

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SLATER TİPİ ORBİTALLER ÜZERİNDEN ÇOK MERKEZLİ
ÇEKİRDEĞE ÇEKİM İNTEGRALLERİNİN HERMİTYENLİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

ECE TEPELİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

DOÇ. DR. NURŞEN SEÇKİN GÖRGÜN

EDİRNE, 2015

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı



Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylıyorum.



Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tez tarafımda okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Doç. Dr. Nurşen SEÇKİN GÖRGÜN
Tez Danışmanı

Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Fizik Anabilim Dalında bir Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

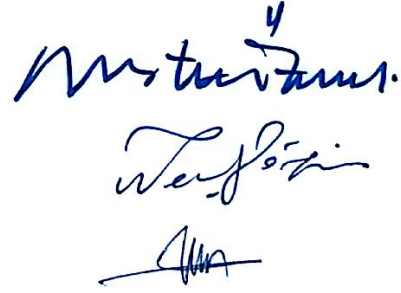
İmza

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN

Doç. Dr. Nurşen SEÇKİN GÖRGÜN

Doç. Dr. Tolga SAKALLI



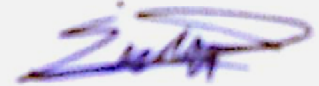
Tarih: 20/02/2015

T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK YÜKSEK LİSANS PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

20/02/2015

Ece TEPELİ



Yüksek Lisans Tezi

Slater Tipi Orbitaler Üzerinden Çok Merkezli Çekirdeğe Çekim İntegrallerinin
Hermitiyenlik Özelliklerinin İncelenmesi

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

ÖZET

Bu tezde, Coulomb-Yukawa benzeri çok merkezli çekirdek çekim integralleri, tam ortonormal ψ^α -Üstel Tipli Orbital (ψ^α -ETO) kümeleri yardımıyla Guseinov tarafından önerilen Slater Tipi Orbitallere (STOs) ait yeniden düzenlenmiş tek-bölgeli toplama teoremleri kullanılarak incelenmiştir. Üç merkezli çekirdek çekim integralleri α ($-\infty < \alpha \leq 2$) öz-sürtünme (self-frictional) kuantum sayısını içeren örtme integralleri vasıtasıyla ifade edilmiştir ve Matematica 7.0 yardımıyla programlaması yapılmıştır.

Bir-, iki-, üç-merkezli çekirdek çekim integrallerinin hesabı kuantum sayılarının, perdeleme parametrelerinin ve orbitallerin konumlarının keyfi değerleri için yapılmıştır. Üç-merkezli çekirdek çekim integrali hesabında ortaya çıkan seri açılım bağıntısının yakınsama özellikleri incelenmiştir. Hesaplamalarda hesaplama sonuçlarının güvenilir olması için integrallerin hermitiyenlik özellikleri de araştırılmıştır.

Yıl :2015

Sayfa Sayısı :94

Anahtar Kelimeler :Üstel tipli orbitaller, Çekirdek çekim integralleri, Öz-sürtünme kuantum sayısı, Tek bölgeli toplama teoremleri

Thesis of Master

Examination of Hermitian Properties of Multicenter Nuclear Attraction Integrals Over Slater Type Orbitals

Department of Physics, Faculty of Sciences, Trakya University

ABSTRACT

In this thesis, Coulomb-Yukawa like multi-center nuclear attraction integrals have been observed with the use of one-range addition theorems for Slater Type Orbitals (STOs) established with the help of complete orthonormal ψ^α -exponential type orbital (ψ^α -ETO) sets that were recommended by Guseinov. Three-center nuclear attraction integrals have been expressed through overlap integrals that include α ($-\infty < \alpha \leq 2$) self-frictional quantum number and have been programmed with the help of Mathematica 7.0.

One-, two-, three-centered core shooting integral parameters of quantum numbers, account of cloaking and orbital positions of arbitrary values were made for. Three-centric core shots, of course the resulting series expansion in integral convergence properties have been studied. In order for the calculations to reflect reliable results, the hermitian attributes of the integrals have also been investigated.

Year :2015

Number of pages :94

Key Words :Exponential type orbitals, Nuclear attraction integrals, Self-frictional quantum number, One-range addition theorems

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışmanım Doç. Dr. Nurşen SEÇKİN GÖRGÜN'e teşekkürü bir borç bilirim. Her kararında yanımda olan, her zaman beni maddi ve manevi olarak destekleyen canım annem SELMA TEPELİ'ye, teyzem İnci Karacak'a , desteğiyle yanımda olan nişanlım Burak İbar'a ve sevgili ablama teşekkürü bir borç bilirim.

Ece TEPELİ

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	ii
TEZ DOĞRULUK BEYANI.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	x
BÖLÜM 1-GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2-GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Önceki Çalışmalar ve Kullanılan Yöntemler.....	5
2.2. Schrödinger Dalga Denklemi.....	11
2.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	13
2.4. Seçilmezlik İlkesi ve Pauli Prensibi.....	14
2.5. Hartree Fock Kuramı.....	16
2.6. Hartree Fock Roothan Yöntemi.....	21
2.7. Baz Fonksiyonları.....	27
2.7.1 Gaussian tipi orbitaller (GTOs).....	27
2.7.2 Slater tipi orbitaller (STOs).....	28
BÖLÜM 3- KULLANILAN YÖNTEM VE TEKNİKLER.....	31
3.1. Tam Ortonormal ψ^α - Üstel Tipli Fonksiyon (ψ^α -ETOs) Kümeleri.....	31
3.2. Yeniden Düzenlenmiş Tek Bölgeli Toplama Teoremleri.....	33
3.2.1 STOs için yeniden düzenlenmiş tek bölgeli toplama teoremleri.....	34

BÖLÜM 4- SLATER TİPİ ORBİTALLER ÜZERİNDEN COULOMB-YUKAWA BENZERİ KORELASYON ETKİLEŞME POTANSİYELLERİNE AİT ÇOK-MERKEZLİ ÇEKİRDEK ÇEKİM İNTEGRALLERİ.....	40
4.1. Tanımlamalar ve Temel Formüller.....	40
4.2. Çok-Merkezli Çekirdek Çekim İntegralleri.....	44
4.2.1 Bir-Merkezli Çekirdek Çekim İntegralleri.....	44
4.2.2 İki-Merkezli Çekirdek Çekim İntegralleri.....	49
4.4.3 Üç-Merkezli Çekirdek Çekim İntegralleri.....	53
BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	60
KAYNAKLAR.....	71
EKLER	
EK.1 Tek merkezli duruma ait yük yoğunluğu.....	79
EK.2 $C^{ \sigma }(lm, l'm')$ Gaunt katsayısı ve $A_{mm'}^M$ katsayısı.....	81
EK.3 STO'ler Üzerinden Örtme İntegralleri.....	89
ÖZGEÇMİŞ.....	95

