_1) \rangle + \langle \phi(\mathbf{r}_2) | \hat{h}_2 | \phi(\mathbf{r}_2) \rangle + \langle \phi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2) \rangle \quad (4.6)$$

şeklinde olacaktır. HFR yöntemine göre $\phi(\mathbf{r})$ fonksiyonları molekül orbitalleri temsil etmektedir. Bu molekül orbitaller (2.40) denklemi ile tanımlandığı gibi atomik orbitallerin çizgisel toplamıdır. Bu durumda helyum atomu için molekül orbitaller

$$\phi(\mathbf{r}) = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 \quad (4.7)$$

şeklinde olacaktır. Burada c_1 ve c_2 çizgisel birleşim katsayıları ve χ_μ

$$\chi_\mu(r) = \chi(1s; \zeta_\mu) = \left(\frac{\zeta_\mu^3}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\zeta_\mu r} \quad (4.8)$$

şeklinde, 1s orbitalleri için tanımlanmış STO'lardır. (4.7) ile verilen fonksiyonlar buldukları uzayda normalizedirler.

$$\langle \phi(\mathbf{r}) | \phi(\mathbf{r}) \rangle = 1$$

(4.7) ile tanımlı molekül orbitaller (4.6) denkleminde uygulandığında ve normalizasyon özellikleri göz önüne alındığında aşağıdaki ifadeler elde edilir.

$$E = 2(c_1^2 h_{11} + 2c_1 c_2 h_{12} + c_2^2 h_{22}) + c_1^2 g_{11} + 2c_1 c_2 g_{12} + c_2^2 g_{22} \quad (4.9)$$

$$c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22} = 1$$

Burada $S_{\mu\nu}$, $h_{\mu\nu}$ ve $g_{\mu\nu}$; örtme integralleri, bir- ve iki-elektron işlemcileridir ve aşağıdaki gibi tanımlıdır.

$$S_{\mu\nu} = S_{\nu\mu} = \langle \chi_\mu(\mathbf{r}_1) | \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \rangle = \langle \chi_\mu(\mathbf{r}_2) | \chi_\nu(\mathbf{r}_2) \rangle = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle \quad (4.10)$$

$$h_{\mu\nu} = h_{\nu\mu} = \int d\mathbf{r}_1 \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \right) \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned}
&= \int d\mathbf{r}_1 \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \hat{h}(\mathbf{r}_1) \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \\
&= \langle \chi_\mu(\mathbf{r}_1) | \hat{h}(\mathbf{r}_1) | \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \rangle = \langle \chi_\mu(\mathbf{r}_2) | \hat{h}(\mathbf{r}_2) | \chi_\nu(\mathbf{r}_2) \rangle \\
&= \langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\nu \rangle \\
g_{\mu\nu} = g_{\nu\mu} &= c_1^2 \langle \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \chi_1(\mathbf{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \chi_1(\mathbf{r}_2) \rangle \\
&+ c_1 c_2 \langle \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \chi_1(\mathbf{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \chi_2(\mathbf{r}_2) \rangle \\
&+ c_2 c_1 \langle \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \chi_2(\mathbf{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \chi_1(\mathbf{r}_2) \rangle \\
&+ c_2^2 \langle \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \chi_1(\mathbf{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \chi_2(\mathbf{r}_2) \rangle
\end{aligned} \tag{4.12}$$

Genel olarak, değişim ilkesinin (4.9) ile tanımlı enerji ifadesine uygulanmasıyla elde edilen HF eşitliği helyum atomu için

$$\sum_{\nu=1}^2 F_{\mu\nu} c_\nu = \varepsilon \sum_{\nu=1}^2 S_{\mu\nu} c_\nu \quad \mu = 1, 2 \tag{4.13}$$

şeklindedir. Burada

$$F_{\mu\nu}(c_1, c_2) = h_{\mu\nu} + g_{\mu\nu} \tag{4.14}$$

şeklinde tanımlı olan Fock matrisidir. HF eşitliğindeki örtme matrisinin elemanları genel haliyle (4.10) ifadesi ile verilmiştir. Helyum atomunun 1s orbitalleri için örtme matrisi elemanları, $\mu \rightarrow (100)$ ve $\nu \rightarrow (100)$ kuantum durumları olmak üzere, (3.8) ile verilen farklı perdeleme sabitli tek-merkezli örtme integrali ifadesinin kullanılmasıyla aşağıdaki gibi elde edilir.

$$S_{\mu\nu} = \frac{8(\zeta_\mu \zeta_\nu)^{3/2}}{(\zeta_\mu + \zeta_\nu)^3} \tag{4.15}$$

Daha önce çekirdek hamiltonyeni olarak tanımlanan ve (4.11) ile verilen $h_{\mu\nu}$ matris elemanları, (3.85) ve (3.94) ile verilen ifadeler yardımıyla aşağıdaki gibi bulunur.

$$h_{\mu\nu} = -\frac{\zeta_\nu^2}{2} S_{\mu\nu} - 4(Z - \zeta_\nu) \frac{(\zeta_\mu \zeta_\nu)^{3/2}}{(\zeta_\mu + \zeta_\nu)^2} \quad (4.16)$$

$g_{\mu\nu}$ matris elemanı iki-elektron integrallerini içermektedir. Genel haliyle (2.46) ifadesi ile verilen iki-elektron integralleri

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \langle \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \chi_\lambda(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \chi_\sigma(\mathbf{r}_2) \rangle \quad (4.17)$$

