



T.C.
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LÖWDİN- α FONKSİYONLARI KULLANILARAK SLATER TİPİ ATOM
ORBİTALİ BAZINDA BİR ELEKTRONLU BİR VE İKİ MERKEZLİ
MOLEKÜLER İNTEGRALLERİN HESAPLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Hazırlayan : Hüseyin KOÇ

Danışman : Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU

2007 –TOKAT

T.C.
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LÖWDİN- α FONKSİYONLARI KULLANILARAK SLATER TİPİ ATOM
ORBİTALİ BAZINDA BİR ELEKTRONLU BİR VE İKİ MERKEZLİ
MOLEKÜLER İNTEGRALLERİN HESAPLANMASI**

Hüseyin KOÇ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Bu tez / / tarihlerinde aşağıdaki belirtilen jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

	<u>Ünvanı</u>	<u>Adı ve Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Başkan	:	Prof. Dr. İskender ASKEROĞLU	
Üye	:	Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU	
Üye	:	Doç. Dr. Muzaffer CAN	

ONAY:

Bu tez / / 200.. tarih ve ... sayılı Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirlenen jüri üyelerince kabul edilmiştir.

../../200..

Enstitü Müdürü

ÖZET

LÖWDİN- α FONKSİYONLARI KULLANILARAK SLATER TİPİ ATOM ORBİTALİ BAZINDA BİR ELEKTRONLU BİR VE İKİ MERKEZLİ MOLEKÜLER İNTEGRALLERİN HESAPLANMASI

Hüseyin KOÇ

Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi, 63 sayfa

Danışman: Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU

Jüri: Prof. Dr. İskender ASKEROĞLU

Jüri: Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU

Jüri: Doç. Dr. Muzaffer CAN

Bu çalışmada, Slater Tipi Atom Orbitali bazında bir elektronlu iki merkezli moleküler integral sınıfından olan overlap integral hesaplanmıştır. Bu integralin hesaplanması için radyal kısmı Löwdin ve açısıl kısmı Guseinov tarafından verilen formüller kullanılarak, overlap integralin çözümü için yeni bir algoritma oluşturulmuştur. Bu algoritmanın Mathematica 4.1 programlama dilinde programı yapılarak bir elektronlu iki merkezli overlap integral, keyfi perdeleme sabitleri ve çekirdekler arasındaki uzaklıklar için hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürdeki sonuçlarla uyumludur. Ayrıca elde edilen yeni ifade NH_3 ve C_2H_9 moleküllerine uygulanarak bu moleküller için overlap değerleri hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Slater Tipi Orbital, Hartree-Fock-Roothaan Yaklaşımı, Overlap integral, Löwdin α fonksiyonu, Guseinov açısıl dönüşüm fonksiyonu

ABSTRACT

**CALCULATION OF ONE - AND TWO - CENTER ONE –ELECTRON
MOLECULAR INTEGRALS OVER SLATER TYPE ORBITALS USING
LÖWDIN α FUNCTIONS**

Hüseyin KOÇ

**Gaziosmanpaşa University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Physics Science**

Masters Thesis, 63 Pages

Supervisor: Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU

Jury: Prof. Dr. İskender ASKEROĞLU

Jury: Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU

Jury: Doç. Dr. Muzaffer CAN

In this study, overlap integral, which is the class of two center molecular integrate, over Slater type orbitals (STOs) was calculated. By using Löwdin and Guseinov relations for the radial and angular part of two-center overlap integrals, respectively, a new algorithm for overlap integrate was performed. Program of this algorithm in Mathematica 4.1 program language is made, and two center molecular integrate, the arbitrary screening constants and the distance between nuclei are calculated. The obtained results have been compared with the results in literature and found to be in a good agreement. Besides, the obtained new algorithm is applied NH_3 and C_2H_9 molecules and the overlap values are calculated for these molecules.

Key words: Slater type orbitals, Hartree-Fock-Roothaan approximate, Overlap integrals, Löwdin α function, Guseinov rotation–angular functions

TEŞEKKÜR

Lisans ve özellikle yüksek lisans çalışmalarım süresince katkılarıyla beni yönlendiren, karşılaştığım bütün problemlerde ilgi ve desteğini eksik etmeyen, engin tecrübesi ve yorumlarıyla bana yol gösteren, değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Bahtiyar MEMETOĞLU' na teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım süresince yardımlarını eksik etmeyen değerli hocalarım sayın Prof. Dr. İskender ASKEROĞLU ve Yrd. Doç. Dr. Naci SÜNEL' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarımın her aşamasında desteklerini esirgemeyen, özellikle tez yazımı ve tasnifinde yardımcı olan değerli arkadaşlarım, Arş. Gör. Erhan ESER, Arş. Gör. Fikret YILMAZ, Arş. Gör. Necati BAŞMAN, Arş. Gör. Emine BABUR ve İbrahim ÇİNAR' a teşekkür ederim. Ayrıca lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca katkılarından dolayı tüm bölüm hocalarıma teşekkür ederim.

Hayatımın her safhasında maddi ve manevi desteklerini, tüm yardımlarını eksik etmeyen aileme sonsuz teşekkür ediyorum

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLOLAR LİSTESİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	7
2.1.Hartree Fock Roothaan Yöntemi.....	7
2.2. Temel Atomik Orbitaler.....	11
2.2.1. Gaussian Tipi Orbital (GTOs)' ler	11
2.2.2. Slater Tipi Orbital (STOs)' ler.....	13
2.2.3. Slater Kuralları ve Etkin Kuantum sayısı	16
3. MATERYAL VE METOD	19
3.1 Slater Tipi Atom Orbitali Bazında Bir Elektronlu İki Merkezli Moleküler İntegraller	19
3.2. Overlap İntegral	21
3.3. Slater Tipi Orbital Bazında Löwdin–Alfa Fonksiyonunun Genel Analitik İfadesi	23
3.4. Löwdin Alfa-Fonksiyonları Kullanılarak STO Bazında İki merkezli Lineer Overlap İntegralinin Analitik İfadesi İçin Sharma Yöntemi	28
3.5. Löwdin Alfa-Fonksiyonları Kullanılarak STO Bazında İki merkezli Lineer Overlap İntegralinin Analitik İfadesi İçin Jones Yöntemi.....	32
3.6. Löwdin Alfa-Fonksiyonunun Analitik İfadesindeki $C_l^{NLM}(i, j)$ Matris Elemanının Analitik İfadesinin Elde Edilmesi.....	35
3.6.1. Suzuki ve Rashid Yöntemi Kullanılarak $C_l^{NLM}(i, j)$ Matris Elemanının Analitik İfadesinin Elde Edilmesi	35

3.6.1. Suzuki ve Sharma Yöntemi Kullanılarak $C_l^{NLM}(i, j)$ Matris Elemanının Analitik İfadesinin Elde Edilmesi	37
3.7. Slater Tipi Orbital Bazında Moleküler Koordinat sisteminde Guseinov' un $T_{lm,l'm'}^\lambda(\theta, \varphi)$ Açısal Dönüşüm Fonksiyonu Kullanılarak Overlap İntegralin Hesaplanması	40
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	44
KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sekil

Sayfa

1. HFR denkleminde ortaya çıkan bir elektronlu iki merkezli moleküler
İntegrallerin sınıflandırılması.....7
2. Herhangi bir A ve B merkezi için koordinat sistemi.....12
3. Herhangi bir A ve B merkezi için koordinat sistemi29

TABLOLAR LİSTESİ

<u>Tablo</u>	Sayfa
1. Eşitlik 3.40. ve Eşitlik 3.49. overlap formülü için hesaplama sonuçları	45
2. Eşitlik 3.74. moleküler overlap formülü için hesaplama sonuçları	46
3. NH_3 Molekülünü oluşturan atomların kartezyen koordinatlardaki konumları.	47
4. NH_3 molekülü için Eşitlik 3.74. overlap formülünün hesaplama sonuçları....	48
5. C_2H_9 Molekülünü oluşturan atomların kartezyen koordinatlardaki konumları.	49
6. C_2H_9 molekülü için Eşitlik 3.74. overlap formülünün hesaplama sonuçları....	50
7. C_2H_9 molekülü için Eşitlik 3.74. overlap formülünün hesaplama sonuçları....	51
8. C_2H_9 molekülü için Eşitlik 3.74. overlap formülünün hesaplama sonuçları....	52
9. C_2H_9 molekülü için Eşitlik 3.74. overlap formülünün hesaplama sonuçları....	53
10. Eşitlik 3.61. Guseinov açısal dönüşüm fonksiyonu için hesaplama sonuçları...	54

1. GİRİŞ

Fiziksel sistemler için, Schrödinger denkleminin çözülerek dalga fonksiyonlarının ve elektronik enerjilerinin belirlenmesi, kuantum mekaniğinin en önemli problemlerinden biridir. Bununla birlikte, Schrödinger denklemi Hidrojen ve Hidrojene benzer atomlar için tam olarak çözülebilmekte, ancak çok elektronlu sistemler için Schrödinger denkleminin çözümünde birçok matematiksel zorluklarla karşılaşmaktadır. Bu yüzden, bu tür problemlerin çözümü için kuantum mekaniğinde yaklaşık yöntemler geliştirilmiştir.

Atom ve moleküllerin elektronik yapılarının belirlenmesi için, genel olarak iki yaklaşık yöntem kullanılmaktadır: Değerlik Bağ Teorisi ve Moleküler Orbital Teori.

Değerlik Bağ Teorisi, moleküllerdeki kovalent bağlanmayı kuantum mekaniği ile izah ederek, atomlar arasında bağ oluşturan elektron çiftleri kavramına matematiksel yorum getirir. Bu teoriye göre; iki atomun orbitalleri örtüşürse bir kovalent bağ meydana gelir.

Değerlik Bağ Teorisi, ilk olarak Hidrojen molekülü üzerinde yapılan çalışmalarıyla London ve Heitler tarafından ileri sürülmüştür (London ve Heitler, 1927). Bu çalışmadan çok kısa bir zaman sonra Siquira eliptik koordinatları kullanarak 1s-1s değiş-tokuş integralini tam olarak çözmüştür (Siquira, 1927). Daha sonra bu teori Pauling tarafından geliştirilmiştir (Pauling, 1935).

Moleküler Orbital Teori (MOT) ise, atomik orbitallerin birbiri ile etkileşimlerini ve bunun sonucu olarak molekül orbitallerinin oluşumu üzerine kurulan ve özellikle kovalent bağları açıklamada oldukça başarılı olan bir teoridir. Kuantum fiziğinden yararlanarak orbitallerin hangi durumlarda bağ oluşturacaklarını veya oluşturamayacaklarını açıklamaya çalışır. Bu teori günümüzde moleküler yapıların teorik olarak incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çok parçacıklı sistemde, MOT' nin uygulanabilmesi için, sistemin moleküler orbitallerinin belirlenmesi gerekir. Kuantum mekaniğinin başlangıcından itibaren MOT sürekli gelişerek kimyanın birçok alanının aydınlatılmasında ve moleküllerin elektronik yapılarının incelenmesinde çok yararlı bir teori haline gelmiştir. Aynı zamanda, bu teori atom ve moleküllerin çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinde gerekli olan tam dalga fonksiyonunun hesabı için geliştirilen tam teorik yöntemlerde (ab-initio) ve yarı deneysel tekniklerde kullanılmaktadır.

MOT' de, moleküllere ait deneysel veriler bazı fiziksel nicelikleri hesaplamak için parametre olarak kullanılmaktadır. Bu yüzden bu tip yöntemlere yarı deneysel yöntemler denir. Yarı deneysel teknikler büyük düzlemsel moleküllere başarı ile uygulanırken, ab-initio gibi tam teorik yöntemler, teorinin yapısındaki matematiksel zorluklardan dolayı, bir-iki atomlu veya çok yüksek simetri özelliğine sahip sistemlerle sınırlı kalmaktadır.

Ab-initio hesaplamalarında çok merkezli integrallerin güvenli, hassas ve hızlı bir şekilde hesaplanması önemlidir. Atom ve moleküllerin elektronik yapı hesaplamalarında bu integraller Hamiltonian Matrisi'nin elemanlarını oluştururlar. Bu integrallerin çok merkezli doğasından dolayı, hesaplamaları oldukça zordur. Çünkü integral içindeki operatörler ve orbitaller, farklı merkezlere göre tanımlanabilirler (Sharma, 1976).

Ancak son yıllarda bilgisayar teknolojisindeki gelişmeler sayesinde, ab-initio gibi tam teorik yaklaşım içerisindeki matematiksel problemleri aşabilecek bilgisayar programları yapılmıştır (Jones, 1981;1984;1997).

MOT içerisinde birçok yaklaşık yöntem geliştirilmiştir. Bu yaklaşık yöntemler kuantum mekaniksel sistemlerin enerjilerinin kararlı değerlerinin bulunmasını amaçlamaktadır. Birinci yaklaşıma Hückel ve genelleştirilmiş Hückel yöntemleri örnek verilebilir. Bu yöntemler, temel olarak deneysel incelemelerde ortaya çıkan etkileşme enerjisine göre matris elemanları için uygun değerlerin seçildiği yaklaşımlardır.

Geliştirilen ikinci yaklaşım ise tam olarak matematiksel formüllere dayanmakta olup matris elemanlarında ortaya çıkan atomik ve moleküler integrallerin hesaplandığı teorik yöntemlerdir. Bu teorik yaklaşımlardan en çok kullanılanları, varyasyon yöntemine dayanan Hartree-Fock-Roothaan (HFR) öz uyumlu alan teorisi ve HFR' ye alternatif olarak geliştirilen toplam yük yoğunluğu ile toplam enerji arasındaki ilişkiyi esas alan Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)' dir.

HFR' ye alternatif olarak geliştirilen Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT), 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından ileri sürülmüştür. Bu teoriye göre elektron sisteminin taban durum elektronik enerjisi, elektron yoğunluğunun (ρ) bir fonksiyoneli olarak yazılır. Yani DFT' nin temel dayanak noktası; elektronik sistemin enerjisini elektron yoğunluğuna bağlı olarak ifade etmesidir (Stewart, 1983; Jensen, 1999; Gill, 1996).

HFR teorisinde ise, molekülün bir elektronlu dalga fonksiyonu olan moleküler orbitaller, atom orbitallerinin lineer toplamı şeklinde alınır.

Bu çalışmada HFR yöntemi ana hatlarıyla özetlenerek çok merkezli moleküler integrallerin nerede ve ne şekilde ortaya çıktığı gösterilmiştir. Ayrıca çok merkezli moleküler integrallerin hesaplanmasında neden Slater tipi orbitallerin (STO) kullanıldığı anlatılmış ve STO' in yapısı içerisindeki fonksiyonların ve parametrelerin neler olduğu izah edilmiştir.

Moleküler integraller ile ilgili zorluklar, Heitler ve London tarafından Hidrojen molekülü üzerine yaptıkları çalışmalarıyla, kuantum kimyasının çok başlarında ortaya çıkmıştır (London, Heitler, 1927). Bu çalışmalardan çok kısa zaman sonra Suqiura küresel koordinatlar yerine eliptik koordinatları kullanarak 1s-1s değiş-tokuş integralini tam olarak çözmüştür (Suqiura, 1927).