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simge

LCAO

GTOs

STOs

ETOs

ζ

$S_{lm}(\theta, \varphi)$

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$

n

l

m

α

m_l

m_s

$S_{q'p}^a(\xi, \zeta; \vec{R}_{ab})$

$L_q^p(x)$

$(\psi^\alpha\text{-ETOs})$

$N_n(\zeta)$

$\hat{P}_{\mu\nu}$

$\psi(\vec{r}, t)$

$C^{v|\sigma|}(lm, l'm')$

$g^{LM}(lm, l'm')$

Acıklamalar

Atomik orbitallerin çizgisel birleşimi

Gaussian tipi orbitaller

Slater tipi orbitaller

Üstel tipli orbitaller

Perdelenme sabiti

Reel küresel harmonikler

Kompleks küresel harmonikler

Baş kuantum sayısı

Yörünge kuantum sayısı

Manyetik kuantum sayısı

Öz-sürtünme kuantum sayısı

Manyetik kuantum sayısı

Spin kuantum sayısı

Örtme integralleri

Asosye Laguerre polinomları

Tam ortonormal ψ^α -üstel tipli fonksiyon

Normalizasyon katsayısı

Yer değiştirme operatörü

Dalga fonksiyonu

Gaunt katsayısı

Açılım katsayısı

$$W_{q,pp'}(z;\zeta,\zeta')$$

Açılım katsayısı

$$C^{ll'L}$$

Clebsch-Gordan katsayıları

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

Dönme katsayısı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1 STOs ve GTOs'ların r 'ye göre değişimi.....	30
Şekil 2 Bir merkez durumu.....	44
Şekil 3 İki merkez durumu.....	49
Şekil 4 Üç merkez durumu.....	53
Şekil 5. Atomik birimlerde $X_{ac} = 0.0$, $Y_{ac} = 0.707106781$, $Z_{ac} = 0.707106781$ ve $X_{ab} = 0.0$, $Y_{ab} = -0.3152043$, $Z_{ab} = 0.246264590$ için indisinin üst limitinin bir fonksiyonu olarak $I_{311,310,211}^{ac,b}(8.3,4.5;0.3;\vec{R}_{ac},\vec{R}_{ab})$ için (4.2.3.1) seri açılım bağıntısının yakınsaması.....	67
Şekil 6. $N'=16$ ve atomik birimlerde $X_{ac} = 0.0$, $Y_{ac} = 0.707106781$, $Z_{ac} = 0.707106781$ ve $X_{ab} = 0.0$, $Y_{ab} = -0.3152043$, $Z_{ab} = 0.246264590$ için V' ($0 \leq v' \leq V'$ ve $-v' \leq s' \leq v'$) üst limitinin bir fonksiyonu olarak $I_{311,310,211}^{ac,b}(8.3,4.5;0.3;\vec{R}_{ac},\vec{R}_{ab})$ için (4.2.3.1) seri açılım bağıntısının yakınsaması.....	68
Şekil 7. $N'=16$ ve $X_{ac} = 0.0$, $Y_{ac} = 0.707106781$, $Z_{ac} = 0.707106781$ ve $X_{ab} = 0.0$, $Y_{ab} = -0.3152043$, $Z_{ab} = 0.246264590$ için S' ($0 \leq v' \leq N'-1$ ve $-S' \leq s' \leq S'$) üst limitinin bir fonksiyonu olarak $I_{311,310,211}^{ac,b}(8.3,4.5;0.3;\vec{R}_{ac},\vec{R}_{ab})$ için (4.2.3.1) seri açılım bağıntısının yakınsaması.....	69
Şekil 8. Toplam terimlerinin (atomik birimlerde $N'=16$, $\alpha=0$ ve $X_{ab} = 0.0$, $Y_{ab} = -0.3152043$, $Z_{ab} = 0.246264590$) bir fonksiyonu olarak $R = R_{ac}$ 'nin çeşitli değerlerindeki $I_{311,310,211}^{ac,b}(8.3,4.5;0.3;\vec{R}_{ac},\vec{R}_{ab})$ için (4.2.3.1)'deki serilerin yakınsaması.....	70
Şekil 9 . Molekülü oluşturan a , b , c ve d çekirdekleri.....	92

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 1 Çok merkezli integrallerin gösterimi.....	26
Tablo 2 Moleküler koordinat sisteminde S^a örtme integrallerinin karşılaştırmalı değerleri.....	63
Tablo 3 STOs ve Coulomb-Yukawa benzeri korelasyon etkileşme potansiyellerine ait bir-merkezli çekirdek çekim integrallerinin (4.2.1.1) hesaplama metotlarının karşılaştırılması ($N'=15$ için)	64
Tablo 4 STOs ve Coulomb-Yukawa benzeri korelasyon etkileşme potansiyellerine ait iki-merkezli çekirdek çekim integrallerinin (4.2.2.1) ve (4.2.2.11) hesaplama metotlarının karşılaştırılması ($N'=15$ için).....	65
Tablo 5. $N'=16$ için Coulomb-Yukawa benzeri korelasyon etkileşme potansiyellerinin üç-merkezli çekirdek çekim integrallerinin hesaplama metotlarının karşılaştırılması...	66

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Schrödinger denklemi çok elektronlu atom ve moleküller için analitik olarak tam anlamıyla çözülememektedir. Çözüm için yaklaşık yöntemler kullanılır. Günümüzde çok parçacıklı atom, molekül ve çekirdek sistemlerinin relativistik ve relativistik olmayan fiziksel özelliklerini belirlemek için en çok kullanılan yaklaşık yöntemlerden biri Hartree-Fock-Roothaan (HFR) yöntemidir [1-4]. HFR teorisine göre, atomik veya moleküler sistemlerin determinant dalga fonksiyonları bir ve iki elektronlu çok merkezli integraller vasıtasıyla ifade edilir. Bu integraller *ab initio* ve yarı deneysel metotların temelini oluştururlar. Çok merkezli integrallerin hesabında karşılaşılan en büyük güçlüklerden biri, integrallerin etkin ve kolay çözümünün yapılabileceği algoritmaların oluşturulmasıdır.

Bir ve iki elektronlu çok merkezli integrallerin etkin hesabı elektronik yapı hesaplamalarında kullanılan fonksiyonların baz kümelerine bağlıdır. Hesaplama sonuçlarının güvenilirliği baz fonksiyonlarının seçimi ile yakından ilişkilidir. *Ab initio* hesaplamalarında kullanılan en yaygın fonksiyonlar Gaussian tipli orbitallerdir (Gaussian type orbitals- GTOs) [5, 6]. Çok merkezli moleküler integrallerin hesabının bu fonksiyonlar vasıtasıyla kolaylıkla yapılabilmesi kullanımları konusunda avantaj sağlamaktadır. Ancak, GTOs çekirdeğin yakınında [7] ve çekirdekten çok uzak mesafelerde [8] tam moleküler dalga fonksiyonlarının asimptotik davranışını doğru olarak tanımlayamazlar. Bu sebeple, moleküler hesaplamalarda GTOs'den daha etkin biçimde fiziksel durumu tanımlayan Üstel Tipli Orbitaller (ETOs) baz kümeleri olarak kullanılırlar [9- 14]. ETOs üzerinden bu integrallerin hesabı için geliştirilen birçok metot vardır. Bunlara örnek olarak yer değiştiren bir merkez civarındaki ETOs'in açılım

metodu [15- 21], B-fonksiyon metodu [22- 25], Fourier dönüşüm metotları [26, 27] verilebilir. Geliştirilmeye çalışılan bu metotlar büyük hacimli formüllere sahiptirler. Ayrıca, üç ve dört merkezli integrallerin hesaplamalarında yeterli olamamaktadırlar. İki elektronlu integral hesaplamalarında da matematiksel güçlükler ortaya çıkmaktadır. Slater Tipi Orbitaler (STOs) en basit analitik yapıya sahip bir ETOs türüdür. STOs moleküler yapı hesaplamalarında [28-30] atomik baz kümeleri olarak kullanılan fonksiyonlardır. Ancak STOs baş kuantum sayısına göre ortogonal değildirler. Bu durum, çok merkezli integrallerin hesaplamalarında STOs'ın kullanımında güçlükler yaratır. Bu durum moleküler yapı hesaplamalarında STOs'ın kullanımını kısıtlamaktadır. Bu güçlüklerin ortadan kalkması için tam ortonormal ψ^α -üstel tipli orbital (ψ^α -ETOs) kümelerinin kullanılması önerilmiştir [31]. Burada α ($-\infty < \alpha \leq 2$) öz-sürtünme kuantum (self-frictional) sayısı [32] olarak tanımlıdır.

STOs üzerinden çok merkezli moleküler integrallerin hesabı için kullanılan yöntemlerden biri STOs'e ait yeniden düzenlenmiş toplama teoremleridir. Literatürde toplama teoremlerinin iki önemli türü yer almaktadır [33-35]. Birinci tür: Coulomb potansiyelinin Laplace açılımının tipik iki bölgesi şekline sahiptir. İkinci tür ise tek bölgesli toplama teoremidir. Tek bölgesli toplama teoremi kendi içinde simetrik ve simetrik olmayan tek bölgesli toplama teoremleri diye iki türe ayrılır [33]. Atomik ve moleküler elektronik yapı hesaplamalarının büyük bir çoğunluğunda tek bölgesli toplama teoremleri, iki parçacığın koordinatlarına bağlı olan operatörleri ve dalga fonksiyonlarını dönüştürmek için gereklidir. Tek bölgesli toplama teoremlerinin kullanımı, çok merkezli integrallerde integralleri basitleştirmek için uygundur. Bu medenle, iki bölgesli toplama teoremlerine göre daha etkili olmaktadır. Simetrik ve simetrik olmayan tek bölgesli toplama teoremleri açılım katsayılarına göre ayırt edilirler. Simetrik ve simetrik olmayan tek bölgesli toplama teoremlerinin açılım katsayıları sırasıyla, STOs ve α öz-sürtünme kuantum sayısını içeren S^α örtme integralleridir.