şeklindedir. Helyum atomunda ise iki-elektron integralleri (11|11), (11|12), (11|21), (11|22), (12|11), (12|12), (12|21), (12|22), (22|11), (22|12), (11|11), (22|21) ve (22|22)'dir. Bu integrallerin bazıları simetriktir. Yani herbir integrali hesaplamadan önce (4.17) ifadesi göz önüne alındığında bazılarının birbirine eşit olduğu görülmektedir ve birbiri ile eşit durumlar aşağıda verilmiştir:

$$(11|12) = (12|11) = (11|21) \quad (11|22) = (22|11)$$

$$(12|22) = (22|12) = (22|21) \quad (12|21) = (12|12)$$

Bu durumda hesaplanacak integraller (11|11), (11|12), (11|22), (12|21), (12|22) ve (22|22)'dir. Bu integraller (3.110) ve (3.114) ifadelerinde $n_1 = n_2 = 1$, $l_1 = l_2 = 0$ ve $m_1 = m_2 = 0$ durumlarına karşılık gelmektedir. (11|11), (22|22) ve (12|21) integralleri (3.110) ifadesinde sırasıyla $\alpha = 2\zeta_1$, $\alpha = 2\zeta_2$ ve $\alpha = \zeta_1 + \zeta_2$ alınarak aşağıdaki gibi elde edilir.

$$(11|11) = \frac{5}{8} \zeta_1 \quad (22|22) = \frac{5}{8} \zeta_2 \quad (12|21) = \frac{20(\zeta_1 \zeta_2)^3}{(\zeta_1 + \zeta_2)^5} \quad (4.18)$$

(3.114) ile verilen ifadede (11|22) integrali için $\alpha = 2\zeta_1$ ve $\beta = 2\zeta_2$, (11|12) integrali için $\alpha = 2\zeta_1$ ve $\beta = \zeta_1 + \zeta_2$, (12|22) integralleri için ise $\alpha = \zeta_1 + \zeta_2$ ve $\beta = 2\zeta_2$ alınarak

$$(11|22) = \frac{\zeta_1 \zeta_2}{\zeta_1 + \zeta_2} + \frac{(\zeta_1 \zeta_2)^2}{(\zeta_1 + \zeta_2)^3}$$

$$(11|12) = \frac{8(\zeta_1 \zeta_2)^{3/2} \zeta_1 (11\zeta_1^2 + 8\zeta_1 \zeta_2 + \zeta_2^2)}{(\zeta_1 + \zeta_2)^2 (3\zeta_1 + \zeta_2)^3} \quad (4.19)$$

$$(12|22) = \frac{8(\zeta_1 \zeta_2)^{3/2} \zeta_2 (11\zeta_1^2 + 8\zeta_1 \zeta_2 + \zeta_2^2)}{(\zeta_1 + \zeta_2)^2 (\zeta_1 + 3\zeta_2)^3}$$

şeklinde elde edilir. Helyum atomu için orbital üstleri $\zeta_1 = 1.45363$ ve $\zeta_2 = 2.91093$ 'tür. Bu değerler (4.15), (4.16), (4.18) ve (4.19) ifadelerine uygulanarak iki-elektron integralleri, $h_{\mu\nu}$ ve $S_{\mu\nu}$ matris elemanlarının değerleri elde edilir. Bu değerler aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 4.1. Helyum atomu için matris elemanları.

$$h_{11} = -1.85074 \quad h_{12} = -1.58510 \quad h_{22} = -1.88347$$

$$S_{11} = S_{22} = 1 \quad S_{12} = 0.908519$$

$$(11|11) = 0.908519 \quad (22|22) = 1.81933 \quad (11|22) = 1.18485$$

$$(12|21) = 0.956719 \quad (11|12) = 0.906058 \quad (12|12) = 1.30040$$

(4.13) ile verilen HF eşitliği $\mu = 1, 2$ ve $\nu = 1, 2$ için oluşturulup katsayılar düzenlendiğinde aşağıdaki denklemler elde edilir.

$$c_1 (F_{11} - \varepsilon S_{11}) + c_2 (F_{12} - \varepsilon S_{12}) = 0 \quad (4.20)$$

$$c_1 (F_{12} - \varepsilon S_{12}) + c_2 (F_{22} - \varepsilon S_{22}) = 0$$

Bu denklem takımı için bir seküler determinant oluşturulabilir:

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon S_{11} & F_{12} - \varepsilon S_{12} \\ F_{21} - \varepsilon S_{21} & F_{22} - \varepsilon S_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (4.21)$$

Burada Fock matrisinin $g_{\mu\nu}$ 'den dolayı c_1 'e ve c_2 'ye bağlı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle determinantın özdeğerinin belirlenebilmesi için c_1 'in ve c_2 'nin bilinmesi

gerekmektedir. Ancak c_1 ve c_2 , en küçük özdeğer ε için (4.20) denklemleri ile belirlenir. En küçük özdeğer de bilinmediği için sorun bu yöntemle çözülememektedir. Bu noktada Bölüm 2.5'te verilen SCF yöntemi bir çözüm sunmaktadır. Bu yöntemle göre öncelikle uygun olduğu düşünülen bir baz fonksiyonu seçilmektedir. Yani c_1 ve c_2 katsayıları başlangıçta keyfi seçilebilmektedir. Helyum atomu için $c_1 = c_2 = 0.50$ olduğu varsayalım. Bu durumda (4.21) determinantındaki Fock matrisi elemanları (4.14) tanımı yardımıyla aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\begin{aligned}
 F_{11} &= -0.874369 \\
 F_{12} &= -0.853493 \\
 F_{22} &= -0.183860
 \end{aligned} \tag{4.22}$$

Bulunan bu değerler ve ilgili örtme matrisi elemanları seküler determinannda yerine yazılırsa

$$\begin{vmatrix}
 -0.874369 - \varepsilon & -0.853493 - 0.837524\varepsilon \\
 -0.853493 - 0.837524\varepsilon & -0.183860 - \varepsilon
 \end{vmatrix} = 0 \tag{4.23}$$

determinantı ile karşılaşılır ve buradan

$$0.298554\varepsilon^2 - 0.371414\varepsilon - 0.567691 = 0 \tag{4.24}$$

denklemini elde edilir. Bu denklemin çözülmesiyle ε için iki değer elde edilir. Bunlar 2.13476 ve -0.890717 olup bunlardan küçük olanı ε özdeğeridir. ε için bu değer (4.20) denklemlerinde yerine yazılarak $c_1 = 6.57548c_2$ elde edilir. Bu ifade ise (4.9) denklemini ile verilen, orbital fonksiyonlarının normalizasyon koşulunda yerine yazılır ve c_1 ve c_2 değerleri bulunur. Böylece

$$\begin{aligned}
 c_1^2 + 2c_1c_2S_{12} + c_2^2 &= 1 \\
 (6.57548)c_2^2 + 2c_2(6.57548)S_{12} + c_2^2 &= 1
 \end{aligned} \tag{4.25}$$

$$c_2 = 0.134530 \quad c_1 = 0.884622$$

bulunur. Bulunan bu değerler ise (4.9) ile verilen enerji ifadesinde ve (4.14) ile verilen Fock matrisi elemanlarının hesaplanmasında kullanılarak aşağıdaki değerler elde edilir.