Daha sonra Collidge, küresel harmoniklere ait tüm orbitalleri tek merkez etrafında açarak yeni bir ifade elde etmiştir (Collidge, 1932). 1956' da Löwdin küresel harmoniklerle ilgili radyal fonksiyon için α - fonksiyonu notasyonunu kullanarak polinom

katsayıları için matris dizileri yazdı (Löwdin, 1956). Barnett ve Coulson tek merkez açılımında Bessel fonksiyonlarının açılımını kullanarak başarıya ulaştı.(Barnett, 1963). Haris ve Michels α - fonksiyonları için tekraralama bağıntılarını kullandı (Haris and Michels, 1965; 1966; 1967). Sonraları Filter, Steinborn ve Guseinov gibi isimler ortogonal fonksiyonlardaki açılımlar ve dönüşüm metotlarını uygulayarak, moleküler integral çözümleri için bazı kararlı sonuçlar elde ettiler (Filter and Steinborn, 1978; Guseinov, 1985).

Birçok bilim adamı ve çalışma grubu, çok merkezli moleküler integral sınıfından olan ve temel öneme sahip, overlap integralinin hassas bir şekilde hesaplanabilmesi için yöntemler geliştirmiştir (Löwdin,1956; Guseinov,1970; Sharma, 1976; Weniger and Steinborn, 1983; Jones,1992; Guseinov and Mamedov,1999).

Löwdin küresel harmoniklerle ilgili radyal fonksiyon için α - fonksiyonu notasyonunu kullanarak STO' ler üzerinden moleküler integralleri hesaplamaya çalışmıştır (Löwdin, 1956). Guseinov, STO' ler üzerinden overlap integrali hesaplarken, eliptik koordinatları kullanmış ve bir merkezdeki STO' ini başka bir merkezdeki STO' lerin lineer kombinasyonu olarak almıştır (Guseinov 1970). Weniger ve Steinborn Gaussian Tipi Orbitalleri(GTO) kullanmış ve B fonksiyonlarından yararlanarak overlap integrali hesaplamışlardır (Weniger ve Steinborn 1983).

Çok merkezli moleküler integrallerin çözümleri üzerine yapılan yoğun çalışmalar sonucunda iki, üç ve dört merkezli Hibrid, Coulomb ve Exchange (değiş-tokuş) integralleri iki merkezli overlap integralleri cinsinden ifade edilmiştir (Ruedenberg, 1951; Ruedenberg, Roothaan, Jauzemis, 1954; Arnold, Paul, Cade, Roothaan, 1964; Fernandez, Lopez and Ramirez, 1988). Dolayısıyla Eşitlik 2.3. kapalı kabuklu sistemler için HFR denkleminin hızlı ve güvenilir sonuçlar üretebilmesi ve lineer toplam katsayılarının doğruluğu birinci derecede overlap integrale bağlıdır.

Bu çalışmada overlap integral α -fonksiyonları kullanılarak hesaplanmıştır. α -fonksiyonları ilk olarak Löwdin tarafından tanımlanmıştır (Löwdin, 1956). Sharma, et al,

yoğun bir şekilde α -fonksiyonu tekniğini kullanmış ve α -fonksiyonları için kapalı bir ifade vermiştir.(Sharma, et al., 1967). Daha sonra Duff, Sharma' nın verdiği formülün $M = -l$ durumunda bir belirsizlik içerdiğini ifade ederek, revize edilmiş kapalı bir ifade sundu (Duff, 1971). 1973' te Jette, Sharma' nın 1968'de verdiği genel formülün basitleştirilmiş ifadesinden yararlanarak α -fonksiyonları için açılım formülü elde etmiştir (Jette, 1973). Daha sonra Sharma, α -fonksiyonu için daha basitleştirilmiş ve açılımın çeşitli terimlerinde r' nin negatif kuvvetlerini içermeyen bir ifade önermiştir (Sharma, 1976).

H.W.Jones, moleküler integral hesaplamalarında α -fonksiyonunu kullanarak, ilk olarak bilgisayar destekli cebirsel bir-merkezli açılım metodunu Coulomb tipi üç-merkezli integrallere uyguladı (Jones, 1983). Bu metodun en büyük avantajı büyük kuantum sayılı orbitallere genelleştirilmesinin kolay olmasıdır.

Daha sonraları iki-merkezli moleküler integrallerin çoğunluğu pek çok araştırmacı tarafından hesaplanmaya çalışılmış ve nümerik integrasyonlu bilgisayar programları yazılmıştır (Jones, 1986). H.W. Jones, Löwdin- α fonksiyon metodunu kullanarak STO bazında tüm dört merkezli moleküler integrallerin bilgisayar yöntemi ile tam olarak hesaplanabileceğini göstermiştir (Jones, 1986). Daha sonra Jones ve Jain, Löwdin- α fonksiyon metodunun tüm kimyasal orbitallere uygulanabileceğini göstermişlerdir (Jones and Jain, 1996).

Bu çalışmada, bir elektronlu iki merkezli overlap integralinin hesaplanması için B merkezli STO (Şekil 2.), Löwdin- α fonksiyonu cinsinden ifade edilmiş ve Guseinov'un verdiği $T_{lm,l'm'}^{\lambda}(\theta, \varphi)$ açısal dönüşüm fonksiyonu yardımıyla moleküler koordinat sisteminde overlap integrali için analitik formül oluşturulmuştur.

Overlap integrali için elde edilen bu yeni formülün Mathematica programlama dilinde bilgisayar programı yapılarak, sonuçlar literatürden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmış ve uyum içinde olduğu bulunmuştur. Hesaplama sonuçlarından, oluşturulan

formüllerin kuantum sayılarının ve parametrelerinin tüm değerlerinde geçerli olduğu görülmüştür.

Ayrıca, elde edilen yeni ifade kullanılarak NH_3 ve C_2H_9 moleküllerinin overlap matris elemanları hesaplanmış ve bulunan değerler tablolar halinde verilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Hartree-Fock- Roothaan Yöntemi

Atomların elektron dağılımlarını ve enerjilerini belirlemek için Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Schrödinger denklemini çözmenin bir yolu Hartree tarafından bulunmuş olup özuyumlu alan (Self Consistent Field SCF) metodu olarak bilinir. Özuyumlu alan metodu atom ve moleküllerin elektron yapısının belirlenmesi için kullanılan temel yöntemlerden biridir. Daha sonra bu metot elektron değiş-tokuşunun (exchange) etkisini de kapsamak üzere Fock ve Slater tarafından geliştirilmiştir. (Atkins 1983).

Fock ve Slater' in metodu ile elde edilen orbitaller, Hartree-Fock özuyumlu alan atom orbitalleri (HF-SCF-AOs) olarak adlandırılır. Bu yaklaşıma göre her bir elektron diğer tüm elektronların sebep olduğu ortalama küresel potansiyel içerisinde hareket eder.

Bu yaklaşım diğer tüm elektronların ortalama potansiyellerinin hesaplanabilmesi için dalga fonksiyonlarının bilindiğini kabul eder ve seçilen elektron için Schrödinger denklemi çözülür. Bu işlem atomdaki tüm elektronlar için tekrar edilir.

İşlemin her aşamasında, enerjiyi minimum yapacak şekilde hareket edilerek sistemin enerjisi hesaplanır. Böylece bütün elektronlar için çözümler sabit kalana kadar tekrarlanır. Sonuçta, orbitaller özuyumlu hale gelir.

Özuyumlu alan metodu içerisinde yapılması gereken yaklaşımlardan en fazla kullanılanı ise Hartree ve Fock' un teorisine 1960'da Roothaan' ın katkısıyla ortaya çıkan Hartree-Fock-Roothaan (HFR) yaklaşımıdır (Roothaan, 1960).

HFR yaklaşımı, çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denkleminin çözümü için en çok kullanılan yaklaşık yöntemidir. HFR yaklaşıklığının temeli, atom ve moleküllerin

elektronik dalga fonksiyonlarının belirlenmesine dayanır. Atom ve moleküldeki her bir elektron tarafından işgal edilen her yörünge bir dalga fonksiyonu ile temsil edilir. Bu nedenle HFR teorisinde moleküler orbitaller, Slater fonksiyonlarının (atomik orbitallerin) lineer toplamı şeklinde alınır ve

$$U_i = \sum_p \chi_p^* C_{p_i} \quad (2.1)$$

biçiminde yazılır. Burada C_{p_i} lineer toplam katsayılarıdır. Pauli dışarlama ilkesi ve elektronların ayırt edilemezlik ilkesi dikkate alındığında atom ve molekülün tam dalga fonksiyonu, Slater determinantı şeklinde aşağıdaki gibi gösterilir.

$$U = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} U_{n_1}(1) & U_{n_1}(2) & \dots & U_{n_1}(N) \\ U_{n_2}(1) & U_{n_2}(2) & \dots & U_{n_2}(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ U_{n_\mu}(1) & U_{n_\mu}(2) & \dots & U_{n_\mu}(N) \\ U_{n_N}(1) & U_{n_N}(2) & \dots & U_{n_N}(N) \end{vmatrix} \quad (2.2)$$

Burada n_μ elektronun durumunu belirleyen kuantum sayısını göstermektedir. Atom-spin orbitali U_{n_μ} , atom orbitali U_i ile elektronun spin dalga fonksiyonu U_{m_s} 'nin çarpımı, $U_{n_\mu} = U_i U_{m_s}$, şeklinde ifade edilir.

Slater determinantında iki elektronun koordinatlarının yer değiştirmesi, iki satırın yer değiştirmesi anlamına gelir. Bu da determinantın işaret değiştirmesine neden olur. Böylece Slater determinant dalga fonksiyonunun antisimetrik olduğu görülür. Ayrıca Pauli prensibine göre, bir atomda iki elektronun dört kuantum sayısı $(n, l, m_l \text{ ve } m_s)$ aynı olamaz. Atomda iki elektronun dört kuantum sayısının aynı olması Slater determinant dalga fonksiyonunda iki sütunun aynı olması anlamına gelir ve bu da determinantın

değerini sıfır yapar. Bu ise Slater determinant dalga fonksiyonunun Pauli dışarlama ilkesine uygun olduğunu gösterir.

Eğer atomun dalga fonksiyonu Eşitlik 2.1.' deki atom fonksiyonlarından oluşan bir determinant şeklinde yazılır ve varyasyon yöntemi uygulanırsa kapalı kabuklu sistemlerin HFR denklemi için,

$$\sum_q (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0 \quad (2.3)$$

eşitliği elde edilir (Guseinov, 2005). Burada ε_i , i. atom orbitalindeki elektronların enerjisi ve S_{pq} ; χ_p ve χ_q Slater fonksiyonları arasındaki örtme integrali olup;

$$S_{pq} = \int \chi_p \chi_q d\tau \quad (2.4)$$

şeklinde yazılır. Eşitlik 2.3.' te Fock operatörü F_{pq} , bir ve iki elektronlu integraller olmak üzere iki kısımdan oluşur,

$$F_{pq} = H_{pq} + G_{pq} \quad (2.5)$$

Burada H_{pq} bir elektronlu, G_{pq} iki elektronlu operatörler olup aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$H_{pq} = \int \chi_p^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_q \frac{Z_a}{r_{a_1}} \right) \chi_q d\tau \quad (2.5.1)$$

$$G_{pq} = \sum_q \sum_q C_{\tau j}^* C_{sj} (2J_{pq, \tau s} - K_{ps, \tau q}) \quad (2.5.2)$$

$$J_{pq,\tau s} = \int \chi_p^* \chi_q^* \frac{1}{r_{12}} \chi_\tau \chi_s d\tau \quad (2.5.3)$$

Eşitlik 2.5.1.' de r_{a_1} , a atom çekirdeği ile elektronlar arasındaki uzaklık, Z_a ise a atom çekirdeğinin yüküdür. Eşitlik 2.5.3'de $J_{pq,\tau s}$, iki elektronlu iki, üç ve dört merkezli integrallerdir. j kapalı moleküler orbital sayısına ve p , q , τ ve s ise atomun numaralandırılmış baz fonksiyonunun sayısına kadar değişir.

Eşitlik 2.4., 2.5. ve 2.5.3.' teki integraller, HFR denkleminde ortaya çıkan çok merkezli moleküler integraller olarak adlandırılır. Bu integrallerin (S_{pq} ve F_{pq}) hesaplanması, molekülün kuantum mekaniksel olarak en zor çözülebilen problemlerinden biridir.

2.2. Temel Atomik Orbitaller

Çok sayıda farklı fonksiyon, baz fonksiyonu olarak seçilebilir. Ancak bu baz fonksiyonları kullanılarak hesaplanan çok merkezli moleküler integrallerin çoğunda matematiksel güçlükler ortaya çıkabilir. Genelde moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin matematiksel ifadelerinde ortaya çıkan çok merkezli moleküler integraller iki tür Üstel Tip Orbital (ETO) kullanılarak hesaplanır. Bu orbitallerden biri Gaussian Tipi Orbital (GTOs)' ler, diğeri Slater Tipi Orbital (STOs)' lerdir (Mamedov, 2004).

2.2.1. Gaussian Tipi Orbital (GTOs)' ler

$A_{nlm}e^{-\zeta R}S_{lm}(\theta, \varphi)$ şeklinde ifade edilen Gaussian Tipi Orbitaller, çok atomlu moleküllerin ab initio hesaplamalarında çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu fonksiyonların kullanılmasının en büyük avantajı, çok merkezli moleküler integrallerin hesaplanmasında, matematiksel açıdan kolaylık sağlamasıdır. İki GTO' in çarpımı, bir başka GTO' e eşit olur. Böylece çok merkezli moleküler integraller çok daha basit ifadelere indirgenmiş olur.

Gaussian Tipi Orbitallerin dezavantajı, gerçek atomik orbital dalga fonksiyonlarına tam olarak benzememeleridir. Özellikle Gaussian fonksiyonu çekirdeğe yakın ve çekirdekten uzak bölgelerde deneysel sonuçlarla uyum göstermemektedir.

Boys, Gaussian Tipi orbitalleri tanımlayarak daha kolay kontrol edilir bir formül vermiş ve etkin bir algoritma geliştirmiştir (Boys, 1950). Orjinde ve sonsuzda Gaussian Tipi Orbitallerin daha kolay davranışları için matris elemanlarının daha basit ifadeleri elde edilmiştir (Mamedov, 2004).

Genelde bir s-tipi Gaussian, orjinde daha düzgündür ama Slater Tipi Orbitaller orjinde daha sivridir. Aynı zamanda Gaussian Tipi Orbitaller Slater Tipi Orbitallere göre

daha hızlı şekilde r' ye bağı olarak azalırlar. Öte yandan, verilen bir Slater Tipi Orbital önceden bilinen farklı eksponansiyelerle sahip birkaç Gaussian Tipi Orbitalinin lineer kombinasyonu olarak iyi bir şekilde temsil edilir (Mamedov, 2004).

Çok sayıda Gaussian Tipi Orbitallerinin toplanmasıyla elde edilen Slater Tipi Orbitaler literatürde STO-nG olarak bilinir (Leach, 2001).