Böylece, S^α örtme integrallerine ait bilgisayar programları kullanılarak, HFR yaklaşımında atom-molekül ve çekirdek sistemleri için çeşitli özelliklerin belirlenmesinde ortaya çıkan STOs üzerinden çok merkezli Coulomb-Yukawa benzeri çekirdek çekim integralleri hesaplanabilir. HFR yaklaşımında moleküllerin determinant

dalga fonksiyonları arasındaki Coulomb-Yukawa benzeri çekirdek çekim operatörlerinin matris elemanları aynı operatörlü çok merkezli Coulomb-Yukawa benzeri çekirdek çekim integrali vasıtasıyla ifade edilir.

Yıllardır Coulomb-Yukawa benzeri korelasyon etkileşme potansiyelleri ve bu potansiyellerin türevlerine ait çok merkezli integrallerinin hesabına ilgi sürmektedir. Bu potansiyellerin çeşitli durumlarda [15, 16, 17, 18, 19, 20] önemi vardır. Örneğin, Yukawa potansiyeli atomun elektronunun oluşturduğu potansiyeli daha verimli tahmin etmek için kullanılabilir. Yukawa potansiyelinin plazmada kullanılması Debye-Hückel potansiyelinin, katı-hal fiziğinde kullanımı ise Thomas-Fermi potansiyelinin verimliliğini arttırabilir. Ayrıca Yukawa potansiyeli basınç altındaki hidrojen incelemeleri için de önemlidir. Bu nedenle, mümkün olduğunca Yukawa potansiyelinin farklı sunumlarının olması istenir.

Bu tezde, STOs üzerinden Coulomb-Yukawa benzeri korelasyon etkileşme potansiyelli çok merkezli çekirdek çekim integralleri yeniden incelenmiştir. Bu integrallerin çözümünde Ψ^α – ETOs tam ortonormal kümeleri için Guseinov tarafından önerilen STOs'e ait yeniden düzenlenmiş tek-bölgeli toplama teoremlerini kullanılmıştır. Elde ettiğimiz ifadelerde seri açılım bağıntılarının yakınsaklığını hesaplamalarda kullandığımız kuantum sayıları, parametreler ve orbital konumlarının keyfi değerleri için inceledik. Sonuçların güvenilir olması için integrallerin hermityen durumlarını da ele alınmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde konu ile ilgili genel bilgi oluşturması bakımında önceki çalışmalar ve kullanılan yöntemler, Schrödinger dalga denklemi, seçilmezlik ilkesi ve Pauli prensibi, Hartree-Fock kuramı, HFR yöntemi, baz fonksiyonlarından GTOs ve STOs hakkında bilgiler sunulmuştur. Üçüncü bölümde kullanılan yöntem ve teknikler olarak tam ortonormal ψ^α -ETOs fonksiyon kümelerini tanıttık. Yeniden düzenlenmiş tek bölgeli toplama teoremlerini ve STOs'a ait yeniden düzenlenmiş tek bölgeli toplama teoremlerini ifade ettik. Dördüncü bölümde STOs üzerinden Coulomb-Yukawa benzeri korelasyon etkileşme potansiyelli çok merkezli çekirdek çekim integrallerini inceledik. Bu incelemede önce gerekli olan tanımlamalar ve temel formülleri sunduk. Sonra da bir-, iki-, üç-merkezli çekirdek çekim integrallerinin analitik yapılarını yeniden elde ettik. Hermityen yapılarını da inceledik. Beşinci

bölümdeki tartışma ve sonuç kısmında da elde edilen bulguları, daha önceki çalışmalarda elde edilenlerin ışığında tartıştık. Sonuçları tablolar ve şekillerle sunduk. Yapılan hesaplamalarda kullanılan tek merkezli duruma ait yük yoğunluğu ifadesini EK.1 de, $C^{v|\sigma|}(lm, l'm')$ Gaunt katsayısı ve $A_{mm'}^M$ katsayısını EK.2 de ve STOs üzerinden örtme integrallerinin hesabını EK.3 de verdik.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. Önceki Çalışmalar ve Kullanılan Yöntemler

Doğada bulunan maddelerin özellikleri, onları oluşturan moleküllerin incelenmesiyle belirlenebilir. Moleküller birden fazla atom çekirdeği ve elektronların bir araya gelerek oluşturdukları yapılardır. Maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi, birtakım farklı özelliklerinin bulunabilmesi, maddenin molekül yapısının bilinmesine bağlıdır.

Kuantum mekaniği atom altı parçacıklar, atomlar ve moleküllerin açıklayıcı kuramı olarak görülmektedir. Kuantum mekaniğine göre sistemin durumu Schrödinger denkleminin çözümünden bulunan dalga fonksiyonu $\psi(\vec{r}, t)$ ile belirlenir. Bu fonksiyon durum fonksiyonu olarak adlanır. İncelenen sistemin durumu hakkında tüm bilgiyi içerir.

Başlangıç koşullarına göre durum fonksiyonu belirlenmiş bir kuantum mekaniksel sistemin zamana bağımlı durumunu bulmak için postülat şeklinde önerilmiş olan Schrödinger dalga denklemi

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\vec{r}, t) \quad (2.1.1)$$

çözülmalıdır. Burada $\hat{H}$ Hamilton işlemcisidir. Sistemin Hamiltonyeni olarak adlandırılır.

Moleküllerin incelenmesi için öncelikle tam moleküler Hamilton işlemcisi yazılmalıdır. Daha sonra Schrödinger denklemi çözülerek sistemin enerjisi ve dalga fonksiyonu belirlenmelidir. İncelenmek istenen fiziksel niceliğe karşılık gelen Hamilton işlemcisi yazılarak dalga fonksiyonu yardımıyla sayısal değerler hesaplanabilir. Ancak Schrödinger dalga denklemi yalnızca hidrojen atomu ve hidrojen benzeri tek elektronlu iyonlar için çözülebilmektedir. Kuantum mekaniği çok elektronlu atom ve moleküler sistemlere uygulanmak istendiğinde bunlara ait çözümlemelerde çok cisim problemi ortaya çıkmaktadır. Bu da aşılması güç matematiksel zorluklara neden olmaktadır. Bu nedenle, kuantum mekaniğinin çok elektronlu sistemlere uygulanmasında çeşitli yaklaşık hesap yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Yaklaşık hesap yöntemlerinin kullanım amacı, Schrödinger denkleminin tam çözümüne en yakın, doğru ve hassas sonuçların elde edileceği bir model oluşturmaktır. Ayrıca bu model çözümün uygun matematiksel denklemlerle ifade edilmesine de yardımcı olmaktadır.

Çok elektronlu sistemlerin incelenmesinde günümüze kadar pek çok yaklaşık yöntem ileri sürülmüştür. Literatürde yaygın olarak kullanılan bu yöntemlerden biri öz uyumlu alan (self consistent field-SCF) yöntemidir [36]. Bu yöntem yapılan deneylerle uyumludur. Öz uyumlu alan yönteminde çok elektronlu problem tek elektronlu probleme indirgenir. Sistemin herhangi bir elektronunun, sistemdeki çekirdekler ve diğer elektronların oluşturduğu ortalama bir alanda hareket ettiği düşünülür [37, 38]. N elektronlu sistemin Schrödinger denklemi, N-1 sayıda elektronun çekirdeği perdelediği varsayılarak tek elektronlu denkleme indirgenip çözüm yapılır. Tek elektronlu dalga fonksiyonlarından N elektronlu sistemin dalga fonksiyonunu bulmak için determinant dalga fonksiyonu kullanılır [39]. N elektronlu sistem için elde edilen denklemler sistemine Hartree Fock (HF) denklemler sistemi denir. HF denklemleri sadece sayısal olarak çözülebilmektedir. Bundan dolayı, molekülün fiziksel özelliklerinin incelenmesi HF denklemleriyle mümkün değildir.

Günümüzde en çok kullanılan diğer yaklaşık yöntemler ise adyabatik yaklaşım, değerlik bağ teorisi ve moleküler orbital teoridir [1]. Adyabatik yaklaşımda molekülü oluşturan parçacıkların kütleleri arasında $m_{\text{molekül}} \gg m_{\text{çekirdek}} \gg m_{\text{elektron}}$ biçiminde

çok büyük farklar vardır. Kütleler arasındaki bu farklılık göz önüne alınarak molekülün hareketi basitleştirilir. Schrödinger denklemi çözülür. Çözüm için aşağıdaki sıralama izlenebilir:

- a) Molekülü oluşturan atomların çekirdeklerinin kütlesi elektronların kütlesinden çok büyüktür. Bu nedenle, çekirdekleri hareketsiz kabul ederek elektronların hareketi incelenebilir.
- b) Molekülü oluşturan atomların çekirdeklerinin titreşim hareketi yapar. Bu hareket dikkate alınarak Schrödinger denklemi çözülebilir.
- c) Moleküller dönme hareketi yaparlar. Bu hareketten molekülün iç yapısı etkilenir. Bu sebeple molekülün dönme hareketi göz önüne alınabilir.
- d) Molekülün ilerleme hareketi iç yapısını etkilemez. Bu nedenle koordinat başlangıcını molekülün kütle merkezine yerleştirilebilir. böylece, ilerleme hareketi ortadan kaldırabilir.