$$E = -2.39390 \quad F_{11} = -0.788038 \quad (4.26)$$

$$F_{12} = 0.762422 \quad F_{22} = -0.059960$$

Bu c_1 ve c_2 katsayıları için tekrar seküler determinant oluşturulur ve aynı işlemler tekrarlanır. Bu işlem katsayıların, Fock matrisi elemanlarının, orbital enerjilerinin ve helyum atomu enerjisinin bir önceki işlem sonucu ile uyumlu olana kadar sürdürülür. Tekrarlanan bu işlemler ardışık işlem olarak olarak isimlendirilir. Bu hesaplama ile ilgili sayısal sonuçlar Çizelge 4.2'de ve bununla ilgili akış şeması ise Ek B'de verilmiştir. Çizelgede N ardışık işlem sayısını göstermektedir. Çizelgeye bakıldığında enerji değerleri 4. ardışık işlemde itibaren uyumludur. Ancak diğer değerlerde bir önceki ile tam bir uyum olmadığı için hesaplama devam etmiştir. 10. ardışık işlemde ise tüm değerler bir öncekilerle uyumlu olduğundan hesaplama sona ermiştir. Burada elde edilen değerler Kaynak [7]'de verilen değerler ile uyumludur.

Çizelge 4.2. Helyum atomu için SCF yöntemi ile elde edilen değerler.

N	c_1	c_2	F_{11}	F_{12}	F_{22}	ε	E
1	0.500000	0.500000	-0.87437	-0.853493	-0.18386	-0.890717	-2.71234
2	0.835789	0.18964	-0.902672	-0.923175	-0.31545	-0.934544	-2.85713
3	0.845342	0.178940	-0.886271	-0.900502	-0.279784	-0.914721	-2.86150
4	0.843481	0.181028	-0.889460	-0.90492	-0.286743	-0.918563	-2.86167
5	0.843844	0.180621	-0.888838	-0.904058	-0.285386	-0.917813	-2.86167
6	0.843773	0.18070	-0.888959	-0.904226	-0.285651	-0.917959	-2.86167
7	0.843787	0.180685	-0.888936	-0.904193	-0.285599	-0.917931	-2.86167
8	0.843784	0.180688	-0.888940	-0.90420	-0.285609	-0.917936	-2.86167
9	0.843785	0.185687	-0.888940	-0.904198	-0.285607	-0.917935	-2.86167
10	0.843785	0.185687	-0.888940	-0.904199	-0.285608	-0.917935	-2.86167

4.2 Hidrojen Molekülü

Hidrojen molekülü için yapılan hesaplamalar da helyum atomunununkine benzerdir. Ancak helyum atomundan farklı olarak, hidrojen molekülünde iki atom bulunmaktadır. Bu durumda hidrojen molekülü için Hamiltonian ifadesi

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1}^2 \sum_{a=1}^2 h_{\mu a} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \quad (4.27)$$

şeklinde olacaktır. Dalga fonksiyonu iki elektronlu bir sistem için oluşturulmuş Slater determinantıdır.

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) \\ u_1(2) & u_2(2) \end{vmatrix} \quad (4.28)$$

(4.28) ifadesi ile verilen dalga fonksiyonunda u_i moleküler orbital fonksiyonlarının ortonormal oldukları bilinmektedir.

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij} \quad (4.29)$$

Spin orbitallerin içerdiği molekül orbitalleri için

$$\phi(\mathbf{r}) = c_A \chi_A + c_B \chi_B \quad (4.30)$$

şeklinde, hidrojen atomundaki 1s orbitallerini temsil eden Slater tip orbitallerin çizgisel toplamı tanımlanarak, Bölüm 2.5'te verilen Hartree-Fock-Roothan yönteminin hidrojen molekülüne uygulanması ile enerji ifadesi ve HF eşitliği aşağıdaki gibi elde edilir.

$$E = 2(c_A^2 h_{AA} + 2c_A c_B h_{AB} + c_B^2 h_{BB}) + c_A^2 g_{AA} + 2c_A c_B g_{AB} + c_B^2 g_{BB} + \frac{1}{R} \quad (4.31)$$

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} c_{\nu} = \epsilon \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu} \quad \mu = A, B \quad (3.32)$$

(4.32) ifadesindeki Fock matrisi elemanları ise aşağıdaki gibi tanımlıdır.

$$F_{\mu\nu}(c_A, c_B) = h_{\mu\nu} + g_{\mu\nu} \quad (4.33)$$

Ayrıca spin orbitallerinin ortonormallik özelliği nedeniyle

$$c_A^2 S_{AA} + 2c_A c_B S_{AB} + c_B^2 S_{BB} = 1 \quad (4.34)$$

ifadesi ile karşılaştırılır. Burada $\nu = A, B$ olmak üzere $S_{\mu\nu}$ örtme matris elemanlarının genel ifadesi (4.10) ile verilmiştir. $h_{\mu\nu}$ ve $g_{\mu\nu}$ ise aşağıdaki gibidir.

$$\begin{aligned}
h_{\mu\nu} &= h_{\nu\mu} = \int d\mathbf{r}_1 \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \right) \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \\
&= \int d\mathbf{r}_1 \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \hat{h}(\mathbf{r}_1) \chi_\nu(\mathbf{r}_1)
\end{aligned} \tag{4.35}$$

$$\begin{aligned}
&= \langle \chi_\mu(\mathbf{r}_1) | \hat{h}(\mathbf{r}_1) | \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \rangle = \langle \chi_\mu(\mathbf{r}_2) | \hat{h}(\mathbf{r}_2) | \chi_\nu(\mathbf{r}_2) \rangle \\
&= \langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\nu \rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g_{\mu\nu} = g_{\nu\mu} &= \sum_{t,u} c_t^* c_u \left[2 \langle \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \chi_t(\mathbf{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \chi_u(\mathbf{r}_2) \rangle \right. \\
&\quad \left. - \langle \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \chi_t(\mathbf{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_u(\mathbf{r}_1) \chi_\nu(\mathbf{r}_2) \rangle \right]
\end{aligned} \tag{4.36}$$