Ancak çok sayıda GTO kullanılarak yapılan hesaplamalarda, çok fazla hesaplama zamanı ve bilgisayar hafızası gerektirmektedir. STO' ler kullanılarak yapılan çalışmalarda ise matematiksel açıdan çözümü güç olan çok merkezli moleküler integrallerle karşılaşmaktadır. Bu da GTO' lerin STO' lere göre daha yaygın olarak kullanılmasını sağlamaktadır (Richard and Cooper 1983). Fakat son zamanlarda bilgisayar teknolojisindeki gelişmeler sayesinde karşılaşılan bu güçlükler büyük oranda ortadan kaldırıldığı için STO' lere karşı ilgi artmıştır (Jones, 1981; 1983; 1986; Barnett, 2000; 2002; Weniger ve Steinborn, 1983).

2.2.2. Slater Tipi Orbital (STOs)' ler

Slater, Guillemin ve Zener' in tek elektronlu atomların dalga fonksiyonları için verdiği sonuçları daha büyük atomlar için genelleştirmiş, keyfi atom ve iyonlar için yaklaşık analitik fonksiyonlar elde etmiştir.

Slater yaklaşımında, Atomun herhangi bir elektronu $Z - \gamma$ yüklü bir çekirdeğin oluşturduğu merkezci alanda hareket ettiği varsayılır. Burada Z çekirdeğin yükü, γ ise çekirdek yükünün diğer elektronlar tarafından perdelenmesini gösteren bir sabittir.

Merkezcil alanda hareket eden elektrona ait dalga fonksiyonunun açısal kısmı, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ küresel harmonik fonksiyonlardır. Slater atom orbitallerinin radyal kısmı ise şöyle belirlenir: Hidrojen' e benzer atomların dalga fonksiyonlarının radyal kısmı, r ' ye göre $n-l$ terimli associated Laguerre polinomudur. Bu polinom en yüksek mertebeli terimi l ' ye bağlı olmayıp r^{n-1} ile orantılıdır. Burada n , baş kuantum sayısıdır. Hidrojen' e benzer atomların dalga fonksiyonlarının yardımı ile atomların özellikleri incelenirken en önemli terim, r ' nin derecesi en büyük olan r^{n-1} li terimdir. Bu nedenle Slater, atom orbitalinin radyal kısmını;

$$R_n(\zeta, r) = A_n(\zeta) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (2.6)$$

şeklinde yazmıştır. Burada, ζ orbitale ait üstel fonksiyon sabitidir. $A_n(\zeta)$ normalizasyon katsayısı ve n baş kuantum sayısıdır. n ve ζ ya bağlı olarak normalizasyon katsayısı aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$A_n(\zeta) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} \quad (2.7)$$

Slater yaklaşımına göre atom orbitalinin radyal kısmı aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$R_n(\zeta, r) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (2.8)$$

Slater yaklaşımına göre baz dalga fonksiyonu ise;

$$\chi_{nlm}(\zeta, r, \theta, \varphi) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.9)$$

şeklinde tanımlanır (Slater, 1930). Burada (n, l, m) kuantum sayıları, (r, θ, φ) uzayda herhangi bir p noktasının küresel koordinat sistemindeki koordinatlarıdır. ζ sabiti yarı deneysel Slater kurallarına göre belirlenir. $S_{lm}(\theta, \varphi)$ reel küresel harmoniklerdir.

Kompleks küresel harmoniklerin lineer toplamından oluşan $S_{lm}(\theta, \varphi)$ reel küresel harmonikler, aşağıdaki gibi belirlenir.

$$S_{l|m|}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_{l|m|}(\theta, \varphi) + Y_{l-|m|}(\theta, \varphi)] \quad (2.10)$$

$$S_{l-|m|}(\theta, \varphi) = \frac{1}{i\sqrt{2}} [Y_{l|m|}(\theta, \varphi) - Y_{l-|m|}(\theta, \varphi)] \quad (2.11)$$

$$S_{l0}(\theta, \phi) = Y_{l0}(\theta, \varphi) \quad (2.12)$$

STO' ler atomlar ve özellikle küçük moleküllerdeki hesaplamalar için temel fonksiyonlar olarak kullanılırlar. Ancak çok merkezli iki-elektron integrallerinin

hesaplanmasında oldukça zor ve sayısal integrasyon teknikleri çok fazla zaman almaktadır. Bu durum daha büyük moleküller için ciddi bir problemdir (Sharma, 1976).

Bir önceki kesimde de ifade edildiği gibi GTO' ler, hesaplamalar açısından STO' lerden çok daha uygundur. Ancak STO' ler, gerçek orbitalleri GTO' lerden daha iyi tanımladığı için, Gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonunu Slater orbitallerine göre düzenlemek daha elverişli olacaktır (Sharma, 1976).

2.2.3. Slater Kuralları ve Temel Kuantum sayısı

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

$$\zeta_{nlm} = \frac{Z^*}{n^*} = \frac{Z - \gamma_{nlm}}{n^*} \quad (2.13)$$

Burada, n^* temel kuantum sayısıdır.

Perdeleme sabitinin bulunmasına ilişkin yaklaşık deneysel kurallar Slater tarafından aşağıdaki gibi verilmiştir (Slater, 1930).

1) Baş kuantum sayısı yerine etkin kuantum sayısı alınır.

$n \rightarrow$	1	2	3	4	5	6
$n^* \rightarrow$	1	2	3	3,7	4	4,2

2) Orbitaller aşağıdaki gibi gruplandırılır:

$$(1s), (2s, 2p), (3s, 3p), (3d), (4s, 4p), (4d), (4f), (5s, 5p), (5d), \dots$$

Yani s ve p aynı n grubunda, fakat d ve f ayrı yazılır.

3) Perdeleme sabitine, her bir (s, p) grubunda bulunan elektron için aşağıdaki etkiler katılır:

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

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

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

d) Diğer iç elektronların perdelemeye katkısı 1' dir.

4) (d) veya (f) grubunda bulunan her bir elektron için toplam perdeleme sabiti bulunurken a) ve b) kuralları aynen uygulanır. Fakat tüm elektronların perdelemeye katkısı 1 olarak alınır.

Slater kurallarına göre, C atomunun etkin çekirdek yükü aşağıdaki gibi belirlenir.

C, $Z = 6$, ve $Z^* = Z - \gamma_{nlm}$ olduğuna göre;

$$1s: 6 - (0.30) = 5.70$$

$$2s, 2p: 6 - 3(0.30) - 2(0.85) = 3.25$$

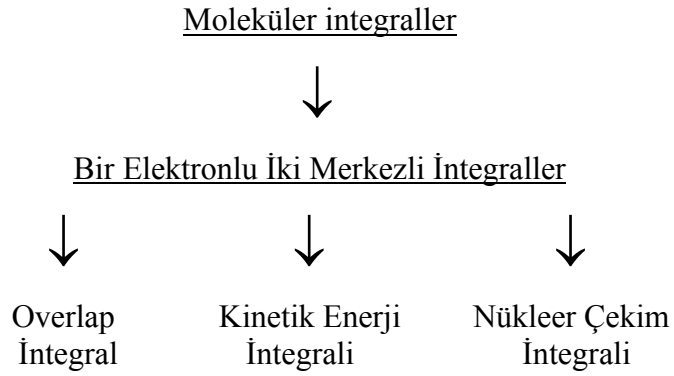
Slater kurallarına göre, dikkate alınan elektrondan sonra gelen gruplarda bulunan elektronların perdelemeye katkısının ihmal edilmesi ve s ve p yörüngelerinin çekirdek yükünü eşit miktarda perdelediği kabulü bir yetersizliktir. Çünkü s ve p yörüngeleri için

elektron dağılımı farklıdır. Bu yetersizlik dikkate alınarak yapılan çalışmalarla, periyodik tablodaki atom numarası 2–86 arasındaki atomlar için perdeleme sabitleri bulunmuştur (Clementi and Raimondi, 1963; Clementi, Raimondi, Reinhard, 1967; Bessis, and Bessis,1981).

3. METERYAL VE METOD

3.1. Slater Tipi Atom Orbitali Bazında Bir Elektronlu İki Merkezli Moleküler İntegraller

Moleküler orbital teoride ortaya çıkan bir elektronlu iki merkezli integraller şöyle sınıflandırılabilir.



Şekil 1. HFR denkleminde ortaya çıkan bir elektronlu iki merkezli moleküler integrallerin sınıflandırılması.

$\hat{O}$ bir elektronlu operatör olmak üzere, bir elektronlu iki merkezli moleküler integrallerde ortaya çıkan integraller en genel şekilde aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

$$I_{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b}(\zeta_a, \zeta_b, R_{ab}) = \int \chi_{n_a l_a m_a}(\zeta_a, r_a) \hat{O} \chi_{n_b l_b m_b}(\zeta_b, r_b) d\tau \quad (3.1)$$

Burada, $\chi_{n_a l_a m_a}(\zeta_a, r_a)$ ve $\chi_{n_b l_b m_b}(\zeta_b, r_b)$ A ve B çekirdeklerini temsil eden Slater tipi orbitallerdir.

Eşitlik 3.1.' de, Overlap integral için $\hat{O}=1$, kinetik enerji integrali için $\hat{O}=-\frac{\nabla^2}{2}$

ve nükleer çekim integrali için $\hat{O}=-\frac{Z}{r}$ ile verilmektedir. Buna göre,

Overlap İntegral,

$$S_{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b}(\zeta_a, \zeta_b, R_{ab}) = \int \chi_{n_a l_a m_a}^*(\zeta_a, r_a) \chi_{n_b l_b m_b}(\zeta_b, r_b) d\tau \quad (3.2)$$

Kinetik Enerji İntegrali,

$$T_{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b}(\zeta_a, \zeta_b, R_{ab}) = \int \chi_{n_a l_a m_a}^*(\zeta_a, r_a) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \chi_{n_b l_b m_b}(\zeta_b, r_b) d\tau \quad (3.3)$$

Nükleer Çekim İntegrali,

$$V_{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b}(\zeta_a, \zeta_b, R_{ab}) = \int \chi_{n_a l_a m_a}^*(\zeta_a, r_a) \left(-\frac{Z}{r} \right) \chi_{n_b l_b m_b}(\zeta_b, r_b) d\tau \quad (3.4)$$

şeklinde elde edilir.

3.2. Overlap İntegral

Bilindiği gibi MOT' de değerlik elektronları molekülü oluşturan tüm çekirdekleri kuşatır, yani bu elektronların herhangi bir atoma değil de, molekülü oluşturan tüm atomlara ait olduğu kabul edilir. Moleküldeki elektronlar, oluşan molekül orbitallerine (MO) yerleşir. MO' i tanımlayan dalga fonksiyonu ise, atomik orbitallerinin lineer birleşimi (LCAO) yöntemi ile elde edilir. LCAO yaklaşımına göre; atomik orbitaller için ψ_A ve ψ_B dalga fonksiyonları ile tanımlanan A ve B atomları, birbirine yaklaşıırken atomların elektron bulutları girişim yapabilirse ψ_A ve ψ_B atomik orbitallerinin dalga fonksiyonlarının çizgisel birleşimiyle, molekül veya moleküler orbital dalga fonksiyonu ψ_{AB} elde edilir.

$$\psi_{AB} = N(C_{1A}\psi_A + C_{2B}\psi_B) = \sum_{i=1}^2 C_i\psi_i \quad (3.5)$$

Burada N , normalizasyon sabitidir. C_1 ve C_2 sabitleri ise, her atomik orbitalin, MO oluşumuna katkısını gösterirler. C ' ler ne kadar büyükse katkıda o kadar büyüktür. A ve B atomları aynı ise C_1 ve C_2 birbirine eşittir. Bu durumda MO oluşumuna her orbitalin katkısı eşittir ve kuvvetli kovalent bağ oluşur. MO' de elektronun bulunma olasılığı ise,

$$\psi_{AB}^2 = C_1^2\psi_A^2 + 2C_1C_2\psi_A\psi_B + C_2^2\psi_B^2 \quad (3.6)$$

olur. Burada $C_1^2\psi_A^2$ ve $C_2^2\psi_B^2$ terimleri, yalnız başlarına bulunan A ve B atomlarına ait elektronun bulunma olasılığıdır. $2C_1C_2\psi_A\psi_B$ terimi ise, AB molekülü için çok önemlidir. Çünkü $2C_1C_2\psi_A\psi_B$ terimi tek başlarına bulunan atomların elektron bulutları ile molekülün elektron bulutu arasındaki temel farkı gösterir ve iki atomik orbital arasındaki girişim arttıkça bu terimin sayısal değeri artar. Bu sebeple, $2C_1C_2\psi_A\psi_B$ terimine, girişim integrali veya örtme integrali (overlap integral) (S) denir.

Dolayısıyla, iki atomdan oluşmuş bir kuantum mekaniksel sistemde, merkezleri A ve B noktalarında bulunan atomların çekirdekleri olan, iki atomik orbitalin herhangi bir p noktasında birbirini örtme olasılığı overlap integral ile hesaplanabilir.

Overlap integral ne kadar büyükse bağ o kadar kuvvetlidir. Overlap integral değeri, atomlar arası uzaklığa bağlı olarak, $0 \leq S \leq 1$ aralığında değişmektedir.

Overlap integraller, HFR yöntemi ile bir atom ya da molekülün fiziksel yapısını incelerken yapılan teorik hesaplamalarda kaçınılmaz olarak karşımıza çıkar. Ayrıca, kinetik enerji ve nükleer çekim integrallerinin hesaplamalarında da overlap integrallerle karşılaşılır.

Overlap integrali, farklı kuantum sayıları ve merkezler arasındaki farklı uzaklıklar için hızlı ve hassas bir şekilde hesaplanması oldukça önemlidir. Birçok bilim adamı ve çalışma grubu, bu integrallerin hesaplanması için yöntemler geliştirmiştir. (Löwdin, 1956; Guseinov, 1970; Weniger and Steinborn 1983; Guseinov and Mamedov, 1999; Mamedov, 2004).

Bu çalışmada, STO bazında moleküler koordinat sisteminde, Löwdin- α radyal fonksiyonu ve Guseinov (1985)' un verdiği $T_{lm,l'm'}^\lambda(\theta, \varphi)$ açısall dönüşüm fonksiyonu kullanılarak overlap integral hesaplanmıştır.

Löwdin - α ve Guseinov açısall dönüşüm fonksiyonları, STO' de ortaya çıkan çok merkezli moleküler integrallerin hesaplamalarında önemli bir rol oynar. Literatürde çok merkezli moleküler integral çözümleri için Löwdin- α fonksiyon metodunun farklı çözümleri ile karşılaşılabılır (Sharma, 1968;1976; Duff, 1971; Jette,1973; Viccaro, 1976; Rashid, 1981; Jones, 1981; 1988; 1992; Weatherford and Jones, 1982; Suzuki, 1984; 1985; 1990; 1992; Jones and Jain, 1996).