Adyabatik yöntemde molekülün dalga fonksiyonunu belirlemek için titreşim, dönme ve elektron etkileşiminin dalga fonksiyonları ayrı ayrı belirlenmelidir. Molekülün dalga fonksiyonu aşağıdaki gibidir:

$$\psi_{molekül} = \psi_{elektron} \psi_{çekirdek} \psi_{dönme} \quad (2.1.2)$$

Schrödinger denklemini çözerek $\psi_{elektron}$ dalga fonksiyonunu ve moleküldeki diğer hareketlerden gelen katkıları belirlemek çok zordur. Bu nedenle önerilen diğer yaklaşık yöntemlerinden olan değerlik bağ teorisi ve molekül orbital teorisi günümüzde en çok kullanılan yöntemler arasındadır.

Değerlik bağ teorisinde iki atomun orbitallerinin örtüşerek kovalent bağ oluşturması kuantum mekaniği ile açıklanır. Atomlar arasında bağ oluşturan elektron çiftlerine matematiksel bir yorum getirir. Bu teoriyi ilk kez London ve Heitler Hidrojen molekülüne ait çalışmalarında öne sürmüştür [40]. Teoriyi Pauling geliştirmiştir [41].

Moleküler orbital teori atomik orbitallerin birbiriyle etkileşimleri ve bu etkileşimin sonucu olarak molekül orbitallerinin oluşumu üzerine kurulmuştur. Bu teori özellikle kovalent bağları açıklamada oldukça başarılıdır. Moleküler orbital teori günümüzde hala kuantum fiziğinden yararlanılarak orbitallerin hangi durumlarda bağ oluşturup oluşturmadığını belirlemesi sebebiyle oldukça yaygın olarak kullanılır. Bu teoriye göre, molekülde incelenen elektronun geriye kalan elektronların ve çekirdeklerin oluşturdukları ortalama alanda hareket ettiği düşünülür. Buradan elde edilen bir elektronlu dalga fonksiyonuna molekül orbital denir. Moleküler orbital teoride, moleküllerin özelliklerin hesaplanması matematiksel problemlere indirgenebilmektedir. Hesaplamaları yapabilmek için birçok bilgisayar programı geliştirilmektedir. Moleküler orbital teori moleküllerin elektronik yapılarının incelenmesinde çok kullanışlıdır.

Molekül orbital teorisinin uygulanabilmesi için sistemin moleküler orbitallerinin belirlenmesi gereklidir. Moleküler orbitalleri oluşturmak atom orbitallerini oluşturmaktan daha güçtür. Çünkü atomlarda incelenen elektronunun atom orbitali, elektronun bir çekirdekten uzaklığını veren yarıçap vektörüne bağlıdır. Moleküllerde ise, incelenen elektronun moleküler orbitali, elektronun çekirdeklerden uzaklıkları olan yarıçap vektörlerine bağlıdır. Buna göre, moleküler orbitaller molekülü oluşturan atom orbitallerinin lineer toplamı biçiminde yazılır.

Moleküler orbital teori yarı deneysel ve teorik yöntemleri (*ab initio*) içerisinde barındırır. Yarı deneysel yöntemlerde, moleküllere ait deneysel veriler fiziksel nicelikleri hesaplamak için parametre olarak kullanılmaktadır. Teorik yöntemler ise, kuantum mekaniksel yöntemlere dayanmaktadır. Teorik yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Hesaplama süresi oldukça fazladır. Hesaplama süresini azaltırken bazı yaklaşımlar yapılabilir. Yapılan yaklaşımlar moleküler yapıyla ilgili bilgilerde çok az da olsa sapmaya neden olabilir. Bu nedenle hesaplamalarda matematiksel zorluklar oluşur. Bu zorlukları aşabilmek için çeşitli bilgisayar programlarından yararlanılmaktadır.

Teorik yöntemlerden en çok kullanılanları Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Density Functional Theory -DFT) ve Hartree-Fock-Roothaan (HFR) öz uyumlu alan teorisidir.

Yoğunluk fonksiyon teorisi Hohenberg ve Kohn tarafından 1964'te öne sürülmüştür [42]. DFT elektronik sistemin toplam enerjisi ile elektron yoğunluğu

arasındaki ilişkiyi esas almaktadır [43-45]. Teoriye göre elektron sisteminin taban durum enerjisi elektron yoğunluğunun (ρ) bir fonksiyonu olarak yazılır.

HFR yöntemi çok elektronlu sistemlerin incelenmesinde en çok kullanılan yaklaşık yöntemdir. HFR öz uyumlu alan teorisi varyasyon yöntemine dayanır. Sistemin enerjisinin kararlı hale gelmesini amaçlar. HFR yönteminin 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 sebeple HFR teorisinde moleküler orbitaller atomik orbitallerin lineer toplamı şeklinde alınır.

HFR yöntemine göre moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenebilmesi için HFR denkleminin çözülmesi gerekir. Bu çözümde bir ve iki elektronlu çok-merkezli moleküler integraller ortaya çıkar. Moleküler integrallerin hesabı moleküler yapının incelenmesindeki en zor kısmı oluşturur. Bu integralleri hesaplama süreci Heitler ve London [40] tarafından yapılan Hidrojen molekülü çalışmalarıyla başlamıştır.

Çok-merkezli moleküler integrallerin etkin ve güvenilir hesabı elektronik yapı hesaplamalarında kullanılan fonksiyonların baz kümelerine bağlıdır. Kullanışlı bir baz fonksiyonu orijinde zirve koşulunu (cups condition) [7] ve sonsuzda üstel (exponansiyel) olarak azalmayı [8] sağlamalıdır. Moleküler yapı hesaplamalarında kullanılan baz fonksiyonları Gaussian Tipi Orbitaller (GTOs) [5] ve Üstel Tipli Orbitaller (ETOs) olmak üzere ikiye ayrılabilir.

Literatürdeki hesaplamalarda en çok kullanılan fonksiyonlar GTOs'dır [5]. GTOs kullanılarak çok-merkezli integral hesabının kolaylıkla yapılabilmesi büyük avantaj sağlamaktadır. Ancak GTOs çekirdeğin yakınında ve çekirdekten çok uzak mesafelerde tam moleküler dalga fonksiyonlarının asimptotik davranışını doğru olarak tanımlayamazlar. ETOs ise, GTOs'den daha etkin olarak fiziksel durumu tanımlar. Ancak ETOs'ların kullanıldığı moleküler integrallerin hesaplanması daha zordur. ETOs arasında Slater Tipi Fonksiyonlar (STOs) moleküler yapı hesabında atomik baz kümeleri olarak kullanılan en basit analitik fonksiyonlardır. STOs kullanılarak HFR denkleminde alınan sonuçlar deneysel sonuçlara daha yakındır. Ancak, STOs baş kuantum sayısına göre ortogonal değildirler. Bu durum, çok merkezli integrallerin

hesaplamalarında STOs'in kullanımında bazı güçlükler yaratır. Ortaya çıkan güçlükler moleküler yapı hesaplamalarında STOs'in kullanımını kısıtlamaktadır. Bu sebeplerden dolayı moleküler integrallerin çözümünde dair birçok yöntem geliştirilmiştir.

Moleküler integrallerin çözümüne yönelik çalışmalar iki yaklaşım üzerine odaklanmaktadır. Bunlar aşağıdaki gibi gruplanabilir:

1) Tek merkezli açılım yöntemleri

- a) Zeta fonksiyonu (Barnet-Coulson Yöntemi) [18]
- b) Löwdin alfa fonksiyon metodu [46]
- c) Slater tipi fonksiyonları taşıma yöntemi [47]

2) İntegral dönüşüm yöntemleri

- a) STOs'ın GTOs'lar cinsinden ifadesi [48, 49]
- b) Gaussian integral dönüşüm yöntemi [50]
- c) Bessel Fonksiyon Yöntemi [51]

Literatürde genelleştirilmiş Laguerre polinomunu içeren ETOs da bulunmaktadır. Bunlara örnek olarak Coulomb-Sturmian [52], Lambda [53] ve tam ortonormal ψ^α -Üstel tipli Fonksiyonlar (ψ^α -ETOs) kümesi [31] verilebilir.