(4.36) ifadesinde $t = A, B$ ve $u = A, B$ 'dir. Yukarıda tanımlanan $h_{\mu\nu}$ integrali ve $g_{\mu\nu}$ 'nin içerdiği iki-elektron integralleri ile örtme integralinin analitik ifadeleri aşağıdaki gibidir [7].

$$h_{AA} = h_{BB} = \frac{\zeta^2}{2} - \zeta + \zeta \left(1 + \frac{1}{w} \right) e^{-2\zeta R} - \frac{1}{R} \tag{4.37}$$

$$h_{AB} = \frac{\zeta^2}{2} - \zeta - 2\zeta(1+w)e^{-w}$$

$$S_{AB}(w) = e^{-w} \left(1 + w + \frac{w^2}{3} \right) \tag{4.38}$$

$$\langle \chi_A(\mathbf{r}_1) \chi_A(\mathbf{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_A(\mathbf{r}_1) \chi_A(\mathbf{r}_2) \rangle = \frac{5\zeta}{8}$$

$$\langle \chi_A(\mathbf{r}_1) \chi_B(\mathbf{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_A(\mathbf{r}_1) \chi_B(\mathbf{r}_2) \rangle = \zeta \left[\frac{1}{w} - e^{-2w} \left(\frac{1}{w} + \frac{11}{8} + \frac{3w}{4} + \frac{w^2}{6} \right) \right] \tag{4.39}$$

$$\langle \chi_A(\mathbf{r}_1) \chi_A(\mathbf{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_A(\mathbf{r}_1) \chi_B(\mathbf{r}_2) \rangle = \zeta \left[e^{-w} \left(w + \frac{1}{8} + \frac{5}{16w} \right) + e^{-3w} \left(-\frac{1}{8} - \frac{5}{16w} \right) \right]$$

$$\begin{aligned}
\langle \chi_A(\mathbf{r}_1) \chi_A(\mathbf{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_B(\mathbf{r}_1) \chi_B(\mathbf{r}_2) \rangle &= \frac{\zeta}{5} \left\{ -e^{-2w} \left(-\frac{25}{8} + \frac{23w}{4} + 3w^2 + \frac{w^3}{3} \right) \right. \\
&\quad \left. + \frac{6}{w} \left[S^2(w)(\gamma + \ln w) - S'(w)^2 E_1(4w) + 2S(w)S'(w)E_1(2w) \right] \right\}
\end{aligned}$$

Burada

$$S'(w) = e^{-w} \left(1 - w + \frac{w^2}{3} \right)$$

$$E_1(x) = \int_x^{\infty} e^{-t} t^{-1} dt$$

ve γ Euler sabiti olup sayısal değeri $\gamma = 0.57721\dots$ dir. Yukarıda tanımlanan çekirdek Hamiltonian'ı, örtme ve iki-elektron integrallerinin $w = \zeta R$ olmak üzere, $\zeta = 1.19302$ ve $R = 1.38543$ 'deki sayısal değerleri ise Çizelgede 4.3'te verilmiştir [7].

Çizelge 4.3. Hidrojen molekülünün enerji hesabında karşılaşılan integral değerleri.

$$h_{AA} = h_{BB} = -1.13295 \quad h_{AB} = h_{BA} = -0.97475$$

$$S_{AA}(w) = S_{BB}(w) = 1 \quad S_{AB}(w) = 0.68242$$

$$\langle \chi_A(\mathbf{r}_1) \chi_A(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_A(\mathbf{r}_1) \chi_A(\mathbf{r}_2) \rangle = 0.745638$$

$$\langle \chi_A(\mathbf{r}_1) \chi_B(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_A(\mathbf{r}_1) \chi_B(\mathbf{r}_2) \rangle = 0.561008$$

$$\langle \chi_A(\mathbf{r}_1) \chi_A(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_A(\mathbf{r}_1) \chi_B(\mathbf{r}_2) \rangle = 0.446746$$

$$\langle \chi_A(\mathbf{r}_1) \chi_A(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_B(\mathbf{r}_1) \chi_B(\mathbf{r}_2) \rangle = 0.358659$$

Çizelge 4.3'te verilen sayısal değerler yardımıyla (4.36) denkleminde tanımlanan matris elemanları aşağıdaki gibi elde edilir.

$$g_{AA} = 0.74564c_A^2 + 0.89359c_Ac_B + 0.81335c_B^2$$

$$g_{AB} = g_{BA} = 0.44675c_A^2 + 0.36498c_Ac_B + 0.44675c_B^2$$

$$g_{BB} = 0.81336c_A^2 + 0.89349c_Ac_B + 0.74564c_B^2$$

Hidrojen molekülü için tanımlanan ve (4.32) denklemi ile verilen HF eşitliğinden

$$(F_{AA} - \varepsilon)c_A + (F_{AB} - \varepsilon S_{AB})c_B = 0 \quad (4.40)$$

$$(F_{AB} - \varepsilon S_{AB})c_A + (F_{BB} - \varepsilon)c_B = 0$$

denklemleri elde edilir. Bu denklem sistemi için

$$\begin{vmatrix} F_{AA} - \varepsilon & F_{AB} - \varepsilon S_{AB} \\ F_{AB} - \varepsilon S_{AB} & F_{BB} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (4.41)$$