3.3. Slater Tipi Orbital Bazında Löwdin–Alfa Fonksiyonunun Genel Analitik İfadesi

$F(r, \theta, \varphi)$ keyfi bir fonksiyon olmak üzere, küresel harmonik fonksiyonlarının sonsuz seri açılımları kullanılarak,

$$F(r, \theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{l''} F_{lm}(r) Y_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.7)$$

şeklinde yazılır. Burada ,

$$F_{lm}(r) = \int F(r, \theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) d\chi \quad . \quad (3.8)$$

Eşitlik 3.8.' de $d\chi$ aşağıdaki gibidir.

$$d\chi = \sin \theta d\theta d\varphi \quad (3.9)$$

Slater tipi atom orbitali bazında iki merkezli overlap integral olan Eşitlik 3.2' deki $\chi_{n_a l_a m_a}(\zeta_a, r_a)$ ve $\chi_{n_b l_b m_b}(\zeta_b, r_b)$ sırasıyla A ve B de merkezleşen normalize edilmiş Slater atom orbitalleri olup aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\chi_{nlm}(\zeta_a, r) = A_a r^{n-1} e^{-\zeta_a r} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (3.10)$$

$$\chi_{NLM}(\zeta_b, R) = A_b R^{N-1} e^{-\zeta_b R} Y_L^M(\Theta, \Phi) \quad (3.11)$$

Burada, elektronun A çekirdeğine olan uzaklığı $r_a = r$ ve elektronun B çekirdeğine olan uzaklığı ise $r_b = R$ ' dir (Şekil 2.). Eşitlik 3.10. ve 3.11' de A_a ve A_b normalizasyon katsayılarıdır. Normalize olmamış bir Slater orbitalini aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$\chi_B = \chi_{NLM}(\zeta_b, R) = \frac{f_{NL}(R)}{R} Y_L^M(\Theta, \Phi) = R^{N-1} e^{-\zeta R} Y_L^M(\Theta, \Phi) \quad (3.12)$$

Eşitlik 3.7' ye göre Eşitlik 3.10 aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\begin{aligned} \chi_B &= \frac{f_{NL}(R)}{R} Y_L^M(\Theta, \Phi) = R^{N-1} e^{-\zeta R} Y_L^M(\Theta, \Phi) \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{l'} \alpha_l^{NLM}(a, r) Y_l^M(\Theta, \Phi) \end{aligned} \quad (3.13)$$

Eşitlik 3.13. B noktasında merkezleşmiş χ_B Slater orbitalinin A noktasındaki açılımının, Löwdin- α fonksiyonu cinsinden ifadesidir.

Eşitlik 3.13.' te $\alpha_l^{NLM}(a, r)$ fonksiyonu, Eşitlik 3.8.' i kullanarak,

$$\alpha_l^{NLM}(a, r) = \int \frac{f_{NL}(R)}{R} Y_L^M(\Theta, \Phi) Y_l^{M*}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \quad (3.14)$$

şeklinde elde edilir. Burada, küresel harmonik fonksiyonlar, bağlı Legendre fonksiyonları cinsinden aşağıdaki gibi yazılır.

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^m \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (3.15)$$

Eşitlik 3.15.' i kullanarak, iki küresel harmonik fonksiyonunun çarpımı aşağıdaki gibi belirlenir.

$$Y_L^M(\Theta, \Phi) Y_L^{M*}(\theta, \varphi) = k_{LM} P_L^M(\cos \Theta) P_L^M(\cos \theta) \quad (3.16)$$

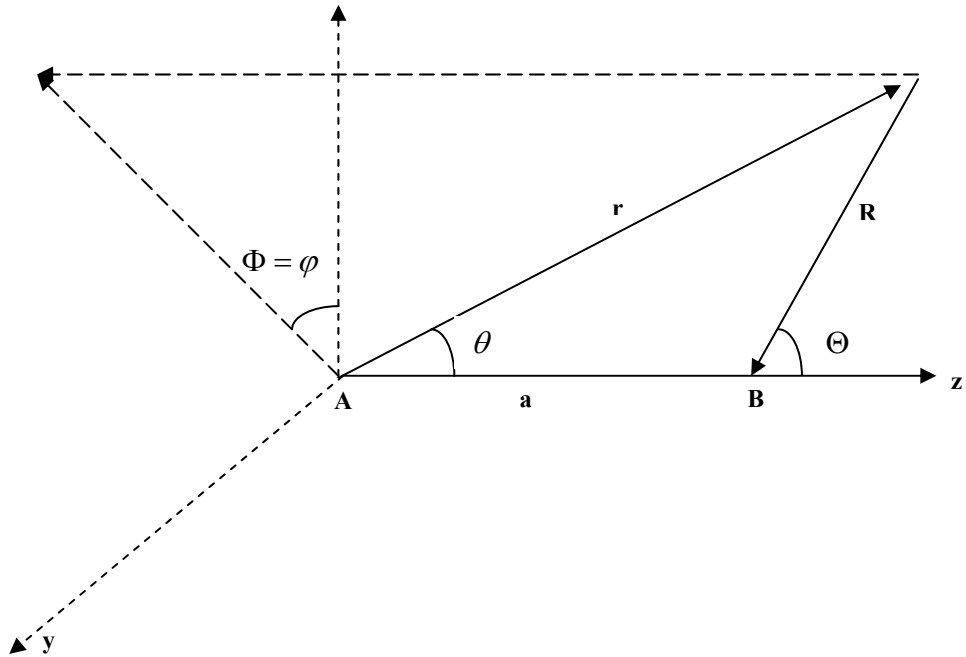
Burada k_{LM} aşağıdaki gibi bulunur,

$$k_{LM} = \frac{1}{4\pi} \left[\frac{(2L+1)(2l+1)(L-M)!(l-M)!}{(L+M)!(l+M)!} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.17)$$

Eşitlik.3.16.' , Eşitlik.3.14' te yerine yazılırsa;

$$\alpha_l^{NLM}(a, r) = k_{LM} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{f_{NL}(R)}{R} P_L^M(\cos \Theta) P_l^M(\cos \theta) \sin \theta d\theta d\varphi \quad (3.18)$$

bulunur.



Sekil 2. Herhangi bir A ve B merkezi için koordinat sistemi. Burada A ve B, sırasıyla A ve B çekirdeklerini göstermektedir.

$$\begin{aligned} -R \cos \Theta + r \cos \theta &= a \\ \Phi &= \varphi \\ R \sin \Theta &= r \sin \theta \\ R^2 &= a^2 + r^2 - 2ar \cos \theta \end{aligned} \quad (3.19)$$

$$\sin \theta d\theta = \left(\frac{R}{ar} \right) dR \quad (3.20)$$

Eşitlik 3.18' de φ üzerinden integral alınır ve Eşitlik 3.19.ve 3.20. kullanılırsa,

$$\alpha_l^{NLM}(a, r) = 2\pi k_{LM} \frac{1}{ar} \int_{|a-r|}^{|a+r|} f_{NL}(R) P_L^M \left(\frac{a^2 + R^2 - r^2}{2aR} \right) P_l^M \left(\frac{a^2 + r^2 - R^2}{2ar} \right) dR \quad (3.21)$$

bulunur. Legendre polinomunun özellikleri kullanılarak Eşitlik 3.21. aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\alpha_l^{NLM}(a, r) = \frac{2l+1}{(2a)^L (2ar)^{l+1}} \sum_{s=0}^{L+1} Q_{ls}^{NLM}(a, r) \int_{|a-r|}^{|a+r|} f_{NL}(R) R^{2s-L} dR \quad (3.22)$$

Burada $Q_{ls}^{NLM}(a, r)$ polinomu, $C_l^{NLM}(v, s)$ katsayılar matrisiyle aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$Q_{ls}^{NLM}(a, r) = \sum_{v=0}^{L+l-s} C_l^{NLM}(v, s) a^{2(L+l-s-v)} r^{2v} \quad (3.23)$$

Eşitlik 3.22.'deki integral, Taylor seri açılımı kullanılarak aşağıda gösterildiği gibi bulunur.

$$\frac{1}{2r} \int_{|a-r|}^{|a+r|} f_{NL}(R) R^{2s-L} dR = a^{2s-L+1} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{r}{a} \right)^{2n} A_{2n}^{2s-L}(NL | a) \quad (3.24)$$

Burada,

$$A_n^h(NL | a) = \frac{a^{n-h-1}}{(n+1)!} \frac{d^n [R^h f_{NL}(R)]}{dR^n} \bigg/ R = a, \quad (3.25)$$

ile belirlenir. Eşitlik 3.25.'te $n < 0$ olduğunda $A_n^h \equiv 0$ dır. A_n^h için tekrarlama bağıntısı aşağıdaki gibidir;

$$A_n^{h+1} = A_n^h + \frac{n}{n+1} A_{n-1}^h \quad . \quad (3.26)$$

Eşitlik 3.24. ve 3.25., Eşitlik 3.22.'de kullanılarak $\alpha_i^{NLM}(a, r)$ fonksiyonu aşağıdaki gibi belirlenir (Löwdin, 1956).

$$\begin{aligned} \alpha_i^{NLM}(a, r) = & \frac{2l+1}{(2a)^L (2ar)^{l+1}} \sum_{s=0}^{L+1} \sum_{v=0}^{L+l-s} C_l^{NLM}(v, s) a^{2(L+l-s-v)} r^{2v} \\ & \times (2r) a^{2s-L+1} \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{r}{a} \right)^{2n} A_{2n}^{2s-L}(NL | a) \end{aligned} \quad (3.27)$$

3.4. Löwdin Alfa-Fonksiyonları Kullanılarak STO Bazında İki merkezli Lineer Overlap İntegralinin Analitik İfadesi İçin Sharma Yöntemi

Sharma (1976), bir STO' i bir merkezden başka bir merkeze taşıırken, ilk olarak Löwdin (1956) tarafından tanımlanan α -fonksiyonlarını kullanarak overlap integraller için faktöriyelli ve üstel fonksiyonlardan oluşan analitik ifadeler türetmiştir.

Sharma' nın Löwdin- α fonksiyonlarını kullanarak overlap integralleri hesaplama tekniği şöyledir:

Orjini bir B noktasında bulunan R, Θ, Φ koordinatlı, bir $\frac{f_{NL}(R)}{R} Y_L^M(\Theta, \Phi)$ fonksiyonunun, Şekil 3.' te gösterildiği gibi B den bir a kadar uzaktaki A noktası etrafında küresel harmonikler cinsinden açılımı aşağıdaki gibidir.

$$\frac{f_{NL}(R)}{R} Y_L^M(\Theta, \Phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{1}{r} \right) \alpha_l(NLM | a, r) Y_L^M(\theta, \varphi) \quad (3.28)$$

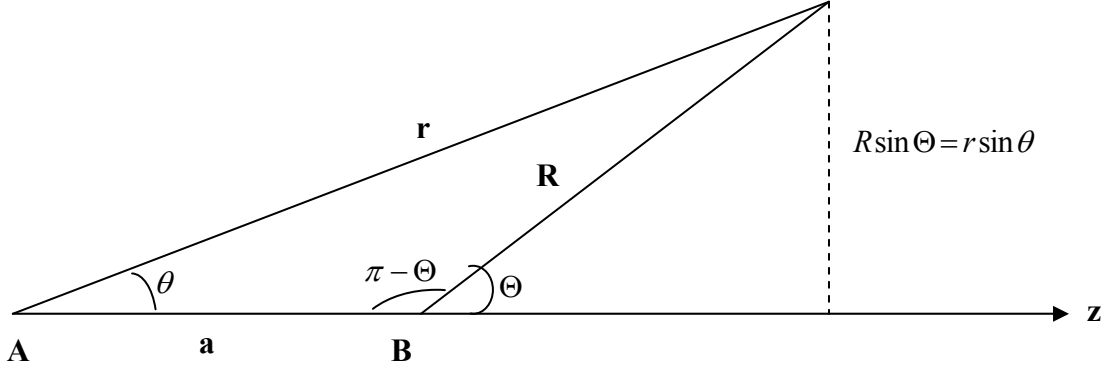
Artık bu denklemde r, θ, φ küresel koordinatları ve $\alpha_l(NLM | a, r)$ radyal dalga fonksiyonu A da bulunan eksen sistemine aittir.

Eşitlik 3.28.' deki $f_{NL}(R)/R$ fonksiyonu yerine, normalize olmamış bir STO' in radyal kısmı yazılarak,

$$R^{n-1} e^{-\zeta R} Y_L^M(\Theta, \Phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{1}{r} \right) \alpha_l(NLM | a, r) Y_L^M(\theta, \varphi) \quad (3.29)$$

sonucu elde edilir. Burada $\alpha_l(NLM | a, r)$ Löwdin- α fonksiyonları, a merkezler arası uzaklık, r radyal uzaklığın kuvvetleri ve üstel fonksiyonların sonlu toplamlarından oluşmak üzere aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\alpha_l(NLM | a, r) = \begin{cases} \sum_{k'}^{l+N} \left[A_{k'} \left(\frac{r}{a} \right)^{k'-l} e^{-\zeta r} + B_{k'} \left(\frac{r}{a} \right)^{k'-l} e^{\zeta r} \right] & , \quad r \leq a \\ \sum_{k'}^{l+N} C_{k'} \left(\frac{r}{a} \right)^{k'-l} e^{-\zeta r} & , \quad r \geq a \end{cases} \quad (3.30)$$



Sekil 3. Herhangi bir A ve B merkezi için koordinat sistemi. Burada A ve B, sırasıyla A ve B çekirdeklerini göstermektedir.