Coulomb-Sturmian fonksiyonları Hidrojen benzeri dalga fonksiyonundan esinlenilerek türetilmiştir. Enerjinin sürekli değerlerine gerek olmadan tam ortonormal fonksiyonlar sistemidir. İki elektronlu atomik ve moleküler sistemlerin karakteristik denklemlerinin çözümünde dalga fonksiyonu olarak kullanılmıştır [54, 55].

Lambda fonksiyonu Coulomb-Sturmian fonksiyonundan bir derece yüksek Laguerre polinomu içerir. Helyum atomunun varyasyon yöntemiyle incelenmesinde dalga fonksiyonu olarak kullanılmıştır [53, 56]. Ancak her iki fonksiyon da HFR yönteminde baz fonksiyonu olarak değerlendirilememiştir. Coulomb-Sturmian ve Lambda fonksiyonları tam ortonormal fonksiyonlar sistemi olduklarından ETOs'in kullanıldığı moleküler integrallerin çözümü için oluşturulan toplama teoremlerinde (addition theorems) kullanılmışlardır [57, 58].

Tam ortonormal ψ^α -ETOs fonksiyonlar kümesi Hylleraas'ın fonksiyonu genelleştirilerek önerilmiştir [31, 32]. Burada α öz-sürtünme (self-frictional) kuantum sayısıdır, tam sayı değerleri ($-\infty < \alpha \leq 2$) alır. ψ^α -ETOs Slater tipi orbitallerin sonlu lineer kombinasyonları olarak ifade edilebilirler. α 'nın her bir değeri için farklı bir tam ortonormal fonksiyonlar kümesi elde edilir. $\alpha=0$ alındığında Lambda-ETOs'ler, $\alpha=1$ alındığında ise Coulomb Sturmian-ETOs'ler ve Hidrojen benzeri dalga fonksiyonu elde edilir.

STOs üzerinden çok merkezli moleküler integrallerin hesabı için en umut verici yöntemlerden biri STOs için toplama teoremlerinin (addition theorems) kullanımudur. Literatürde toplama teoreminin iki önemli türü yer almaktadır [33-35]. Birinci tür toplama teoremleri, Coulomb potansiyelinin Laplace açılımının tipik iki bölgeye şekline sahiptir. İkinci tür toplama teoremi ise tek bölgeye toplama teoremidir. Atomik ve moleküler elektronik yapı hesaplamalarının büyük bir çoğunluğunda tek bölgeye toplama teoremleri, iki parçacığın koordinatlarına bağlı olan operatörleri ve dalga fonksiyonlarını dönüştürmek için gereklidir. Tek bölgeye toplama teoremlerinin kullanımı, çok merkezli integral hesaplamalarında integralleri basitleştirmek için uygun olduklarından iki bölgeye toplama teoremlerine göre daha etkili olmaktadır.

Tam ortonormal ψ^α -ETOs kümelerinin atomik ve moleküler yapı hesaplamalarındaki etkinliği incelenmiştir [59, 60]. STOs üzerinden Coulomb-Yukawa benzeri korelasyon etkileşme potansiyelli çok-merkezli çekirdek çekim integrallerinin hesabında yapılan çalışmalarda [61-64] etkin bir programlama oluşturulamamıştır.

2.2. Schrödinger Dalga Denklemi

Evrende bulunan tüm maddelerin özellikleri, onları oluşturan atom ve moleküllerin incelenmesiyle belirlenir. Atom ve moleküllerin yapısı hakkındaki açıklayıcı kurama kuantum mekaniği sayesinde ulaşılmıştır.

Schrödinger denklemi kuantum mekaniğinin temel denklemidir. Çözümü ise $\psi(\vec{r},t)$ dalga fonksiyonudur. Schrödinger dalga denklemi yalnızca hidrojen atomu ve hidrojen benzeri tek elektronlu iyonlar için çözülebilmektedir. Çok elektronlu atom ve moleküllerde ise çok cisim probleminden çıkan zorluklar aşılamamıştır.

Kuantum mekaniğini çok elektronlu sistemlere uygulamak için çeşitli yaklaşım yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin amacı, Schödinger denkleminin tam çözümüne en yakın sonuçların elde edileceği bir model oluşturmak ve modeli uygun matematiksel denklemlerle ifade etmektir. Başlangıç koşullarına göre durum fonksiyonu belirlenmiş bir kuantum mekaniksel sistemin zaman bağlı durumunu bulmak için postülat şeklinde önerilmiş olan Schrödinger dalga denklemi

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\vec{r}, t) \quad (2.1.1)$$

ile verilmiştir. Bu denklemde $\hat{H}$ Hamilton işlemcisidir ve sistemin Hamiltonyeni olarak adlandırılır. Hamiltonyen işlemcisi

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^n \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \\ & + \sum_{A=1}^n \sum_{A < B}^n \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \end{aligned} \quad (2.2.1)$$

şeklinde yazılır. Burada A ve B çekirdekleri, i ve j elektronları temsil eder. N elektron sayısını, n çekirdek sayısını belirtmek üzere ilk terim elektronların kinetik enerjisi, ikinci terim çekirdeklerin kinetik enerjisi, üçüncü terim çekirdekler ve elektronlar arası çekim enerjisi, dördüncü terim elektronlar arası Coulomb öteleme enerjisi, son olarak beşinci terim ise A ve B çekirdekleri arasındaki öteleme enerjisine karşılık gelir. $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ dir.

2.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden çok büyük ($m_p = 1837m_e$) olduğundan elektronlar çekirdeklerden çok daha hızlı hareket ederler. Elektronların çekirdekler çevresindeki hareketi boyunca çekirdeklerin konumlarındaki değişim çok azdır. Bu nedenle elektron hareketi incelenirken çekirdekler durgun kabul edilebilir. Elektron ve çekirdeklerin hareketini ayıran, çekirdeğin hareketini ihmal eden bu yaklaşıklıkla Born-Oppenheimer yaklaşıklığı [65] denir.

Bu yaklaşıklıkla Schrödinger denklemi nükleer ve elektronik olmak üzere ikiye ayrılarak incelenir. Hareketsiz çekirdeklerin oluşturduğu bir alanda (2.1) deki ikinci terime karşılık gelen çekirdek kinetik enerjileri ihmal edilir. Ayrıca, beşinci terim olan çekirdekler arası potansiyel enerji de sabit bir değer olur

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^n \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A=1}^n \sum_{A<B}^n \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}. \quad (2.3.1)$$

Bu durumda, elektronlar için Hamiltonyen ve Schrödinger denklemi

$$\hat{H}_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^n \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.3.2)$$

$$\hat{H}_{el}\psi_{el}(\vec{r}, (\vec{R})) = E_{el}(\vec{R})\psi_{el}(\vec{r}, (\vec{R})) \quad (2.3.3)$$

olarak ifade edilir.

Elektronik dalga fonksiyonu elektronların hareketini tanımlar ve açıkça elektronik koordinatlara bağlıdır. Ayrıca, enerji ve dalga fonksiyonu parametrik olarak çekirdek koordinatlarına da bağlıdır. Born-Oppenheimer yaklaşımında farklı çekirdek

yerleşimleri seçilerek farklı enerji değerleri bulunabilir. Molekülün toplam elektronik enerjisi çekirdekler arası etkileşim enerjisini de içerecek şekilde;

$$E_{Top}(\vec{R}) = E_{el}(\vec{R}) + \sum_{A=1}^n \sum_{A<B}^n \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.3.4)$$

olarak hesaplanır.

Çekirdekler arası mesafenin değişimine göre enerji grafiği potansiyel enerji yüzeylerini oluşturur. Enerjinin en düşük değeri sistemin denge durumu enerjisi olarak, bu duruma karşılık gelen çekirdekler arası uzaklıklar ise bağ uzaklığı olarak adlandırılırlar. Bu sayede molekülün geometrisi kuramsal olarak belirlenebilir. Toplam elektronik enerji çekirdekler için potansiyel oluşturur ve çekirdeklerin bu potansiyel enerji yüzeylerinde hareket ettikleri düşünülür. Bu şekilde molekülün titreşim ve dönme hareketleri incelenir.