şeklinde bir seküler determinant oluşturulabilir. Bu determinantın çözümü için Fock matrisi elemanlarının sayısal değerleri bilinmelidir. Başlangıç değerleri, SCF yönteminden de bilindiği gibi, çizgisel toplam katsayıları arasında $c_A/c_B = 2$ şeklinde keyfi bir oran belirlenerek elde edilebilir. Bu oran yardımıyla (4.34) ifadesinden $c_A = 0.71937$ ve $c_B = 0.35968$ bulunur. (4.31) ve (4.33) denkleminde bu değerler kullanılarak Fock matris elemanları ve enerji için aşağıdaki sayısal değerler elde edilir:

$$F_{AA} = -0.41068 \quad F_{AB} = -0.59133 \quad F_{BB} = -0.38440 \quad E = -1.08373$$

Elde edilen Fock matrisi elemanları (4.42) denkleminde yerine yazılıp seküler determinant çözümlendiğinde orbital enerjisi için $\varepsilon_1 = -0.58804$ ve $\varepsilon_2 = 0.61049$ şeklinde iki özdeğer elde edilir. Ayrıca (4.41) denklemlerinden faydalanarak c_A ve c_B arasında bir orantı katsayısı elde edilir.

$$\frac{c_A}{c_B} = \frac{F_{AB} - \varepsilon S_{AB}}{F_{AA} - \varepsilon} \quad (4.43)$$

Bu orantı katsayısının değeri hesaplanırken küçük olan enerji özdeğeri kullanılır ve bunun sonucunda $c_A/c_B = 1.0715$ bulunur. Bu oran tekrar (4.34) denkleminde yazılarak $c_A = 0.56391$ ve $c_B = 0.52627$ bulunur. Elde edilen bu yeni katsayılar ile Fock matrisi elemanları hesaplanıp, seküler determinant oluşturulur ve diğer işlemler tekrarlanır. Bu işlemler, helyum atomunda olduğu gibi, katsayıların, Fock matrisi elemanlarının, orbital enerjilerinin ve hidrojen molekülü enerjisinin bir önceki işlem

sonucu ile uyumlu olana kadar sürdürülür. Yapılan bu işlem ile ilgili akış şeması Ek B'de, hesaplanan sayısal değerler ise Çizelge 4.4'te verilmiştir. Hesaplanan bu değerler Kaynak [7]'de verilen değerlerle uyumludur.

Çizelge 4.4. Hidrojen molekülü için SCF yöntemi ile elde edilen değerler.

N	c_A	c_B	F_{AA}	F_{AB}	F_{BB}	ε_1	ε_2	E
1	0.56391	0.52626	-0.41067	-0.59133	-0.38439	-0.58803	0.61050	-1.08372
2	0.54711	0.54319	-0.40540	-0.60064	-0.40262	-0.59715	0.61913	-1.12774
3	0.54535	0.54494	-0.40423	-0.60074	-0.40394	-0.59725	0.61923	-1.12823
4	0.54517	0.54513	-0.40410	-0.60074	-0.40407	-0.59725	0.61923	-1.12823
5	0.54515	0.54515	-0.40409	-0.60074	-0.40408	-0.59725	0.61923	-1.12823

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Atom ve moleküllerin fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi noktasında, bu sistemler için bir anahtar görevi gören Schrödinger denkleminin çözümünün yapılabilmesi gerekmektedir. Ancak bu denklemin analitik çözümünün yalnızca hidrojen ve benzeri tek-elektronlu atomlar için mümkün olduğu, diğer sistemler için mümkün olmadığı bilinmektedir. Bu nedenle çok elektronlu sistemler için bazı teoriler geliştirilmiş olup, bu teoriler kendi içlerinde bazı yaklaşımlar ve yöntemler içerir. Bu yöntemlerden biri, bu çalışmada da kullanılan, HF ve HFR yöntemleridir. HF ve HFR yöntemlerinin moleküllere uygulanması ile çeşitli denklemler ile karşılaşılır. Bu denklemlerin çözümü için SCF yöntemi kullanılır. HF ve HFR yöntemlerinin uygulanması ile karşılaşılan denklemler integral ve diferansiyel ifadeler içermektedir. Bu ifadeler sayısal olarak çözülebilirken analitik olarak çözülemezler.

HF ve HFR yöntemlerinin uygulanması ile karşılaşılan integraller; tek-, iki- veya çok merkezli olabilmektedir. Bu integrallerin çözümü moleküler sistem hakkında bilgi edinilebilmesi noktasında oldukça önemlidir. STO'lar kullanılarak yapılan moleküler integral hesaplamalarında Fourier dönüşüm yöntemi ile iki-merkezli integraller tek merkezde ifade edilebilmektedir. Bölüm 3'te tek-merkezli örtme integrali doğrudan küresel koordinatlarda hesaplanmıştır. Yine bu bölümde iki-merkezli örtme [5, 26], tek- ve iki-merkezli Coulomb ve temel nükleer etkileşim [34] integralleri için Fourier dönüşüm yöntemi ve Taylor açılımı kullanılarak STO'lar cinsinden analitik ifadeler türetilmiştir. İki-merkezli nükleer etkileşim, kinetik enerji [6, 33] ve farklı perdeleme sabitli iki-merkezli Coulomb integrali küresel koordinatlarda yapılan basit düzenlemelerle örtme integralleri cinsinden ifade edilmiştir. Ayrıca iki-merkezli örtme integrali eliptik koordinatlarda yardımcı fonksiyonlar cinsinden elde edilmiştir [1].

Moleküler integraller için türetilen analitik ifadeler kullanılan koordinat sistemine ve yöntemine bağlı olarak sonsuz seri toplamlar içerebilmektedir. Bu türden ifadelerin sayısal hesabının yapılabilmesi serinin yakınsaklığına bağlıdır. Yani bu sonsuz seri toplamının belli bir sayı olması gerekmektedir. Eğer seri yakınsak ise

analitik ifade sayısal olarak hesaplanabilmektedir. Kaynak [4]'te BTO'lar kullanılarak Fourier dönüşüm yöntemi ve Taylor açılımı ile çeşitli moleküler integraller için sonsuz seri toplamlar içeren analitik ifadeler türetilmiştir. Burada yakınsaklık sınırları analiz edilerek sayısal olarak hesaplanabilirliği ortaya koyulmuştur.