Eşitlik 3.30' daki katsayılar aşağıdaki gibi belirlenir:

$$A_{k'} = -a^N e^{-\zeta a} \sum_{k=0}^{k_{\max}} \left(\frac{1}{\zeta a} \right)^{k+1} F_{k',k}(NILM) \quad (3.31)$$

$$B_{k'} = -(-1)^{k'} A_{k'} \quad (3.32)$$

$$C_{k'} = A_{k'} + D_{k'} \quad (3.33)$$

$$D_{k'} = (-1)^{L+N-k'+1} a^N e^{\zeta a} \sum_{k=0}^{k_{\max}} \left(\frac{1}{\zeta a} \right)^{k+1} F_{k',k}(NILM) \quad (3.34)$$

$$F_{k'k}(NILM) = \sum_{s=0}^{l+v} \sum_{\nu=0}^{\nu_{\max}} \frac{b_{\nu}(sllM)(2s-L+N)!}{(k'-2\nu)!(2s-L+N-k-k'+2\nu)!} \quad (3.35)$$

$$\nu_{\max} = \min\left(l+L-s, \left\lceil \frac{1}{2}k' \right\rceil\right) \quad (3.36)$$

$$\begin{aligned} b_{\nu}(sllM) = & \frac{(-1)^L}{2} \sum_{p'=0}^{p'_{\max}} \sum_{q'=q'_{\min}}^s (-1)^{q'} \sum_{q=q_{\min}}^{q_{\max}} (-1)^q \\ & \times \beta_{l,M}(p', q', \nu - q - p') \sum_{p=0}^{p_{\max}} \beta_{L,-M}(p, s - p - q', q) \end{aligned} \quad (3.37)$$

$$\beta_{l,m}(p, q, k) = \left(\frac{(2l+1)(l-m)!}{(l+m)!} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(2l-2p)! 2^{2(p-l)} (-1)^p}{p!(l-p)!q!k!(l-m-2p-q-k)!} \quad (3.38)$$

$$\begin{aligned} p'_{\max} &= \min(l, \nu), \quad p_{\max} = \min(s - q', L + M - s + q' - q) \\ q'_{\min} &= \max(0, s - L - M), \quad q_{\min} = \max(0, p' + q' + \nu - l + M), \\ q_{\max} &= \min(\nu - p', L + M - s + q') \end{aligned} \quad (3.39)$$

Eşitlik 3.2. ile tanımlanan overlap integrali çözmek için, Eşitlik 3.28.'deki bir küresel harmoniğin başka bir merkezdeki açılım tekniği ve yukarıdaki bağıntılar kullanılarak aşağıdaki sonuç elde edilir (Sharma, 1976).

$$\begin{aligned} S_{NLM, N'L'M'}(\zeta, \zeta'; a) = & \delta_{M'M} a^{N+N'+1} \sum_{k'=0}^{N+L'} \left[e^{-\zeta a} \left(-\frac{n!}{[a(\zeta' + \zeta)]^{n+1}} + (-1)^{k'} g_n[a(\zeta' - \zeta)] \right) \right. \\ & \times \sum_{k=0}^{k_{\max}} \left(\frac{1}{\zeta a} \right)^{k+1} F_{k'k}(N, L', L, M) - e^{-\zeta' a} (-1)^{L+N-k'} h_n[a(\zeta' + \zeta)] \\ & \left. \times \sum_{k=0}^{k_{\max}} \left(-\frac{1}{\zeta a} \right)^{k+1} F_{k'k}(N, L', L, M) \right] \end{aligned} \quad (3.40)$$

Eşitlik 3.40.' ta $F_{k',k}(NL'LM)$ Eşitlik 3.35. ile tanımlanmıştır. Burada n , $g_n(x)$ ve $h_n(x)$ fonksiyonları,

$$n = N' - L' + k' \quad (3.41)$$

$$h_n(x) = \sum_{t=0}^n \frac{n!}{(n-t)!} \times \left(\frac{1}{x}\right)^{t+1} \quad (3.42)$$

$$g_n(x) = \frac{n!}{x^{n+1}} - e^{-x} \times h_n(x) \quad (3.43)$$

şeklinde tanımlanır (Sharma, 1976).

3.5. Löwdin Alfa-Fonksiyonları Kullanılarak STO Bazında İki merkezli Lineer Overlap İntegralinin Analitik İfadesi İçin Jones Yöntemi

Jones , Löwdin- α fonksiyonları kullanarak STO' ler üzerinden overlap integraller için ifadeler türetmiştir.

Jones, Eşitlik 3.29.' daki küresel harmoniklerin sonsuz toplamı içindeki α_l^{NLM} Löwdin fonksiyonunu aşağıdaki gibi yazmıştır:

$$\alpha_l^{NLM}(\zeta a, \zeta r) = \frac{(2l+1)[(l-M)!]}{2[(l+M)!]} \sum_{i=0}^{N+L+l} \sum_{j=0}^{N+l} C_l^{NLM}(i, j) \times H_{ij}(\zeta a, \zeta r) (\zeta a)^{i-L-l-1} (\zeta r)^{j-l-1} \quad (3.44)$$

Burada , $C_l^{NLM}(i, j)$ ise katsayılar matrisidir ve H_{ij} ise,

$$H_{ij} = \begin{cases} e^{-\zeta a} \left[(-1)^j e^{\zeta r} - e^{-\zeta r} \right] , & r < a \\ e^{-\zeta r} \left[(-1)^i e^{\zeta a} - e^{-\zeta a} \right] , & r > a \end{cases} \quad (3.45)$$

şeklinde ifade edilir.

Sekil 3.1.de, B noktasında merkezleşmiş $\chi_B = A_b R^{N-1} e^{-\zeta R} Y_L^M(\theta, \varphi)$ olan Slater orbitalinin A noktasındaki açılımı Löwdin- α fonksiyonu cinsinden aşağıdaki gibi belirlenir.

$$\chi_B = \frac{A_b}{\zeta^{N-1}} \left[\frac{(2L+1)[(L+M)!]}{4\pi[(L-M)!]} \right]^{\frac{1}{2}} \sum_{l=M}^{\infty} \left[\frac{4\pi[(l+M)!]}{(2l+1)[(l-M)!]} \right]^{\frac{1}{2}} \times (-1)^M \alpha_l^{NLM}(\zeta a, \zeta r) Y_l^M(\vartheta, \varphi) \quad (3.46)$$

Eşitlik 3.30. ve Eşitlik 3.45. ten de görülebileceği gibi, α_l^{NLM} fonksiyonu için, $r < a$ ve $r > a$ durumlarına bağlı olarak iki farklı ifade bulunur.

$r < a$ için α_l^{NLM} fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$\alpha_l^{NLM} = \frac{(2l+1)[(l-M)!]}{2[(l+M)!]} \frac{e^{-\zeta a}}{(\zeta a)^{L+l+1} (\zeta r)^{l+1}} \sum_{i=0}^{N+L+l} \sum_{j=0}^{N+l} C_l^{NLM}(i, j) \times [(-1)^j e^{\zeta r} - e^{-\zeta r}] (\zeta a)^i (\zeta r)^j \quad (3.47)$$

$r > a$ durumunda ise $(-1)^j$ yerine $(-1)^i$ gelecek ve üstel ifadelerde de r ile a yer değiştirecektir.

Buna göre $r > a$ için α_l^{NLM} fonksiyonu,

$$\alpha_l^{NLM} = \frac{(2l+1)[(l-M)!]}{2[(l+M)!]} \frac{e^{-\zeta r}}{(\zeta a)^{L+l+1} (\zeta r)^{l+1}} \sum_{i=0}^{N+L+l} \sum_{j=0}^{N+l} C_l^{NLM}(i, j) \times [(-1)^i e^{\zeta a} - e^{-\zeta a}] (\zeta a)^i (\zeta r)^j \quad (3.48)$$

şeklinde elde edilir.

Şekil 3.' te görülen A noktasında merkezleşmiş χ_A Slater fonksiyonu ve Eşitlik 3.46., Eşitlik 3.2. overlap integralinde yerine yazılır ve $r < a$ ve $r > a$ bölgeleri üzerinden integral alınırsa aşağıdaki ifade elde edilir (Jones, 1992).

$$\begin{aligned}
S_{NL\lambda, N'L'\lambda}(\zeta, \zeta', a) &= N_{NL, N'L'\lambda} (-1)^{l'+\lambda} \left(\frac{\zeta'}{\zeta} \right)^{N'+\frac{1}{2}} \sum_{i=0}^{N+L+L'} \sum_{j=0}^{N+L'} n! C_{L'}^{NL\lambda}(i, j) (\zeta a)^{N'-2L'-L+i+j} \\
&\times \left[e^{-\zeta a} \left(\frac{(-1)^j}{[a(\zeta' - \zeta)]^{n+1}} - \frac{1}{[a(\zeta' + \zeta)]^{n+1}} \right) \right. \\
&\left. + e^{-\zeta' a} \sum_{k=0}^n \frac{1}{(n-k)!} \left(\frac{(-1)^i}{[a(\zeta' + \zeta)]^{k+1}} - \frac{(-1)^j}{[a(\zeta' - \zeta)]^{k+1}} \right) \right] \quad , \quad \zeta \neq \zeta'
\end{aligned} \tag{3.49}$$

Burada, $\lambda = |M| = |M'|$ ve

$$n = N' - L' + j \tag{3.50}$$

$$N_{NL, N'L'\lambda} = (-1)^\lambda 2^{N'+N} \left[\frac{(2L+1)(2L'+1)(L+\lambda)!(L'-\lambda)!}{(2N')!(2n)!(l'+\lambda)!(l-\lambda)!} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{3.51}$$

şeklinde belirlenir.

3.6. Löwdin Alfa-Fonksiyonunun Analitik İfadesindeki $C_l^{NLM}(i, j)$ Matris Elemanının Analitik İfadesinin Elde Edilmesi

Bu çalışmada $C_l^{NLM}(i, j)$ katsayılar matrisi Suzuki- Rashid (Suzuki, 1985; 1992; Rashid, 1981) ve Suzuki-Sharma (Suzuki, 1984; 1985; 1992; Sharma, 1976) çalışmalarından yararlanarak iki farklı yolla incelenmiş ve analitik formüller oluşturulmuştur. Bulunan her iki sonuç, Eşitlik 3.49. overlap formülünde yerine yazılarak test edilmiştir.

3.6.1. Suzuki ve Rashid Yöntemi Kullanılarak $C_l^{NLM}(i, j)$ Matris Elemanının Analitik İfadesinin Elde Edilmesi

$C_l^{NLM}(i, j)$ matrisi, kuantum sayılarına bağlı olarak aşağıdaki gibi gösterilir (Suzuki,1992).

$$C_l^{NLM}(i, j) = \frac{\left(L - \frac{1}{2}\right)! \left(l - \frac{1}{2}\right)!}{(L + M)! (l - M)!} C_{ij}(NLM \setminus l) \quad (3.52)$$

$$\left(p - \frac{1}{2}\right)! = \begin{cases} \left(p - \frac{1}{2}\right) \left(p - \frac{3}{2}\right) \dots \frac{1}{2}, & p \text{ pozitif bir tamsayı} \\ \frac{1}{(-1)^{-p} \left(-p - \frac{1}{2}\right)!}, & p \text{ negatif bir tamsayı} \end{cases} \quad (3.53)$$

Burada,

$$\left(-\frac{1}{2}\right)! \equiv 1 \text{ ve } \left(p - \frac{1}{2}\right)! \left(-p - \frac{1}{2}\right)! = (-1)^p \text{ dir.}$$

Eşitlik 3.52.' de $C_{ij}(NLM \setminus l)$ katsıyısı aşağıdaki gibi verilir.

$$C_{ij}(NLM \setminus l) = \sum_{K=0}^{\min\left\{\left\lfloor \frac{i}{2} \right\rfloor, L+l\right\}} \sum_{k=0}^{\min\left\{\left\lfloor \frac{j}{2} \right\rfloor, L+l-K\right\}} \frac{(N+L+2l-2K-2k)!}{(i-2K)!(j-2k)!} \times b_{L+l-K-kk}(LM \setminus l) \quad (3.54)$$

Burada, $b_{L+l-K-kk}(LM \setminus l)$ katsayısı,

$$b_{kk}(LM \setminus l) = \frac{(L-M)!(L+M)!(l-M)!(l+M)! \left(L-K-\frac{1}{2}\right)! \left(l-k-\frac{1}{2}\right)!}{(L+l-K-k)! \left(L-\frac{1}{2}\right)! K! \left(l-\frac{1}{2}\right)! k!} \times \sum_{s=0}^{L-M} \frac{\left(-L+K+k+s-\frac{1}{2}\right)!}{s!(L-M-s)!(l-L+s)! \left(-L+s-\frac{1}{2}\right)!(L+M-s)!} \quad (3.55)$$

şeklinde ifade edilir (Rashid, 1981).

Eşitlik 3.54., Eşitlik 3.52.' de yerine yazılırsa $i+j > N+L-\lambda+2l$ şartı ile $C_l^{NLM}(i, j)$ katsayılar matrisi aşağıdaki gibi bulunur (Mamedov and Koç, 2007).

$$C_l^{NLM}(i, j) = \begin{cases} \frac{\left(L-\frac{1}{2}\right)! \left(l-\frac{1}{2}\right)!}{(L+\lambda)!(l-\lambda)!} \sum_{K=0}^{\min\left\{\left\lfloor \frac{i}{2} \right\rfloor, L+l\right\}} \sum_{k=0}^{\min\left\{\left\lfloor \frac{j}{2} \right\rfloor, L+l-K\right\}} \frac{(N+L+2l-2K-2k)!}{(i-2K)!(j-2k)!} \times b_{L+l-K-kk}(L\lambda \setminus l) & , \quad i+j \leq N+L-\lambda+2l \\ 0 & , \quad i+j > N+L-\lambda+2l \end{cases} \quad (3.56)$$

Burada, $\lambda = |M| = |M'|$ ' dir.

3.6.2. Suzuki ve Sharma Yöntemi Kullanılarak $C_l^{NLM}(i, j)$ Matris Elemanının Analitik İfadesinin Elde Edilmesi

Eşitlik 3.1.24. te $C_{ij}(NLM \setminus l)$ katsayısı,

$$C_{ij}(NLM \setminus l) = \frac{F_{j, N+L+2l-i-j}(NILM)}{\gamma(LM \setminus l)} \quad (3.57)$$

şeklinde verilir (Suzuki 1992).

Burada $F_{j, N+L+2l-i-j}(NILM)$ katsayısı, Eşitlik 3.35. ile belirlenir ve $\gamma(LM \setminus l)$ fonksiyonu aşağıdaki gibidir (Suzuki, 1984).

$$\gamma(LM \setminus l) = (-1)^L \frac{(2L-1)!!(2l-1)!!}{2^{L+l+1}} \left[\frac{(2L+1)(2l+1)}{(L-M)!(L+M)!(l-M)!(l+M)!} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.58)$$

Eşitlik 3.57., Eşitlik 3.52.' de yerine yazılır ve Eşitlik 3.58.' de dikkate alınırsa, $C_l^{NLM}(i, j)$ katsayılar matrisi aşağıdaki gibi bulunur.

$$C_l^{NLM}(i, j) = \begin{cases} \frac{\left[\left(L - \frac{1}{2} \right)! \left(l - \frac{1}{2} \right)! \right] 2^{L+l+1} [(L-\lambda)!(L+\lambda)!(l-\lambda)!(l+\lambda)!]^{\frac{1}{2}}}{(L+\lambda)!(l-\lambda)! (-1)^L (2L-1)!!(2l-1)!! [(2L+1)(2l+1)]^{\frac{1}{2}}} \times F_{j, N+L+2l-i-j}(NIL\lambda) & , \quad i+j \leq N+L-\lambda+2l \\ 0 & , \quad i+j > N+L-\lambda+2l \end{cases} \quad (3.59)$$

Burada , $\lambda = |M| = |M'|$ ' dir. Eşitlik 3.56. ve 3.59' da, i ve j sırasıyla matrisin satır ve sütununu oluşturmaktadır.

Böylece, Eşitlik 3.56. veya Eşitlik 3.59. ile elde edilen $C_l^{NLM}(i, j)$ matrisi Eşitlik 3.49' de yerine yazılarak overlap formül tamamlanmış olur. Elde edilen bu formül için Mathematica 4.1 programlama dilinde bilgisayar programı yapılarak sonuçlar tablo halinde literatür kıyaslamalı olarak verilmiştir.