Elektronik Hamiltonyen kullanılarak yapılan hesaplamalar molekülün elektronik yapı hesaplamaları olarak adlandırılır. Yapılan hesaplamalar sonucunda molekülün elektronik enerjisi ve dalga fonksiyonu belirlenmeye çalışılır. Dalga fonksiyonu belirlendikten sonra molekülün elektronik enerji seviyeleri, elektron ilgisi, elektrik ve manyetik çok kutup momentleri gibi birçok özelliği incelenebilir. Ancak Schrödinger denklemi çok elektronlu sistemler için analitik olarak çözülememektedir. Bu nedenle çeşitli yaklaşım yöntemleri uygulanır.

2.4. Seçilmezlik İlkesi ve Pauli Prensibi

N elektronlu atomun Hamilton operatöründe iki terimin yerlerinin değişmesi iki elektronun yer değiştirmesi demektir. Bu durum atoma ait Hamilton operatörünü etkilemez

$$\hat{P}_{12} \hat{H}_{12} = \hat{H}_{21} = \hat{H}_{12}. \quad (2.4.1)$$

Hamilton operatörü özdeş parçacıkların koordinatlarının yer değiştirmesine göre simetriktir. Özdeş parçacıkların bu özelliği seçilmezlik ilkesi olarak adlanır. Yer değiştirme operatörü $\hat{P}_{\mu\nu}$ hermityen operatördür. Matematiksel olarak

$$\hat{P}_{\mu\nu}\hat{H}(x_1, x_2, \dots, x_\mu, x_\nu, \dots, x_N) = \hat{H}(x_1, x_2, \dots, x_\mu, x_\nu, \dots, x_N)\hat{P}_{\mu\nu} \quad (2.4.2)$$

biçiminde ifade edilebilir. Kuantum mekaniğine göre yer değiştiren operatörlerin öz fonksiyonları aynı, öz değerleri ise korunmalıdır. Böylece $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_\mu, x_\nu, \dots, x_N)$ fonksiyonu hem Hamilton operatörünün hem de yer değiştirme operatörünün öz fonksiyonu olmaktadır. $\hat{P}_{\mu\nu}$ hermityen operatör olduğundan öz değeri reel olmalıdır ve deneyde ölçülebilmelidir. $\hat{P}_{\mu\nu}$ yer değiştirme operatörünün öz değerleri -1 ve $+1$ dir.

Bu durumda özdeş parçacıklar sistemine ait dalga fonksiyonu yer değiştirme operatörünün $+1$ özdeğerine karşılık simetrik $\Psi_s(x_1, x_2, \dots, x_\mu, x_\nu, \dots, x_N)$, -1 özdeğerine karşılık ise antisimetrik $\Psi_a(x_1, x_2, \dots, x_\mu, x_\nu, \dots, x_N)$ olmaktadır.

N elektronlu atomda iki elektronun konumları korunarak ve yer değiştirdikten sonraki olasılık yoğunluklarına bakıldığında olasılık yoğunluğunun değişmediği görülür:

$$\left| \hat{P}_{\mu\nu} \Psi_a(x_1, x_2, \dots, x_\mu, x_\nu, \dots, x_N) \right|^2 = \left| -\Psi_a(x_1, x_2, \dots, x_\mu, x_\nu, \dots, x_N) \right|^2 = \left| \Psi_a(x_1, x_2, \dots, x_\mu, x_\nu, \dots, x_N) \right|^2, \quad (2.4.3)$$

$$\left| \hat{P}_{\mu\nu} \Psi_s(x_1, x_2, \dots, x_\mu, x_\nu, \dots, x_N) \right|^2 = \left| +\Psi_s(x_1, x_2, \dots, x_\mu, x_\nu, \dots, x_N) \right|^2 = \left| \Psi_s(x_1, x_2, \dots, x_\mu, x_\nu, \dots, x_N) \right|^2. \quad (2.4.4)$$

Denklem (2.4.3) ve (2.4.4)'e göre simetrik ve antisimetrik Ψ dalga fonksiyonlarının yer değiştirmeden önceki ve sonraki olasılıkları aynıdır. Çok elektronlu sistemin fiziksel durumundaki değişiklik elektronların yer değiştirmesine göre ayırt edilemez. Buna özdeş parçacıkların seçilmezliği denir. Özdeş parçacıklar kuantum mekaniğine göre seçilmezdirler ve özdeş parçacıkları deneysel olarak birbirlerinden ayırmak mümkün değildir. Özdeş parçacıkların seçilmezliğinden yararlanarak periyodik tablo, kovalent bağ gibi özellikler açıklanabilmektedir.

Seçilmezlik ilkesi doğanın önemli kanunlarından biridir. Tüm etkiler dikkate alındığında bile geçerlidir. Sadece elektriksel kuvvetlerin dikkate alındığı durumda seçilmezlik ilkesinden Pauli ilkesi bulunur. Pauli ilkesi, seçilmezlik ilkesinin özel halidir

Simetrik dalga fonksiyonuna sahip parçacıklar tam sayılı spinlere sahiptirler. Bu parçacıklara bozon denmektedir. Antisimetrik dalga fonksiyonuna sahip parçacıkların spinleri ise kesirli sayıdır. Bu parçacıklar fermiyon adını almaktadır. Fermiyonlara örnek olarak elektron, proton, nötron verilebilir. Pauli 1924 yılında elektronlar sisteminin dalga fonksiyonunun anti-simetrik olması gerektiğini göstermiştir.

2.5. Hartree Fock Kuramı

Kuantum mekaniğini çok elektronlu sistemlere uygulamaya yönelik ilk kullanışlı yöntem Hartree tarafından atomların incelenmesi için önerilmiştir [36]. Bu yöntemde perdelenmiş alan yaklaşımı kullanılarak çok elektronlu problem tek elektronlu probleme indirgenir. Perdelenmiş alan yaklaşımında N elektronlu bir sistemde incelenen elektron dışındaki diğer N-1 sayıdaki elektronun çekirdeğin yükünü perdelediği düşünülür. Hartree bağımsız elektron modelini kullanarak sistemdeki her bir elektron için Schrödinger denkleminin çözümünü araştırmıştır. İncelenen elektronun, çekirdek ve diğer elektronlar tarafından oluşturulan ortalama bir alanda hareket ettiği varsayılır. Atomdaki her elektron için oluşturulan denklem çözülür. Sistemin dalga fonksiyonu, bulunan tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımıyla oluşturulur. Bu dalga fonksiyonu, elektronların spin özelliği dikkate alınmadığından Pauli dışarlama ilkesini

sağlamaz. Hartree yönteminde elektronlar arası etkileşmeler tam olarak dikkate alınmamaktadır. Bu nedenle Hartree yöntemi kaba bir yöntemdir. Yine de çok elektronlu yapıların incelenmesinde temel oluşturması bakımından önemlidir.

Hartree'nin önerdiği yöntem, Fock ve Slater tarafından elektronların spin özelliği dikkate alınarak geliştirilerek [66, 67]. Hartree-Fock (HF) yöntemi adını aldı. Bu yöntemde atomlarda bulunan her bir elektron için dalga fonksiyonu tek elektronlu $u_{nlm_l m_s}(xyz\sigma)$ atom-spin orbitalleri olarak tanımlanır:

$$u_{nlm_l m_s}(xyz\sigma) \equiv u_{nlm_l}(xyz)u_{m_s}(\sigma) \quad (2.5.1)$$

Burada n, l, m_l, m_s sırasıyla, baş kuantum sayısı, yörünge kuantum sayısı, manyetik kuantum sayısı ve spin kuantum sayısını ifade eder. Bunların değer aralıkları $n = 1, 2, 3, \dots$, $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$, $-l \leq m_l \leq l$, $m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ olarak tanımlıdır. xyz parçacığın uzay koordinatlarını, σ ise spin koordinatlarını ($\sigma = \pm \frac{1}{2}$) belirtir. Uzay koordinatlarına bağlı $u_{nlm_l}(xyz) = u_{nlm_l}(\vec{r})$ ve spin durumunu gösteren $u_{m_s}(\sigma)$ fonksiyonları

$$u_{nlm_l}(xyz) = u_{nlm_l}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \varphi), \quad (2.5.2)$$

$$u_{m_s}(\sigma) = \delta_{m_s, \sigma} \quad (2.5.3)$$

biçiminde gösterilir. $u_{nlm_l}(xyz)$, $u_{m_s}(\sigma)$ fonksiyonları ortonormal fonksiyonlardır

$$\int u_{nlm_l}^* u_{n'l'm_l'} dx dy dz = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{m_l m_l'} \quad (2.5.4)$$

$$\sum_{\sigma=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} u_{m_s}^*(\sigma) u_{m_{s'}}(\sigma) = \delta_{m_s m_{s'}}. \quad (2.5.5)$$