Tüm moleküler integrallerin örtme integralleri cinsinden ifade edilebildiği bilinmektedir. Bu nedenle örtme integralleri için oluşturulan analitik ifadelerin sayısal hesaplanabilirliği oldukça önemlidir. Kaynaklarda STO'lar kullanılarak oluşturulan örtme integralleri için sonsuz seri toplamlar içeren analitik ifadeler türetilmiştir [5, 25, 27, 37-40]. Bu türden ifadelerin sayısal hesabı ardışık işlem mantığı ile yapılabilmektedir. Keyfi belirlenen bir hassasiyet ölçüsünde, birbiri ile uyumlu iki ardışık işlem sonucu, sayısal hesabı yapılan ifadenin değerini vermektedir. Bu uyum ancak serinin yakınsaklık sınırında sağlanabilmektedir. Sonsuz seri toplam içeren analitik ifadelerin sayısal hesabı bu şekilde yapılabilmektedir ancak hassasiyet ölçüsünün keyfi olarak belirlenmesi istenen bir durum değildir. Buna karşın, küresel koordinatlarda Fourier dönüşüm yöntemi kullanılarak ve paydalar için Taylor açılımı yapılarak elde edilen, (3.67) ve (3.72) denklemleri ile verilmiş aynı ve farklı perdeleme sabitli iki-merkezli örtme integralleri, sonsuz seri toplamlar içermediğinden sayısal hesaplamalar doğrudan yapılabilmektedir. Ayrıca Bölüm 3'te verilen diğer moleküler integraller de sonlu seri toplamlar içermektedir ve doğrudan hesaplanabilirler.

Moleküler integraller için oluşturulan analitik ifadelerin sayısal hesabı yapılırken, z_1 ve z_2 pozitif tamsayı olmak üzere, $-z_1!/-z_2!$ ifadeleri ile karşılaşırlar. Bu ifadeler için Mathematica 7 [16] ve benzer programlama dillerinde yapılan hesaplamalarda program hata vermektedir. Bu türden problemler Kaynak [41]'de verilen çalışma ile ortadan kaldırılmıştır.

Helyum atomunun ve hidrojen molekülünün kuantum mekaniğinde yeri oldukça önemlidir. Bunun nedeni daha ileri düzeydeki sistemler hakkında bilgi edinilebilmesine, olabilecek en basit düzeyde, imkan sağlamasıdır. Ancak görülüyor ki, basit olduğu düşünülen bu sistemlerde dahi bazı zorluklarla karşılaşılmaktadır. Bu zorluk SCF yönteminin uygulanmasında değil, karşılaşılan çeşitli integrallerin çözümündendir. En basit moleküllerden biri olan, iki elektrona sahip taban

durumundaki hidrojen molekülüne ait integrallerin hesaplanması dahi bazı güçlükleri içerirken, çok elektronlu sistemler için bu zorluk artmaktadır.

Bu çalışmanın dördüncü bölümünde, helyum ve hidrojen molekülüne HFR yöntemi uygulanmıştır. Helyum atomu için yapılan hesaplamalarda moleküler integraller Bölüm 3'te verilen ilgili ifadeler yardımıyla elde edilmiştir. Hidrojen molekülü için HFR eşitliğinin çözümünde karşılaşılan integrallerden bir-elektron integrallerinin çözümü doğrudan küresel koordinatlarda yapılabilmektedir. İki-elektron integrallerinden Coulomb integrali küresel koordinatlarda Fourier dönüşüm ve Taylor açılım yöntemleri kullanılarak sonlu seri toplamlar cinsinden ifade edilebilirken değiş-tokuş integrali bu şekilde ifade edilememektedir. Değiş-tokuş integrali $1s$ orbitalleri için, eliptik koordinatlarda STO'lar kullanılarak Kaynak [36]'da hesaplanmıştır. Bu çalışmada ise hidrojen molekülüne ait integrallerin sayısal ifadeleri Kaynak [7]'den alınmıştır.

Helyum atomunun ve hidrojen molekülünün enerjileri, çizgisel toplam katsayıları, Fock matris elemanları ve orbital enerjileri için SCF yönteminin sonuçları Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.4'de verilmiştir. Çizelge 4.2'de helyum atomunun enerjisinin bir önceki enerji değeri ile 5. ardışık işlemde uyumlu olduğu görülmektedir. Ancak Bölüm 2.5'te verilen SCF yöntemine göre, bu uyumun hesaplanan tüm elemanlarda sağlanması gerektiğinden ardışık işleme devam edilmiştir. 10. ardışık işlemde bu uyum sağlandığından işlem sonlandırılmıştır. Hidrojen molekülü için verilen Çizelge 4.4'de ise F_{AB} , ϵ_1 , ϵ_2 ve E değerlerinde 4. ardışık işlemde uyum görülmektedir. Ancak tüm elemanlarda sağlanması gereken uyum 5. ardışık işlemde mümkün olduğundan işlem burada sonlandırılmıştır. Helyum atomu ve hidrojen molekülü için yapılan bu hesaplamalar ile ilgili akış şeması Ek B'de verilmiş olup, ilgili hesaplama sonuçları Kaynak [7] ile uyumludur.