Ayrıca, Eşitlik 3.56. ve Eşitlik 3.59.' un programları yapılarak farklı kuantum sayılar için elde edilen matris değerleri aşağıdaki gibidir.

$$n=2, l=1, m=0, l'=1 \quad , \quad n=2, l=1, m=1, l'=1 \quad , \quad n=3, l=1, m=0, l'=0$$

$$\begin{pmatrix} -30 & -30 & -12 & -2 \\ -30 & -30 & -12 & -2 \\ -15 & -15 & -6 & -1 \\ -5 & -5 & -2 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 15 & 15 & 6 & 1 \\ 15 & 15 & 6 & 1 \\ 6 & 6 & 2 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 12 & 12 & 5 & 1 \\ 12 & 12 & 5 & 1 \\ 7 & 7 & 3 & 0 \\ 3 & 3 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$n=4, l=2, m=0, l'=1 \quad , \quad n=4, l=3, m=0, l'=1$$

$$\begin{pmatrix} -7560 & -7560 & -3375 & -855 & -126 & -9 \\ -7560 & -7560 & -3375 & -855 & -126 & -9 \\ -3735 & -3735 & -1662 & -417 & -60 & -4 \\ -1215 & -1215 & -537 & -132 & -18 & -1 \\ -294 & -294 & -129 & -31 & -4 & 0 \\ -57 & -57 & -25 & -6 & 0 & 0 \\ -9 & -9 & -4 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} -56700 & -56700 & -25200 & -6300 & -900 & -60 \\ -56700 & -56700 & -25200 & -6300 & -900 & -60 \\ -28035 & -28035 & -12420 & -3075 & -429 & -27 \\ -9135 & -9135 & -4020 & -975 & -129 & -7 \\ -2205 & -2205 & -960 & -225 & -27 & -1 \\ -420 & -420 & -180 & -40 & -4 & 0 \\ -66 & -66 & -28 & -6 & 0 & 0 \\ -9 & -9 & -4 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$n=5, l=3, m=2, l'=2$$

$$\begin{pmatrix} 5613300 & 5613300 & 2594025 & 722925 & 132300 & 16065 & 1215 & 45 \\ 5613300 & 5613300 & 2594025 & 722925 & 132300 & 16065 & 1215 & 45 \\ 2679075 & 2679075 & 1235115 & 342090 & 61830 & 7335 & 531 & 18 \\ 807975 & 807975 & 370440 & 101115 & 17730 & 1980 & 126 & 3 \\ 171045 & 171045 & 77625 & 20610 & 3402 & 333 & 15 & 0 \\ 26460 & 26460 & 11790 & 2970 & 432 & 30 & 0 & 0 \\ 2970 & 2970 & 1278 & 288 & 30 & 0 & 0 & 0 \\ 225 & 225 & 90 & 15 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 9 & 9 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

3.7. Slater Tipi Orbital Bazında Moleküler Koordinat sisteminde Guseinov' un $T_{lm,l'm'}^\lambda(\theta, \varphi)$ Açısal Dönüşüm Fonksiyonu Kullanılarak Overlap İntegralin Hesaplanması

Guseinov açısal dönüşüm fonksiyonu $T_{lm,l'm'}^\lambda(\theta, \varphi)$ için, Clebsch-Gordan katsayıları ve kompleks ve reel küresel harmonik fonksiyonları ile ifade edilen analitik formül vermiştir (Guseinov, 1985).

$T_{lm,l'm'}^\lambda(\theta, \varphi)$ açısal dönüşüm fonksiyonu, kompleks küresel harmoniklere göre,

$$T_{lm,l'm'}^\lambda(\theta, \varphi) = \frac{2}{1 + \delta_{\lambda 0}} \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} {}^{(2)}C_{m,-m',m-m'}^{ll'L} C_{\lambda,-\lambda,0}^{ll'L} \left(\frac{4\pi}{2L+1} \right)^{\frac{1}{2}} Y_{L,m-m'}(\theta, \varphi) \quad (3.60)$$

$T_{lm,l'm'}^\lambda(\theta, \varphi)$ açısal dönüşüm fonksiyonu, reel küresel harmoniklere göre,

$$T_{lm,l'm'}^\lambda(\theta, \varphi) = \frac{2(-1)^{\gamma+\gamma'}}{(1 + \delta_{\lambda 0})[(1 + \delta_{m0})(1 + \delta_{m'0})]^{\frac{1}{2}}} \sum_{i=-1}^1 {}^{(2)}\sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} {}^{(2)}(\varepsilon_{m0})^{\delta_{i,\varepsilon_m m'}} \times C_{i\gamma,\gamma',i\gamma+\gamma'}^{ll'L} C_{\lambda,-\lambda,0}^{ll'L} \left[\frac{2\pi(1 + \delta_{M_i 0})}{2L+1} \right]^{\frac{1}{2}} S_{LM_i}(\theta, \varphi) \quad (3.61)$$

formülleri ile belirlenir. Burada $\gamma = |m|$, $\gamma' = |m'|$, $M_i = \varepsilon_{mm'} |i\gamma + \gamma'|$ ve $\varepsilon_{mm'} = \pm 1$ ' dir.

$\varepsilon_{mm'}$ 'nün işareti m' ve m nin işaretlerinin çarpımı ile belirlenir (sıfır pozitif olarak alınır).

$\sum^{(2)}$ şeklinde gösterilen toplam sembolü, toplamın birer basamak atlayarak (iki adımda) yapılacağını gösterir. $\gamma = \gamma'$, $\varepsilon_{mm'} = -1$ ve i indisinin negatif bir değerinde ($i = -1$), Eşitlik 3.61.' in sıfır olması gerekir. Eşitlik 3.60. ve Eşitlik 3.61.' de $C_{mm'M}^{ll'L}$, belirtilen

fazda Clebsch-Gordan katsayılarıdır (Guseinov, 1985). Eşitlik 3.60.' ta $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ kompleks küresel harmonikler ve Eşitlik 3.61.' de $S_{l,m}(\theta, \varphi)$ reel küresel harmoniklerdir. (3.60) ve (3.61) formüllerinde kompleks ve reel küresel harmonikler

$$S_{lm}(\theta, \varphi) = P_{l|m|}(\cos \theta) \Phi_m(\varphi) \quad (3.62)$$

şeklinde belirlenir. Burada $P_{l|m|}$ normalize associated Legendre fonksiyonlarıdır (Gradshteyn, Ryzhik, 1980; Abramowitz, Stegun, 1972). Eşitlik 3.62.' de $\Phi_m(\varphi)$ kompleks ve reel harmonik fonksiyonlar için sırasıyla aşağıdaki gibi ifade edilirler.

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (3.63)$$

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi(1+\delta_{m0})}} \begin{cases} \cos|m|\varphi & , m \geq 0 \\ \sin|m|\varphi & , m < 0 \end{cases} \quad (3.64)$$

Bu çalışmada kompleks küresel harmonikler için ele alınan faz, Condon-Shortley fazından ($Y_{lm}^* = (-1)^m Y_{l-m}$) farklı olarak, $Y_{lm}^* = Y_{l-m}$ şartını sağlamaktadır (Condon and Shortley).

Guseinov'un $T_{lm,l'm'}^\lambda(\theta, \varphi)$ açısal dönüşüm fonksiyonu aşağıdaki özelliklere sahiptir.

$$T_{lm,l'm'}^\lambda(\theta, \varphi) = \delta_{mm'} \delta_{\lambda|m'|} \begin{cases} 1 & , \theta = 0, \varphi = 0 \\ (-1)^{l+l'} & , \theta = \pi, \varphi = 0 \end{cases} \quad (3.65)$$

$$\sum_{m=-l}^l T_{lm,lm}^\lambda(\theta, \varphi) = \frac{2}{1+\delta_{\lambda 0}} \quad (3.66)$$

$$\sum_{\lambda=0}^l T_{lm,lm'}^{\lambda}(\theta, \varphi) = \delta_{mm'} \quad (3.67)$$

$$\sum_{m=-l}^l \sum_{m'=-l'}^{l'} T_{lm,l'm'}^{*\lambda}(\theta, \varphi) T_{lm,l'm'}^{\lambda'}(\theta, \varphi) = \frac{1}{1 + \delta_{\lambda 0}} \delta_{\lambda \lambda'} \quad (3.68)$$

$T_{lm,l'm'}^{\lambda}(\theta, \varphi)$ açısıl dönüşüm fonksiyonunun hermityen olduğunu gösteren özelliği ise aşağıdaki gibidir.

$$T_{lm,l'm'}^{\lambda}(\theta, \varphi) = T_{l'm',lm}^{*\lambda}(\theta, \varphi) \quad (3.69)$$

Eşitlik 3.62.' de normalize associated Legendre fonksiyonları (Guseinov et al., 1997) ve Clebsch-Gordan katsayıları (Guseinov and Mamedov, 2005) için aşağıdaki formüller kullanılmıştır.

Normalize associated Legendre fonksiyonları,

$$P_{l\lambda}(x) = \frac{(1-x^2)^{\frac{\lambda}{2}}}{2^l} \left[\frac{2l+1}{2F_{\lambda}(l)F_{\lambda}(l+\lambda)} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} \left\{ l-\lambda-\frac{1}{2} [1-(-1)^{l-\lambda}] \right\} \sum_{k=0}^{\left\{ l-\lambda-\frac{1}{2} [1-(-1)^{l-\lambda}] \right\}} (-1)^k F_k(\lambda+k) \times F_{l-k}(2l-2k) F_{l-\lambda-2k}(l-k) x^{l-\lambda-2k} \quad (3.70)$$

ve Clebsch-Gordan katsayıları,

$$C_{mm'M}^{ll'L} = \delta_{M,m+m'} (-1)^{\frac{(m+|m|+m'+|m'|+M+|M|)}{2}} \times \left[\frac{(2L+1)^2 F_{l+l'-L}(l+l'+L+1) F_{L+M}(2L)}{(2l+1)(2l'+1) F_{l-l'+L}(l+l'+L+1) F_{l'-l+L}(l+l'+L+1) F_{l+m}(2l) F_{l'+m'}(2l')} \right]^{\frac{1}{2}} \times \sum_t (-1)^t F_t(l+l'-L) F_{l-m-t}(L-M) F_{l'+m'-t}(L+M) \quad (3.71)$$

şeklindedir. Toplamın sınırı olan t 'nin değişim aralığı aşağıdaki gibidir.

$$\max[0, l - m - (L - M), l' + m' - (L + M)] \leq t \leq \min(l - m, l' + m', l + l' - L) \quad (3.72)$$

Eşitlik 3.70. ve 3.71.' de $F_k(n)$ binomial katsayılarıdır.

$$F_k(n) = \frac{n!}{k!(n-k)!} \quad (3.73)$$

Slater tipi orbital bazında moleküler koordinat sisteminde overlap integraller, Guseinov' un $T_{lm,l'm'}^\lambda(\theta, \varphi)$ açısai dönüşüm fonksiyonu kullanılarak aşağıdaki gibi ifade edilir (Guseinov, 1985).

$$S_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) = \sum_{\lambda=0}^{\min(l,l')} T_{lm,l'm'}^{*\lambda}(\theta, \varphi) S_{nl\lambda,n'l'\lambda}(\zeta, \zeta'; R) \quad (3.74)$$

Burada, $S_{nl\lambda,n'l'\lambda}(\zeta, \zeta'; R)$ lineer koordinat sisteminde Eşitlik 3.40. veya Eşitlik 3.49. ile belirlenen analitik formüllere göre hesaplanır. Bu eşitlikler, Eşitlik 3.74.' te yerine yazılırsa moleküler koordinat sisteminde overlap integral için, Löwdin α -radyal ve Guseinov açısai dönüşüm fonksiyonları cinsinden yeni bir formül elde edilmiş olur (Mamedov and Koç, 2007).

Elde edilen yeni formül ile STO bazında kuantum sayılarının, perdeleme sabitlerinin ve çekirdekler arasındaki uzaklıkların keyfi değerleri için overlap integralinin hesaplanabileceği görülmüştür. Ayrıca elde edilen formül ile kuantum sayılarının yüksek değerleri için overlap integrali hesaplanmış ve yeterli doğrulukta sonuçlar alınmıştır. Bu sonuçlar tablolar halinde literatür kıyaslamalı olarak verilmiştir.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Atom ve moleküllerin elektronik yapılarının belirlenmesinde kullanılan HFR teorisi, Schrödinger denkleminin çözümü için, en çok kullanılan yaklaşık yöntemdir. HFR yaklaşımında, denklemin çözülmesi ve sistemin fiziksel özelliklerinin hesaplanabilmesi için, Slater tipi atom orbitalleri önemli bir temel oluşturur.

Bu yaklaşımda, ortaya çıkan çok merkezli moleküler integrallerin çözümleri üzerine yapılan yoğun çalışmaların sonucunda iki, üç ve dört merkezli moleküler integraller, iki merkezli overlap integral cinsinden ifade edilmiştir. Dolayısıyla Eşitlik 2.3. HFR denkleminin güvenilir sonuçlar üretebilmesi birinci derecede S_{pq} overlap integralinin hassas bir şekilde hesaplanmasına bağlıdır.

Bu çalışmada, Slater tipi atom orbitalleri üzerinden bir elektronlu iki merkezli moleküler integral sınıfından olan overlap integralin hesaplanması için, radyal kısmı Löwdin ve açısall kısmı Guseinov tarafından verilen formüller kullanılarak, iki merkezli overlap integral için, moleküler koordinat sisteminde yeni bir formül elde edilmiştir.

Elde edilen bu yeni ifade için Mathematica 4.1 programlama dilinde bilgisayar programı yapılarak sonuçlar tablolar halinde literatür kıyaslamalı olarak verilmiştir.

Ayrıca formül NH_3 ve C_2H_9 moleküllerine uygulanarak elde edilen sonuçlar Tablo 4. ve Tablo 5a. , 5b. , 5c. ve 5d.' de verildiği gibidir. Alınan formüllere göre NH_3 ve C_2H_9 moleküllerinin atom orbitalleri arasındaki örtme olasılıkları daha hassas belirlenmektedir. Guseinov'un $T_{l_1 m_1, l_2 m_2}^{\lambda}(\theta, \varphi)$ açısall dönüşüm fonksiyonu için Mathematica programından elde edilen sonuçlar ise Tablo 6.' da verilmiştir.

Bu çalışmanın sonunda, Löwdin α -radyal ve Guseinov açısall dönüşüm fonksiyonlarının atom ve moleküllerin ab initio hesaplamaları için önemli olduğu görülmüştür.