Bağımsız elektronlardan oluşan N elektronlu atomun antisimetrik dalga fonksiyonu determinant şeklinde [39] aşağıdaki gibi yazılır:

$$\psi_a(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_{n1}(x_1) & u_{n2}(x_1) & \dots & \dots & u_{nN}(x_1) \\ u_{n1}(x_2) & u_{n2}(x_2) & \dots & \dots & u_{nN}(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ u_{n1}(x_N) & u_{n2}(x_N) & \dots & \dots & u_{nN}(x_N) \end{vmatrix}. \quad (2.5.6)$$

Burada N parçacık sayısını gösterir, $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ dalga fonksiyonunu normalleştirme katsayısıdır. Denklem (2.5.6) ile verilen Slater determinantı ortonormallik özelliğine sahiptir:

$$\int \psi_a^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \psi_a(x_1, x_2, \dots, x_N) d\tau = 1 \quad (2.5.7)$$

burada $d\tau$

$$d\tau = \sum_{\sigma_1=\pm\frac{1}{2}} dx_1 dy_1 dz_1 \sum_{\sigma_2=\pm\frac{1}{2}} dx_2 dy_2 dz_2 \dots \sum_{\sigma_N=\pm\frac{1}{2}} dx_N dy_N dz_N \quad (2.5.8)$$

olarak tanımlanır. Denklem (2.5.8)'de elektronların uzay koordinatlarına göre integral, spin koordinatlarına göre toplam alınır. Bu formüllerden görüldüğü gibi, ortonormallik özelliğine sahip tek elektronlu atomun spin orbitallerinden oluşan determinant dalga fonksiyonları da ortonormallik özelliğine sahiptir.

Serbest elektronlar modelinden bulunan seçilmezlik ilkesinin matematiksel ifadesi Slater determinantıdır. Slater determinantında iki elektronun dört kuantum sayısının da aynı olduğunda ($n_1 \equiv n_2$), (2.5.6) determinantının iki sütunu da aynı olur. Determinantın değeri sıfırdır. Bu durumun bulunma olasılığı da sıfır olur. Belirtilen bu durum özel olarak Pauli dışarlama ilkesi olarak adlandırılır. Pauli ilkesi koordinatlara göre de ifade edilebilir. (2.5.6) determinantının iki satırı da aynı olursa determinant değeri yine sıfıra eşit olur.

Determinant dalga fonksiyonu kullanılarak N elektronlu atomun toplam enerjisi aşağıdaki bağıntı yardımıyla bulunur:

$$E = \int \psi_a^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \hat{H}_{el} \psi_a(x_1, x_2, \dots, x_N) d\tau . \quad (2.5.9)$$

Denklem (2.5.9) daki Hamilton operatörü tek ve iki elektronlu operatörlerden oluşur:

$$\hat{H} = \hat{F}^1 + \hat{F}^2 \quad (2.5.10)$$

$$\hat{F}^1 = \sum_{\mu=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - \frac{Ze^2}{r_{\mu}} \right) \quad (2.5.11)$$

$$\hat{F}^2 = \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\nu=\mu+1}^N \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} . \quad (2.5.12)$$

Atomun toplam enerjisi, Hamilton operatörünün ψ_a determinant dalga fonksiyonuna göre beklenen değerine eşittir. En küçük etki ilkesine göre ψ_a determinantındaki tek elektronlu dalga fonksiyonları $u_n(x)$ 'i bulmak için denklemler elde edilmeye çalışılır. Toplam enerjiyi minimum verecek şekilde

$$\delta E(u_n(x)) = 0 \quad (2.5.13)$$

şartından tek elektronlu dalga fonksiyonları $u_n(x)$ için Lagrange denklemleri bulunur:

$$\hat{F}u_i = \varepsilon_i u_i. \quad (2.5.14)$$

Bu denklemler integro-diferansiyel denklemler sistemidir. HF denklemler sistemi adını alır. Böylece toplam enerjinin analitik (2.5.9) ifadesini bulmak için ψ_a 'lara göre beklenen değer hesaplanmalıdır. Sistemin spektrumu incelendiğinde (2.5.9) da $\hat{H}$ operatörünün sağ ve solunda farklı determinantlar bulunacaktır:

$$\int_{\psi'_a} \psi_a^* \hat{M} \psi'_a d\tau \quad (2.5.15)$$

$$\int_{\psi_a} \psi_a^* \hat{M} \psi'_a d\tau.$$

Burada, ψ_a ve ψ'_a farklı seviyelerin determinant dalga fonksiyonlarıdır. $\hat{M}$ ise sistemin parçacıklarının istenilen operatörüdür. Bu operatör dört koordinatın ($xyz\sigma$) yer değiştirmesine göre simetriktir. Böylece $\psi_a \equiv \psi'_a$ durumunda enerjinin beklenen değeri,

$\psi_a \neq \psi'_a$ durumunda ise geçişin olasılıkları (spektrumu) hesaplanır. Slater yöntemine göre $\hat{M}$ operatörünün farklı determinantlar arasındaki matris elemanlarının hesaplanması gerekir. Hesaplama sonucunda bu integraller tek parçalı u_i ile ifade edilmelidir. Slater bu problemi matematiksel olarak [68] çözmüştür.

2.6. Hartree-Fock-Roothaan Yöntemi

Hartree Fock yöntemi ilk olarak atomlar için önerilmiş daha sonra moleküllerin incelenmesi için kullanılmıştır. HF denklemleri yalnızca sayısal olarak çözülmektedir. Bu denklemlerin çözümü atomlar [69] ve iki atomlu moleküller için [70] yapılabilmektedir. Ancak üç ve daha fazla atom içeren moleküllerin incelenmesinde HF denklemleri kullanılamaz. Ayrıca orbitalleri temsil eden analitik ifadeler bulunmadığından, sistemin dalga fonksiyonu analitik bir fonksiyon olarak ifade edilemez. Bu sebepten dolayı HF yöntemi, moleküllerin yapı ve özelliklerin incelenmesi konusunda yeterli olamamıştır.

HF denklemlerine analitik çözüm bulmak ve uygulanabilir hale getirmek için baz fonksiyonlarından faydalanılır. Bu düşünce Roothaan [1] ve Hall [71] tarafından birbirlerinden bağımsız olarak geliştirilmiştir. Atomik orbitalleri doğrusal kombinasyonu (LCAO) kuantum kimyasal hesaplamalarda en fazla kullanılan yöntemidir. Atomlar için sayısal çözüm en hassas ve kesin çözüm olmakla birlikte moleküllere ait özelliklerde elverişsiz durumdadır [72].

HF denklemlerinin sayısal çözümleri ile göz önüne alınan sistemin fiziksel özelliklerini incelemek mümkün değildir. HF kuramında, dalga fonksiyonunun analitik ifadesini elde etmek için LCAO yöntemi kullanılır. Moleküllere ait özelliklerin hesaplanması analitik çözüm gerektirdiği için sayısal çözüm yerine analitik çözüm yapılarak başlanır. Bu yöntemin atomlar için elde edilen sonuçları moleküllerin hesabında veri olarak kullanılmaktadır.

Roothaan [1] LCAO yaklaşımını kullanarak u_i orbitallerini analitik ifadesi bilinen fonksiyonların doğrusal kombinasyonları biçiminde ifade etmiştir:

$$u_i = \sum_{q=1}^m C_{qi} X_q . \quad (2.6.1)$$

Burada u_i determinant dalga fonksiyonuna ait bilinmeyen moleküler orbital, χ_q ise atom orbitalini temsil eden baz fonksiyonudur. i atom orbitalini ve $q \equiv nlm_l$ kuantum sayılarını göstermek üzere $1 \leq i \leq n$ ($n = \frac{N}{2}$, N elektron sayısı) ve $m \geq n$ sınır koşulları vardır. m baz fonksiyonu sayısını belirtir. Eğer $m = n$ şeklinde üst sınır belirlenirse, yani her orbital için bir tane χ_q baz fonksiyonu seçilirse minimal baz yaklaşımı yapılmış olur. $m > n$ durumu genişletilmiş baz yaklaşımını belirtir. Baz fonksiyonları moleküler orbitalde bulunan atom orbitallerini temsil eden fonksiyonlardır. Analitik ifadesi bilinen fonksiyonlar seçilip baz fonksiyonu olarak kullanılabilir. (2.6.1) ifadesinde χ_q çözümü yapılacak probleme en uygun seçilen baz fonksiyonu, C_{qi} ise açılım katsayılarıdır.