KAYNAKLAR

- [1] Pople, J. A., Beveridge, D. L., 1970. *Approximate molecular orbital theory*, McGraw-Hill, New York.
- [2] Roothaan C. C. J., 1951. New developments in molecular orbital theory, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 69-89.
- [3] Öztekin, E., Özcan S., 2007. Overlap integrals between irregular solid harmonics and STOs via the Fourier transform methods, *J. Math. Chem.*, 42, 337-351.
- [4] Weniger E.J., Grotendorst J., Steinborn E. O., 1985. Unified analytical treatment of Overlap, two-center nuclear attraction, and Coulomb integrals of B functions via the Fourier-transform method, *Phys. Rev. A*, 33, 3688-3705.
- [5] Yavuz M., Yükcü N., Öztekin E., Yılmaz H., Döndür S, 2005. On the evaluation overlap integrals with the same and different screening parameters over Slater type orbitals via the Fourier-Transform method, *Commun. Theor. Phys.*, 43, 151-158.
- [6] Roothaan C. C. J., 1951. A study of two-center integrals useful in calculations on molecular structure, *J. Chem. Phys.*, 19, 1445-1459.
- [7] McQuarrie D. A., 2008. *Quantum chemistry*, 2th ed., University science boks, California.
- [8] Szabo A., Ostlund N. S.,1996. *Modern quantum chemistry*, Dover Pub., New York.
- [9] Atkins P. W., 1983. *Molecular quantum mechanics*, 2th ed., Oxford University press, Oxford.
- [10] Pamuk H., 1979. *Kuantum kimyasına giriş*, Karadeniz Gazetecilik ve Matbaacılık A.Ş., Trabzon.
- [11] Weber, H. J., Arfken, G. B., 2003. *Mathematical methods for physicist*, 6th ed., Academic Press, London.
- [12] Guseinov I. I., Atav Ü., Özmen A., Yüksel H., Aliyeva T. H., 1997. Calculation of rotation coefficients for overlap integrals over arbitrary atomic orbitals, *Tr. J. Phys.*, 21, 1087-1092.
- [13] Bransden, B. H., Joachain, C. J., 2000. *Quantum mechanics*, 2th ed., Pearson Education Limited, England.
- [14] Guseinov I.I.,1970. Analytical evaluation of two-centre Coulomb, hybrid and one-electron integrals for Slater-type orbitals, *J. Phys. B*, 3, 1399-1412.
- [15] Guseinov I.I., 1995. On the evaluation of multielectron molecular integrals over Slater-type orbitals using binomial coefficients, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 336,17-20.
- [16] S. Wolfram Mathematica, 1998. *A system for doing mathematics by computer addision wesley*, New York.

- [17] Guseinov I. I., Özmen A., Atav Ü., Yüksel H., 1995. Computation of Clebsch-Gordan and Gaunt coefficients using Binomial coefficients, *J. Comp. Chem.*, 122, 343-347.
- [18] Weniger E. J., Steinborn E. O., 1982. Programs for the coupling of spherical harmonics, *Comput. Phys. Commun.*, 25, 149-157.
- [19] Xu Y., 1996. Fast evaluation of Gaunt coefficients, *Math. Comp.*, 65, 1601-1612.
- [20] Guseinov I. I., Mamedov B. A., 2005. Algorithm for the storage of Clebsch-Gordan and Gaunt coefficients with the same selection rule and its application to multicenter integrals, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 175, 177-181.
- [21] Sebielleu D., 1998. On the computation of the integrated products of three spherical harmonics, *J. Phys. A.*, 31, 7157-7168.
- [22] Öztekin E., Yavuz M., Atalay S., 2001. Formulas and numerical table for the radial part of overlap integrals with the same screening parameters of Slater-type orbitals, *Theor. Chem.*, 106, 264-270.
- [23] Slater J. C., 1932. Analytic atomic wave functions, *Phys. Rev.*, 42, 33-43.
- [24] Barnett M. P., 2000. Symbolic calculation of auxiliary functions for molecular integrals over Slater orbitals, *Int. J. Quant. Chem.*, 76, 464-472.
- [25] Magnasco V., Rapallo A., Casanova N., 1999. New translation method for STOs and its application to calculation of overlap integrals, *Int. J. Quant. Chem.*, 73, 333-340.
- [26] Özey S., Öztekin E., 2013. Recurrence relations for radial parts of STOs and evaluation of overlap integrals via the Fourier transform methods, *Adv. Quant. Chem.*, 67, 245-265.
- [27] Baba-Ahmed A., Mekelleche M. S., 2000. Unified analytical treatment of one-electron two-center integrals with noninteger n Slater-type orbitals, *Theor. Chem.*, 103, 463-468.
- [28] Gadshteyn I. S., Ryzhik I. M., 2007. *Tables of integrals, sums, series and products*, 7th ed., Academic press, USA.
- [29] Steinborn E. O., Grotendorst J., 1988. Numerical evaluation of molecular one- and two-electron multicenter integrals with exponential-type orbitals via the Fourier transform method, *Phys. Rev. A*, 38, 3857-3876.
- [30] Geller M., 1963. Two-electron, one- and two-center integrals, *J. Chem. Phys.*, 39, 853-854.
- [31] Guseinov I. I., İlik A., Allahverdiyev S. I., 1996. On the evaluation of overlap integrals with the same screening parameters of Slater-type orbitals using binomial coefficients, *I. J. Quant. Chem.*, 60, 637-640.
- [32] Guseinov I. I., 1987. Use of expansion formulas for Slater type orbitals in evaluation of overlap integrals, *J. Mol. Sci. (Wuhan, China)*, 5(2), 169-174.
- [33] Fernandez J., Lopez R., Ramirez G., 1988. Calculation of the one-electron two-center integrals with STOs using recurrence-based algorithms, *J. Comp. Chem.*, 9, 790-797.

- [34] Özcan S., Öztekin E., 2009. Analytical evaluation for two-center nuclear attraction integrals over Slater type orbitals by using Fourier transform method, *J. Math. Chem.*, 45, 1153-1165.
- [35] Wahl C. A., Cade E. P., Roothaan C. C. J., 1964. Study of two-center integrals useful in calculations on molecular structure. V. General Methods for diatomic integrals applicable digital computers, *J. Chem. Phys.*, 41, 2578.
- [36] Ozdogan T., Ruiz M. B., 2008. *Recent advances computational chemistry: Molecular integrals over Slater orbitals*, Transworld research network, India.
- [37] Guseinov I. I., Mamedov B. A., Öner F., Hüseyin F., 2001. Computation of molecular integrals over Slater-type orbitals. VIII. Calculation of overlap integrals with different screening parameters using series expansion formulas for Slater-type orbitals, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 545, 265-270.
- [38] Öztekin E., Yavuz M., Atalay S., 2001. Calculation of overlap integrals using recurrence-based algorithms, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 544, 69-77.
- [39] Öztekin E., 2004. Overlap integrals with respect to quantum numbers over Slater-type orbitals via the Fourier-transform method, *Int. J. Quant. Chem.*, 100, 236-243.
- [40] Guseinov I. I., Mamedov B. A., 2002. Evaluation of overlap integrals with integer and noninteger n Slater-type orbitals using auxiliary functions, *J. Mol. Model.*, 8, 272-276.
- [41] Yükcü N., Öztekin E., 2013. Strategies on the evaluation of binomial coefficients for all integers, *Comp. Math. and Math. Phys.*, 53, 1-7.