Tablo 1. Eşitlik 3.40. ve Eşitlik 3.49. overlap formülü için hesaplama sonuçları

n	l	n'	l'	λ	ζ	ζ'	R	Eşitlik 3.40 ve Eşitlik 3.49 (Bu Çalışma)	Kaynak (M.P.Barnett 2002)	Kaynak (Guseinov ve Mamdev 1999)
3	2	3	2	1	8	2	5	-4.422877669882608806795415E-04	-4.42287 76698 82608 80679E-04	-4.42287766988261E-04
4	2	4	3	1	7	3	16	4.0350595032638229810896077E-17	4.03505 95032 63822 98108E-17	4.03505950326382E-17
5	4	5	4	4	8.5	1.5	20	1.562006027457891037452179E-14	1.56200 60274 57891 03745E-14	1.56200599153976E-14
7	3	4	3	2	8.5	1.5	30	-1.768610506922648590808884E-18	-1.76861 05069 22648 59080E-18	-1.76861050697887E-18
9	5	8	4	3	6	4	9	-5.465102430227040173824997E-08	-5.46510 24302 27040 17382E-08	-5.46510243022867E-08
10	7	8	2	1	6	4	12	-1.841890261731981064243984E-10	-1.84189 02617 31981 06424E-10	-1.84189026173558E-10
10	9	10	9	9	8	2	3	6.231223181911249464756102E-04	6.23122 31819 11249 46475E-04	6.23122318196866E-04
13	12	13	12	12	50.5	49.5	0.5	1.353105787024712381861868E-04	1.35310 57870 24712 38186E-04	1.35310560392189E-04
14	13	14	13	13	7	3	3	4.535512851067909115523032E-03	4.53551 28510 67909 11552E-03	4.53551312156525E-03
17	8	8	7	4	5.5	4.5	10	-1.006400641171881723467400E-06	-1.00640 06411 71881 72346E-06	-1.00640061354258E-06
17	16	17	16	16	2.5	7.5	5	3.067703255790193609380388E-05	3.06770 32557 90193 60938E-05	3.06769565185575E-05
18	12	18	12	12	2	8	4	6.639318136966506775132120E-05	6.63931 81369 66506 77513E-05	6.63931813651240E-05
27	8	9	8	7	4	6	7	-1.744238075196959091936618E-04	-1.74423 80751 96959 09193E-04	-1.73300982799699E-04
37	8	12	10	6	2	8	2	3.982280043770915735962091E-14	3.98228 00437 70915 73596E-14	3.98219849004259E-14
40	4	12	4	3	8	2	3	9.483792208322556785384419E-02	9.48379 22083 22556 78538E-02	9.48379265599810E-02
43	10	18	8	6	3	7	12	-1.158256532671748146605545E-04	-1.158256 53267 1748 14660E-04	-1.15907687123104E-04
50	4	50	4	4	8.5	1.5	5	1.843958799324363403100208E-12	1.84395 87993 24363 40310E-12	1.84395901037228E-12

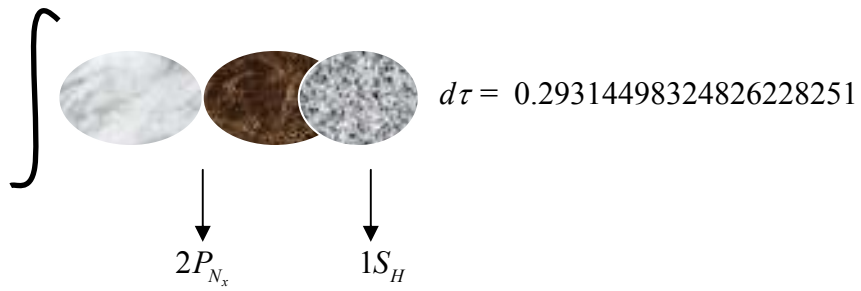
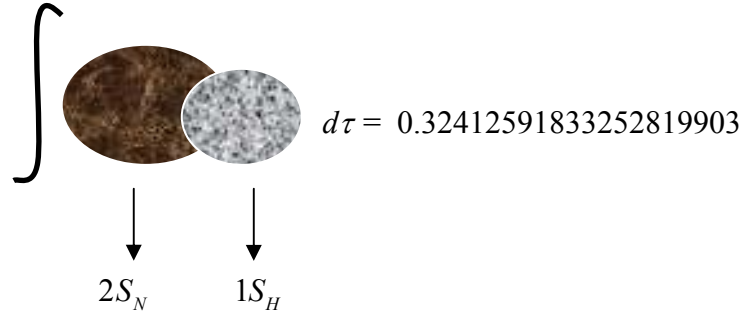
Tablo 2. Eşitlik 3.74. moleküler overlap formülü için hesaplama sonuçları

n	l	m	n'	l'	m'	ζ	ζ'	R	θ	φ	Eşitlik 3.74 (Bu çalışma)	Kaynak Guseinov ve Mamedov 1999	Kaynak Guseinov ve Mamedov 1999
2	1	0	2	1	0	7.5	2.5	5	60	120	-2.01912763169782351044068597E-05	-2.01912763169782351044068597E-05	-2.01912763028473E-05
5	4	2	5	4	0	8.5	1.5	30	45	210	-2.27511176683283043597258533E-17	-2.27511176683283043597258533E-17	-2.27511175896203E-17
7	4	1	5	3	1	8.5	1.5	40	45	210	-2.00183868910395189767894518E-23	-2.00183868910395189767894518E-23	-2.00183867476671E-23
14	11	7	13	10	6	2	8	2.4	15	10	4.48032190106317531036390097E-05	4.48032190106317531036390097E-05	4.48032207619290E-05
19	9	8	14	13	7	9	1	3	18	300	2.18261954539413971517851094E-05	2.18261954539413971517851094E-05	2.18261954784081E-05
20	13	5	20	9	5	2.5	7.5	8	120	225	1.70386203431244488855575620E-03	1.70386203431244488855575620E-03	1.70386168880515E-03
28	14	10	28	16	16	8.5	1.5	4	30	60	-4.73504506786453315953195544E-10	-4.73504506786453315953195544E-10	-4.73486792914621E-10
46	2	1	14	1	1	7.5	2.5	2	15	24	3.16442030563724283564008724E-01	3.16442030563724283564008724E-01	3.16465568973146E-01
50	4	4	50	4	4	8.5	1.5	4.4	45	210	1.41805173022101706099860032E-11	1.41805173022101706099860032E-11	1.41805162040407E-11

Tablo 3. NH_3 Molekülünü oluşturan atomların kartezyen koordinatlardaki konumları.

Atom	X	Y	Z
H	1.77059622	0	-0.71896457
H	-0.88529811	1.53338130	-0.71896457
H	-0.88529811	-1.53338130	-0.71896457
N	0	0	0

S_H için $\zeta=1.1$, $1S_N$ için $\zeta=8.94$, $2S_N$ için $\zeta=0.4$, $2P_N$ için $\zeta=0.4$



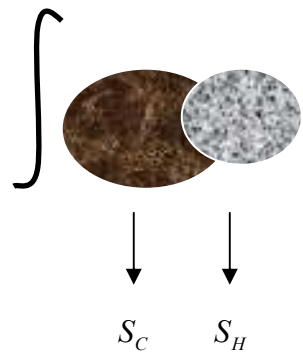
Tablo 4 NH_3 molekülü için Eşitlik 3.74. moleküler overlap formülünün hesaplama sonuçları

Molekül	n	l	m	ζ	n'	l'	m'	ζ'	r	θ	φ	Eşitlik 3.74
$1S_H-1S_H$	1	0	0	1.1	1	0	0	1.1	3.06676	90	30	2.7988920431398761957 E-01
$1S_N-1S_H$	1	0	0	8.94	1	0	0	1.1	1.911	112.0999	90	4.2227926628832523704 E-02
$2S_N-1S_H$	2	0	0	0.4	1	0	0	1.1	1.911	112.0999	90	3.2412591833252819903 E-01
$2S_N-1S_N$	2	0	0	0.4	1	0	0	8.94	0	0	0	4.9251489120971613978 E-03
$2P_{N_x}-1S_H$	2	1	1	0.4	1	0	0	1.1	1.911	112.0999	90	2.9314498324826228251 E-01
$2P_{N_x}-2S_H$	2	1	1	0.4	1	0	0	1.1	1.911	112.0999	120	-1.4657249162413114125 E-01
$2P_{N_x}-3S_H$	2	1	1	0.4	1	0	0	1.1	1.911	112.0999	120	-1.4657249162413114125 E-01
$1S_H-1S_H$	1	0	0	1.1	1	0	0	1.1	0	0	0	1.00000000000000000000
$1S_N-1S_N$	1	0	0	8.94	1	0	0	8.94	0	0	0	1.00000000000000000000
$2S_N-2S_N$	2	0	0	0.4	2	0	0	0.4	0	0	0	1.00000000000000000000
$2P_{N_x}-2P_{N_x}$	2	1	1	0.4	2	1	1	0.4	0	0	0	1.00000000000000000000
$2P_{N_y}-2P_{N_y}$	2	1	-1	0.4	2	1	-1	0.4	0	0	0	1.00000000000000000000

Tablo 5. C_2H_9 Molekülünü oluşturan atomların kartezyen koordinatlardaki konumları

Atom	X	Y	Z
1C	0	0	0
2C	0	0	2.9158761
1H	1.9616301	0	-0.6991481
2H	-0.9808151	1.6988215	-0.6991481
3H	-0.9808151	-1.6988215	-0.6991481
4H	1.9616301	0	3.6150242
5H	-0.9808151	1.6988215	3.6150242
6H	-0.9808151	-1.6988215	3.6150242
7H	-1.9616301	0	3.6150242
8H	0.9808151	-1.6988215	3.6150242
9H	0.9808151	1.6988215	3.6150242

$$S_H \text{ için } \zeta = 1, \quad 2P_C \text{ için } \zeta = 1.625$$

$$\int \int_{S_C \cup S_H} d\tau = 0.081774900735068358649$$


Tablo 5.a. C_2H_9 molekülü için Eşitlik 3.74. moleküler overlap formülünün hesaplama sonuçları

Molekül	n	l	m	ζ	n'	l'	m'	ζ'	r	θ	φ	Eşitlik 3.74.
1C-3H	1	0	0	1.625	1	0	0	1	2.0825	109.62	120	3.9306376203727490188 E-01
1C-8H	1	0	0	1.625	1	0	0	1	4.11295	28.49	60	8.1774900735068358649 E-02
1H-2H	1	0	0	1.625	1	0	0	1	3.39764	90	150	1.4787810463316855488 E-01
1H-5H	1	0	0	1.625	1	0	0	1	5.49145	38.22	150	2.4340995003094897497 E-02
1H-9H	1	0	0	1.625	1	0	0	1	4.73921	24.45	120	4.7596292124101571240 E-02
2H-3H	1	0	0	1.625	1	0	0	1	3.39764	90	90	1.4787810463316855488 E-01
2H-4H	1	0	0	1.625	1	0	0	1	5.49145	38.22	30	2.4340995003094897497 E-02
2H-6H	1	0	0	1.625	1	0	0	1	5.49145	38.22	90	2.4340995003094897497 E-02
2H-8H	1	0	0	1.625	1	0	0	1	5.8313	42.28	60	1.7875225066865682999 E-02

Tablo 5.b. C_2H_9 molekülü için Eşitlik 3.74. moleküler overlap formülünün hesaplama sonuçları

Molekül	n	l	m	ζ	n'	l'	m'	ζ'	r	θ	φ	Eşitlik 3.74.
3H-4H	1	0	0	1.625	1	0	0	1	5.49145	38.22	30	2.4340995003094897497 E-02
3H-5H	1	0	0	1.625	1	0	0	1	5.49145	38.22	90	2.4340995003094897497 E-02
3H-7H	1	0	0	1.625	1	0	0	1	4.73921	24.45	120	4.7596292124101571240 E-02
3H-9H	1	0	0	1.625	1	0	0	1	5.8313	42.28	60	1.7875225066865682999 E-02
4H-5H	1	0	0	1.625	1	0	0	1	3.39764	90	150	1.4787810463316855488 E-01
4H-7H	1	0	0	1.625	1	0	0	1	3.92326	90	180	9.5974614592812188920 E-02
5H-7H	1	0	0	1.625	1	0	0	1	1.96163	90	120	4.2551171936348615543 E-01
6H-9H	1	0	0	1.625	1	0	0	1	3.92326	90	60	9.5974614592812188920 E-02
7H-8H	1	0	0	1.625	1	0	0	1	1.96163	90	120	4.2551171936348615543 E-01
8H-9H	1	0	0	1.625	1	0	0	1	3.39764	90	90	1.4787810463316855488 E-01

Tablo 5.c. C_2H_9 molekülü için Eşitlik 3.74. moleküler overlap formülünün hesaplama sonuçları

Molekül	n	l	m	ζ	n'	l'	m'	ζ'	r	θ	φ	Eşitlik 3.74.
2C-1H	2	0	0	1.625	1	0	0	1	4.11295	151.51	0	1.5303575212727332456 E-01
	2	1	0	1.625	1	0	0	1	4.11295	151.51	0	-1.4480467841602476131 E-01
	2	1	1	1.625	1	0	0	1	4.11295	151.51	0	-7.8589804839367615912 E-02
2C-2H	2	0	0	1.625	1	0	0	1	4.11295	151.51	120	1.5303575212727332456 E-01
	2	1	0	1.625	1	0	0	1	4.11295	151.51	120	-1.4480467841602476131 E-01
	2	1	1	1.625	1	0	0	1	4.11295	151.51	120	3.9294902419683807956 E-02
2C-3H	2	0	0	1.625	1	0	0	1	4.11295	151.51	120	1.5303575212727332456 E-01
	2	1	0	1.625	1	0	0	1	4.11295	151.51	120	-1.4480467841602476131 E-01
	2	1	1	1.625	1	0	0	1	4.11295	151.51	120	3.9294902419683807956 E-02
2C-4H	2	0	0	1.625	1	0	0	1	2.0825	70.38	0	5.6390396392095883834 E-01
	2	1	0	1.625	1	0	0	1	2.0825	70.38	0	1.5558476018698178477 E-01
	2	1	1	1.625	1	0	0	1	2.0825	70.38	0	-4.3645061005897111428 E-01
2C-5H	2	0	0	1.625	1	0	0	1	2.0825	70.38	120	5.6390396392095883834 E-01
	2	1	0	1.625	1	0	0	1	2.0825	70.38	120	1.5558476018698178477 E-01
	2	1	1	1.625	1	0	0	1	2.0825	70.38	120	2.1822530502948555714 E-01

Tablo 5.d . C_2H_9 molekülü için Eşitlik 3.74. moleküler overlap formülünün hesaplama sonuçları

Molekül	n	l	m	ζ	n'	l'	m'	ζ'	r	θ	φ	Eşitlik 3.74.
2C-6H	2	0	0	1.625	1	0	0	1	2.0825	70.38	120	5.6390396392095883834 E-01
	2	1	0	1.625	1	0	0	1	2.0825	70.38	120	1.5558476018698178477 E-01
	2	1	1	1.625	1	0	0	1	2.0825	70.38	120	2.1822530502948555714 E-01
2C-7H	2	0	0	1.625	1	0	0	1	2.0825	70.38	180	5.6390396392095883834 E-01
	2	1	0	1.625	1	0	0	1	2.0825	70.38	180	1.5558476018698178477 E-01
	2	1	1	1.625	1	0	0	1	2.0825	70.38	180	4.3645061005897111428 E-01
2C-8H	2	0	0	1.625	1	0	0	1	2.0825	70.38	60	5.6390396392095883834 E-01
	2	1	0	1.625	1	0	0	1	2.0825	70.38	60	1.5558476018698178477 E-01
	2	1	1	1.625	1	0	0	1	2.0825	70.38	60	-2.1822530502948555714 E-01
2C-9H	2	0	0	1.625	1	0	0	1	2.0825	70.38	60	5.6390396392095883834 E-01
	2	1	0	1.625	1	0	0	1	2.0825	70.38	60	1.5558476018698178477 E-01
	2	1	1	1.625	1	0	0	1	2.0825	70.38	60	-2.1822530502948555714 E-01

Tablo 6. Eşitlik 3.61. Guseinov açısal dönüşüm fonksiyonu için hesaplama sonuçları

λ	l_1	m_1	l_2	m_2	θ	φ	Eşitlik 3.61. $T_{l_1 m_1, l_2 m_2}^{\lambda}(\theta, \varphi)$
0	1	0	1	0	60	120	2.500000000000000000000000 E-01
4	4	2	4	3	45	210	-2.531539335315570402721081 E-01
2	4	1	3	1	45	210	8.646852977022912235934475 E-02
3	11	8	6	0	30	45	-1.498356517571752473031702 E-01
8	9	8	13	7	18	300	2.990653915026451233864986 E-02
10	11	7	10	6	15	10	2.202777362599563998713799 E-03
12	17	10	18	14	60	30	-3.012176519195773796777900 E-02
14	15	13	16	12	15	105	-7.103802949110371849783621 E-02
19	23	17	22	19	30	60	1.778517074907732839057829 E-02
23	28	22	32	22	60	120	4.030625425388241328115755 E-03
32	32	22	32	28	45	105	-6.714281769255256025613952 E-19
45	50	40	55	34	60	120	3.508663084079396979331553 E-02
49	62	15	49	13	57	109	1.728961986420679246854338 E-03
56	63	30	57	14	120	225	-3.921125194919613150094730 E-03
17	70	50	65	45	15	24	4.949954903848639552096198 E-15
11	75	4	12	2	45	210	-1.194450434417229107431743 E-02
9	81	9	27	18	30	60	-1.878735186760091724386149 E-02

KAYNAKLAR

ABRAMOWITZ, M., STEGUN, I.A., 1972, Handbook of mathematical functions, 3rd edn. Dover Publications, New York.