EKLER

EK A: Gaunt katsayıları için oluşturulmuş program.

EK B: HF- SCF akış şeması.

EK A

Burada moleküler integral hesaplamalarında karşılaşılan üç küresel harmoniğin tüm katı açılı üzerinden integrali olan Gaunt katsayıları için (2.68) ifadesi kullanılarak Mathematica 7'de oluşturulmuş program verilmiştir. Bu programda lx , $l1x$, $l2x$, $m11x$ ve $m22x$ ilgili l ve m kuantum sayılarını göstermektedir.

Program (Gaunt Katsayıları)

```
Gaunt[lx_, l1x_, m11x_, l2x_, m22x_] := Block[{gk},  
  
  g =  $\frac{l1x + l2x + 1}{2}$ ;  
  
  m1x = m11x;  
  
  m2x = m22x;  
  
  If[And[lx ≥ Abs[m11x - m22x], And[m11x < 0, m22x ≥ 0]],  
  
    m1x = -m11x;  
  
    m2x = -m22x];  
  
  If[And[lx ≥ 0, And[m11x < 0, m22x < 0]],  
  
    m1x = -m11x;  
  
    m2x = -m22x];  
  
  mx = m1x - m2x;  
  
  kat1 =  $\left( g - l2x + m2x + \frac{\text{Abs}[m1x] + \text{Abs}[m2x] + \text{Abs}[mx]}{2} \right)$ ;  
  
  If[kat1/2 == IntegerPart[kat1/2], ks = 1, ks = -1];  
  
  a = ks * (g! * (2 * lx)! * (l1x + l2x - lx)! /  
    ((2 * g + 1) * (g - l1x)! * (lx - g + l1x)! * (g - lx)! * (l1x + l2x + lx)!);  
  
  b =  $\sqrt{((2 * l1x + 1) * (2 * l2x + 1) * (lx + mx)! * (lx - mx)! * (l1x - m1x)! * (l2x - mx + m1x)! / ((l1x + m1x)! * (l2x + mx - m1x)!)) * \frac{(lx + mx)!}{(2 * lx)!}}$ ;  
  
  d =  $\frac{(l2x + mx - m1x)!}{(lx + mx)! * (l2x - m2x)!}$ ;  
  
  kat = a * b * d;  
  
  top = 0;  
  
  asin = Max[0, lx - m1x - l2x];  
  
  usin = Min[l1x - Abs[m1x], lx - mx, lx - m1x + l2x];
```

```

For[t = asin, t ≤ usin, t = t + 1,

  terim = ((-1)^t) * ((l1x + m1x + t)! * (l2x - m2x + lx - mx - t)!) /
          (t! * (l1x - m1x - t)! * (l2x - lx + m1x + t)! * (lx - mx - t)!);

  top = top + terim];

If[1 < Abs[m1x - m2x], gaunt = 0,

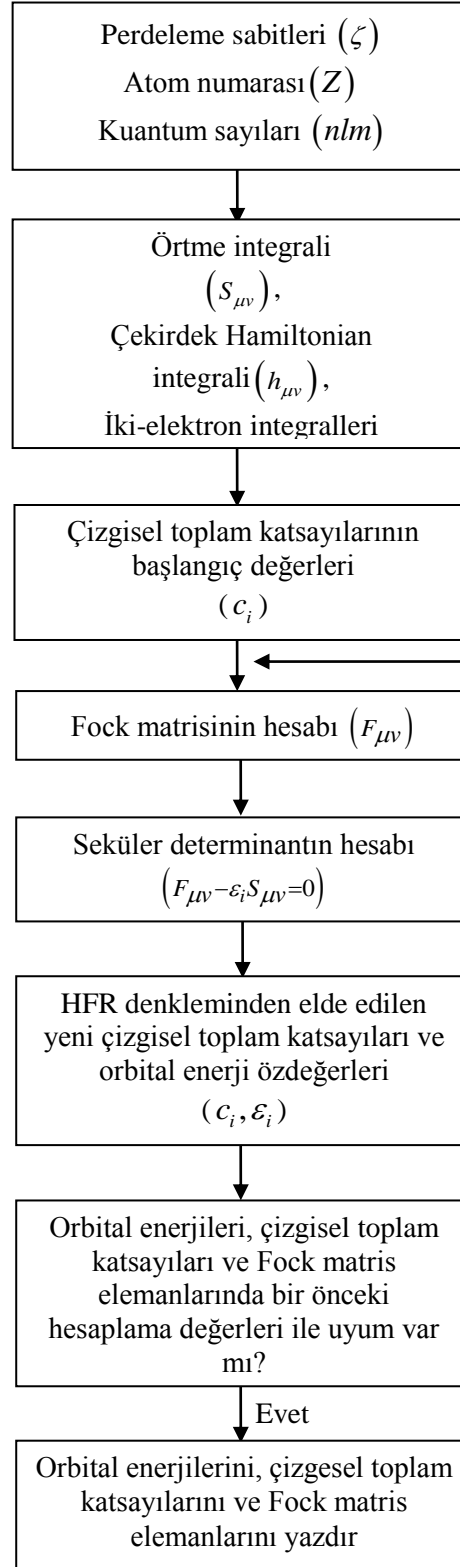
  gaunt =  $\sqrt{\frac{2 * lx + 1}{4 * Pi} * kat * top}$ ];

gk = gaunt];

l = Input["l="];
l1 = Input["l1="];
m1 = Input["m1="];
l2 = Input["l2="];
m2 = Input["m2="];
Print[N[Gaunt[l, l1, m1, l2, m2], 35]]

```

EK B



ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı : Sılay Aytaç KURT
Doğum Yeri ve Tarihi : Samsun/22.11.1986
E-Posta : sly_krt@hotmail.com
Lisans : Ege Üniversitesi