ARNOLD, C., PAUL. E., CADE, Roothaan,C.C., 1964, Study of two-center integrals useful in calculations on molecular structure,J.Chem.Phys.,41,9,2578-2586;

ATKINS, P.W, 1983, Molecular Quantum Mechanics. Oxford University Pres, New York.

BARNETT, M.P., 1963, The evaluate of molekular integrals by the zeta-function method, in Alder, B., Fenbach, S, 65-70; 1990, Molecular integrals over STOs, Chem.Phys.Lett. 166.

BARNETT, M.P., 2000, Two-center nonexchange integrals over Slater orbitals, J.Chem. Phys., 113, 9419-9428.

BARNETT, M.P., 2000, Symbolic calculations of auxilary function for molecular integrals over Slater orbitals, Int.J.Quantum Chem., 76, 764-472.

BARNETT, M.P., 2002, Digital erosion in the evaluation of molecular integrals., Theor. Chem. Acc. 107, 241

BESSIS, N., BESSIS, G., 1981, Anaitical Atomic Shielding Parameters, J. Chem. Phys., 74, 1300-1307.

BOYS, S.F., 1950, Prog. R.. Soc. A 200, 542.

- CARSKY, P AND URBAN, M., 1980**, Ab Initio Calculation, Springer-Verlag Pres, Berlin
- CLEMENTI, E., RAIMONDI, D.L., 1963**, Atomic Screening Constants From SCF Functions J.Chem.Phys., 38, 2686-1689;
- CLEMENTI, E., RAIMONDI, D.L., REINHARD, W.P., 1967**, Atomic Screening Constants From SCF Functions II. Atomic with 37 with to 86 Electrons, J.Chem.Phys., 47, 218-223.
- COLLIDGE, A.S., 1932**, A quantum mechanics treatment of the water molecule, Phys. Rev. 42, 189-209
- CONDON, E.U. SHORTLEY, G.H.**, Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Pres, London.
- DUFF, K.J., 1971**, A computational form for Löwdin's Alpha Function., Int. J. Quantum Chem., 5, 111.
- FERNANDEZ R.J., LOPEZ, L., RAMIREZ, G., 1988**, Calculation of one electron two center integrals with STOs using recurrence based algorithms, J.Comp.Chem., 9, 790-797.
- FILTER, E. AND STEINBORN, E.O., 1978**, Extremely compact formulas for molecular two-center one electron integrals and Coulomb integrals over STOs, Phys. Rev. A., 18, 1.
- GILL, P.M.W., 1996**, DFT, HF and Consistent Field., Enc. Of Comp. Chemistry., John Wiley & Sons Ltd., New York, 65-87.

GRADSHTEYN, I.S., RYZHIK, I.M., 1980, Tables of integrals, sums, series and products, 4th edn. (Academic Pres, New York, 1980).

GUSEINOV, I.I., 1970, Analytical Evaluation of Two-Center Coulomb, Hybrid and One Electron Integrals for Slater-Type Orbitals. J.Phys. B:Atom. Molec. Phys.3, 1399.

GUSEINOV, I.I., 1985, Evaluation of two-center overlap and nuclear-attraction integrals for Slater-type orbitals Phys. Rev.A, 32, 1864.

GUSEINOV, I.I., 1985, Expansion of Slater-type orbitals about a displaced center and the evaluation of multicenter electron-repulsion integrals Phys. Rev. A, 31, 2851.

GUSEINOV, I.I., 2004, Analytical evaluation of multicenter multielectron integrals of central and noncentral interaction potentials over Slater orbitals using overlap integrals and auxiliary functions., Journal of Mathematical Chemistry Vol. 36, No. 2.

GUSEINOV, I.I., 2005, Evaluation of two- and three-center overlap integrals over complete orthonormal sets of ψ^α -ETOs using their addition theorems., Journal of Mathematical Chemistry Vol. 38, No. 4.

GUSEINOV, I.I., 2005, Atom-molekül ve çekirdek sistemlerinin Hartree-fock kuramında yeni tam ortonormal ψ^α -ETO toplumlarının kullanılması ve uygulamaları., Atom – Molekül ve Çekirdek Sistemlerinin Yapıları ve Spektrumları Çalıştayı Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi.,1-10.

GUSEINOV, I.I. AND MAMEDOV, B.A., 1999, Computation of molecular integrals over Slater type orbitals I. Calculations of overlap integrals using recurrence relations., Journal of Molecular Structure (Theochem) 465, 1–6.

- GUSEINOV, I.I. AND MAMEDOV, B.A., 2000**, Calculation of overlap integrals over Slater-type orbitals using translational and rotational transformations for spherical harmonics., *Theor.Chem.*, 105, 93-95.
- GUSEINOV, I.I. AND MAMEDOV, B.A., 2002**, Calculation of multicenter nuclear attraction and electron repulsion integrals over Slater orbitals by Fourier transform method using Gegenbauer polynomials *Journal of Mathematical Chemistry* 32, 4.
- GUSEINOV, I.I. AND 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., *Journal of Molecular Structure: Theochem* 715, 177–181.
- GUSEINOV, I.I., ET AL., 1997**, Calculation of rotation coefficient for overlap integrals over arbitrary atomic orbitals. *Tr. J. Phys.* 21, 1087-1092.
- GUSEINOV, I.I., ET AL., 2001**, Computation of molecular integrals over Slater-type orbitals. Part VI. Calculation of overlap integrals with the same screening parameters using Gegenbauer coefficients., *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 536, 59–63.
- GUSEINOV, I.I., ET AL., 2001**, Computational of molecular integrals over Slater-type orbitals. VIII. Calculation of overlap integrals with different screening parameters using series expansion formulas for Slater-type orbitals., *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 545, 265–270.
- GUSEINOV, I.I., ET AL., 2002**, Calculation of molecular integrals over Slater-type orbitals. X. Calculation of overlap integrals with integer and noninteger n Slater orbitals using complete orthonormal sets of exponential functions., *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 593, 71–77.
- HARIS, F.E, AND MICHELS, H.H., 1965**, *J.Chem.Phys.* 43, 165.

HARIS, F.E, AND MICHELS,H.H., 1966, J.Chem.Phys. 45, 116.

HARIS, F.E, AND MICHELS,H.H., 1967, J.Chem.Phys. 13, 205.

JAIN, J.L., JONES, H. W., WEATHERFORD, C. A., HOGGAN, P. E., 2004, Closed formulae for (1s_1s), Slater two-center integrals, using the three-center nuclear attraction integral program in spherical coordinates. Int.J.Quantum Chem. 100, 199.

LEACH, A.R., 2001, Molecular Modelling Principles and Applications, Prencite Hall, New York.

JENSEN, F., 1999, Introduction to Computational Chemistry., John Wiley & Sons Ltd., Amsterdam, 181-196.

JETTE, A. N., 1973, A convenient method for evaluating two center integrals, Int. J. of Quantum Chem. , 7, 1, 131

JONES, H.W., 1981, Computer-generated formulas for two center Coulomb integrals over Slater-type orbitals. Int.J.Quantum Chem.20, 1217.

JONES, H.W., 1982, Evaluation of two center overlap and Coulomb integrals derived from Slater-type orbitals. Int.J.Quantum Chem. 21, 1079.

JONES, H.W., 1983, Computer generated formula for some three-center molecular integrals over Slater-type orbitals. Int.J.Quantum Chem. 23, 953.

JONES, H.W., 1984, Computer generated formula for three-center nuclear attraction integrals for STOs. Phys. Rev.A, 30, 1.

- JONES, H.W., 1986**, Exact formulas for multipole moments using Slater-type molecular orbitals. Phys. Rev.A, 33, 2081; 1987, Exact formulas and their evaluation for Slater-type orbital overlap integrals with large quantum numbers. Phys. Rev.A, 35, 1923.
- JONES, H.W., 1988**, Analytical evaluation of multicenter molecular integrals over Slater-type orbitals using expanded Löwdin alpha functions. Phys. Rev.A, 38, 1065.
- JONES, H.W., 1992**, Lowdin α -function, overlap integral, and computer algebra. Int.J.Quantum Chem. 41, 749; 1997, Comprehensive Strategy for the Calculation of Overlap Integrals with Slater-Type Orbitals. Int.J.Quantum Chem. 61, 881.
- JONES, H. W., WEATHERFORD, C. A., 1978**, A modified form of Sharma's formula for STO Lowdin alpha functions with recurrence relations for the coefficient matrix., Int. J. Quantum Chem. S12, 483.
- JONES, H. W., BUSSERY, B., WEATHERFORD, C. A., 1987**, An “ E matrix” for the Löwdin α -function, expanded in a Taylor series: An analytic treatment of molecular charge density near the origin, Int. J. of Quantum Chem., 32, Symp.,21 , 693.
- JONES, H.W. AND JAIN, J.L., 1996**, Evaluation of the Alpha-Function for large parameter values., Int. J. Quant. Chem; Quant.Chem.Symp.30,1257-1260.
- LEACH, A.R., 2001**, Molecular Modelling Principles and Applications, Prencite Hall, New York.
- LONDON, F., HEITLER.W., 1927**, Wechselwirkung neutraler atome und homöopolare bindung nach der quahtenmechanik Z.Physik, 44, 455-472.
- LÖWDIN, P.O.,1956**, Quantum theory of cohesive properties of solids., Adv. Phys. 5,1.

- MAMEDOV, B.A., 2004**, On the evaluation of Boys functions using downward recursion relation, Journal of Mathematical Chemistry 36, 3.;
- MAMEDOV, B.A., 2004**, Evaluation of Two-Center Overlap Integrals in Molecular Coordinate System over Slater Type Orbitals., Chinese Journal of Phys.42, 2.
- MAMEDOV, B.A. AND KOÇ, H., 2007**, Calculation of two-center overlap integral in molecular coordinate system over Slater type orbital using Löwdin α -radial and Guseinov rotation–angular functions. J. Math. Chem.DOI 10.1007/s10910-007-9313-z.
- PAULING, L., WILSON ,E.B., 1935**, Introduction to Quantum Mechanic, Mac-Graw Hill Pres, New York.
- RASHID, M.A., 1981**, Expansion of a function about a displaced center., J.Math. Phys.,Vol.22, No.2, 271-274.
- RICHARD, W.G., COOPER, D.L.,1983**, Ab initio Molecular Orbital Calculation for Chemists, Clarendon Pres, Oxford.
- ROOTHAN, C.C.J., 1960**, Self-Consistent Field Theory for Open Shell of Electronic System Rev.Mod.Phys.32: 179-185.
- RUEDENBERG, K., 1951**, A study of the two-center Exchange integrals in molecular problems, J. Chem.Phys., 19, 1459-1477.
- RUEDENBERG, K., ROOTHAAN C.C.J., JAUZEMIS.W., 1954**, A study of the two-center hybrid integrals and a unified treatment of the hybrid, Coulomb and one electron integrals, J.Chem.Phys.24,201-220.
- SHARMA, R.R., 1968**, Alpha-function technique for two-center integrals. J.Math. Phys. 9, 505.

- SHARMA, R.R., 1976**, Expansion of a function about a displaced center for multicenter integrals: A general and closed expression for the coefficients in the expansion of a Slater orbital and for overlap integrals. *Physical Review A*, 13, 517.
- SHARMA, R.R., 1976**, Evaluation of two-center integrals using α -function. *International Journal of Quantum Chemistry*, 10, 1075.
- SHARMA, R.R., DAS, T.P., AND ORBACH, R., 1967**, Zero-Field Splitting of *S*-State Ions. II. Overlap and Covalency Model, *Phys. Rev.*, 155, 338.
- SIQIURA, Y., 1927**, *Z. Physik*, 45, 455.
- SLATER, J.C., 1930**, Atomic Shielding Constants, *Phys. Rev.*, 36, 57-64.
- STEWART, J., 1983**, In *Quantum Chemistry Program Exchange Catalog*, India University, Blumington, 14: 455-488.
- SUZUKI, N., 1984**, Simple calculation of Löwdin's alpha-function., *J. Math. Phys.*, 25, 1133.
- SUZUKI, N., 1985**, Simple calculation of Löwdin's alpha-function. II. Easier procedure for evaluation $b_{kk}(LM/l)$, and vanishing of $h_{n,2n-1}(LM \setminus l)$ for special values of i and n *J. Math. Phys.*, 26, 3193.
- SUZUKI, N., 1990**, Simple calculation of Löwdin's alpha-function. III. Procedure for calculating $h_{n,2n-1}(LM \setminus l)/(2n-i)!$ successively., *J. Math. Phys.*, 31, 9.
- SUZUKI, N., 1992**, Simple calculation of Löwdin's alpha-function., IV. Procedure for evaluating the coefficients in expansion of a Slater-type atomic orbital., *J. Math. Phys.*, 33, 12.

VICCARO, M.H.DE A., 1976., Symmetry property of Löwdin alpha function., Int.J. Quantum Chem., 10, 1081.

WEATHERFORD, C.A. AND JONES, H.W., 1982, International Conference on ETO multicenter integrals. Reidel, Dordrecht, pp 1-65.

WENIGER, E.J., STEINBORN, E.O., 1983, Numerical properties for the convolution theorems of B function, Phys. Rev. A., 28, 2026-2040.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Siirt'in Erüh ilçesinde doğdu. İlk orta ve lise öğrenimini Van' da tamamladı. 2000 yılında Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü' ne girdi ve 2004 yılında mezun oldu. 2005 yılında Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde yüksek lisans programına girdi.