Günümüzde atom ve moleküllerin elektronların özelliklerine bağlı olayların incelenmesinde kullanılan dalga fonksiyonları (2.6.1) ile verilen atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonlarından oluşturulur. Doğrusal kombinasyon oluştururken en az sistemde bulunan orbital sayısı kadar baz fonksiyonu kullanılmalıdır. Uygun yapıdaki baz fonksiyonlarından çok sayıda kullanılarak moleküler orbitale iyi bir yaklaşım yapılabilir. Kullanılan baz fonksiyonu sayısı sonsuz olduğunda elde edilecek sonucun HF denklemlerinin sayısal çözümünden bulunacak sonuca eşit olacağı varsayılmaktadır.

Analitik yaklaşımın kullanılmasıyla HF yöntemi moleküllere uygulanabilir hale gelmiş ve Hartree-Fock-Roothaan (HFR) yöntemi olarak adlandırılmıştır. Roothaan, ilk olarak elektron dizilimi kapalı, yani tüm orbitalleri dolu olan, sistemler için HFR denklemlerini oluşturmuştur [1]. (2.6.1) ifadesi (2.5.14) HF denklemlerinde kullanılırsa bu denklemler

$$\sum_{q=1}^m C_{qi} \hat{F} \chi_q = \varepsilon_i \sum_{q=1}^m C_{qi} \chi_q \quad (2.6.2)$$

şeklini almaktadır. Eşitliğin her iki tarafı soldan χ_p^* ile çarpılıp integrallenilerek elde edilen

$$\sum_{q=1}^m (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0, \quad p = 1, 2, 3 \dots \dots m \quad (2.6.3)$$

doğrusal denklem sistemi HFR denklemleri olarak adlandırılır. Burada F_{pq} Fock işlemcisinin matris elemanıdır. Tek ve iki elektronlu integraller içerir :

$$F_{pq} = H_{pq} + G_{pq} \quad (2.6.4)$$

$$H_{pq} = \int X_p^*(\vec{r}_1) \left[-\frac{1}{2m} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{A1}} \right] X_q(\vec{r}_1) dv_1 \quad (2.6.5)$$

$$G_{pq} = \sum_{j=1}^{n=N/2} \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m C_{rj}^* C_{sj} (2I_{pq}^{rs} - I_{ps}^{rq}) \quad (2.6.6)$$

$$I_{pq}^{rs} = \int \int \chi_p^*(x_1) \chi_r^*(x_2) \left(\frac{1}{r_{21}} \right) \chi_q(x_1) \chi_s(x_2) dv_1 dv_2 \quad (2.6.7)$$

$$I_{ps}^{rq} = \int \int \chi_p^*(x_1) \chi_r^*(x_2) \left(\frac{1}{r_{21}} \right) \chi_s(x_1) \chi_q(x_2) dv_1 dv_2 . \quad (2.6.8)$$

Denklem (2.6.4) ile verilen Fock matrisinin köşegenleştirilmesinden orbital enerjileri bulunur. Denklem (2.6.3) de S_{pq} örtme integralidir

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(\vec{r}_1) \chi_q(\vec{r}_1) dv_1 \quad (2.6.9)$$

ve $dv = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$ olarak tanımlanır. Denklem (2.6.5), (2.6.6), (2.6.7), (2.6.8), (2.6.9) integralleri HFR denklemlerinde ortaya çıkan çok-merkezli moleküler integraller olarak adlanır. HFR denklemlerinde (i,j,k,l) moleküler orbitalleri, (p,q,r,s) baz fonksiyonlarını belirtir. Bu indisler (n, l, m_l) kuantum sayılarını ifade ederler. HFR denklemleri çözülerek C_{qi} katsayıları ve ε_i enerji özdeğerleri bulunur. Çözülmesi gereken denklemler çözümden bulunan orbital ifadelerini (u_i veya C_{qi}) içermesinden dolayı bu ifadeler başlangıç değeri verilerek yineleme yöntemiyle çözüm yapılır. Bundan dolayı öz uyumlu alan yöntemi olarak adlandırılır. Denklem sisteminin sıfırdan farklı çözümü için

$$\det(F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) = 0 \quad (2.6.10)$$

yazılarak ε_i ve C_{qi} ifadeleri bulunur. HFR denklemlerinin çözümü için en uygun yöntem denklem sisteminin matrislerle ifade edilmesidir.(2.6.3) ifadesi

$$\sum_{q=1}^m F_{pq} C_{qi} = \sum_{q=1}^m S_{pq} C_{qi} \varepsilon_i \Rightarrow FC = SC\varepsilon \quad (2.6.11)$$

olarak düzenlenirse HFR denklemlerinin matris şekli elde edilir. HFR yönteminde genelleştirilmiş özdeğer denklemi olarak adlandırılan HFR denklemleri çözülerek moleküllerin elektronik yapıları incelenir.

HFR yöntemi ilk olarak kapalı elektron dizilimine sahip sistemlere uygulanarak HFR denklemleri elde edilmiştir. Yöntemin tek açık kabuklu sistemlere uygulanması

için gereken HFR denklemleri yine Roothaan tarafından türetilmiştir [66]. Ancak, sistemde birden fazla açık kabuk bulunduğu durumlar için bu yaklaşımın genelleştirilmesiyle bulunan denklemler oldukça karmaşıktır. Bu durum HFR yönteminin uygulanmasında sorunlara neden olmaktadır [67, 68]. Kapalı ve açık kabuklar tek bir Fock matrisiyle ifade edilememektedir. Enerji ifadesi orbitallerin birimsel dönüşümlerine göre değişmez kalmamaktadır. Bu sorunlar orbitallerin hassas şekilde hesaplanmasını etkilemektedir.

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

Son yıllarda, çok merkezli moleküler integraller üzerine yapılan çalışmalar sonucunda iki, üç ve dört merkezli hibrid, Coulomb ve değiş-tokuş integralleri gibi birçok integral, iki merkezli örtme integrali cinsinden ifade edilmiştir. HFR' da kullanılan çok merkezli integrallerin sınıflandırılması Tablo-1 de verilmektedir.

Tablo-1 Çok merkezli integrallerin gösterimi

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

2.7. Baz Fonksiyonları

Atom orbitallerinin seçilmesi kuantum mekaniksel hesaplamalar için çok önemlidir. Bu seçimde atom orbitallerinin sistemin yapısını ne kadar iyi temsil ettiği büyük rol oynamaktadır. Baz fonksiyonları seçiminde, incelenen sistemin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin doğru belirlenebilmesinin yanı sıra az sayıda fonksiyonun kullanılması ve hesaplama sürelerinin kısa olması da göz önüne alınan özelliklerdendir. Elektronik yapının incelenmesi amacıyla yapılan bilgisayar programlarının verimliliği ve yapılan hesaplamaların sistemin fiziksel özelliklerini temsil edebilme becerisi, seçilen bu orbitallere bağlı olarak değişmektedir.

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda kullanılan çok çeşitli atom orbitalleri bulunmaktadır. Gaussian tipi orbitaller (GTOs) ve Slater tipi orbitaller (STOs) bunlardan en yaygın olarak kullanılanlarıdır.

2.7.1 Gaussian Tipi Orbitaller (GTOs)

Çok merkezli integrallerin hesabında yaygın olarak Boys tarafından önerilen [5] Gaussian tip orbitaller (GTOs) kullanılır. GTOs genel olarak

$$G_{nlm}(r, \theta, \varphi) = N_n(\zeta) r^{n-1} e^{-\zeta r^2} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (\zeta > 0) \quad (2.7.1.1)$$

$$N_n(\zeta) = \frac{2^{n+1} (2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{(2n-1)!! \sqrt{\pi}} \quad (2.7.1.2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $N_n(\zeta)$ normalizasyon katsayısıdır. $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ küresel harmoniklerdir.

GTOs çok atomlu moleküllerin *ab initio* hesaplamalarında son derece kullanışlıdır. İki GTOs'in çarpımı, bir başka GTOs'e eşit olur. Böylece, çok merkezli integrallerin çok daha basit ifadelere indirgenmesi mümkün olur. Bunun sonucu olarak

da bu integraller matematiksel açıdan kolay ve hızlı bir şekilde hesaplanabilmektedir. GTOs atomların elektronik dağılımları için iki temel güçlüğü aşmada başarısızdır. GTOs, elektronun çekirdeğin çok yakın [7] ve çok uzağındaki [8] durumlarını iyi temsil edemediği için sistemin fiziksel özelliklerinin etkili biçimde tanımlanmasında yeterli olamamaktadır.

2.7.2 Slater Tipi Orbitaller (STOs)

Atom, molekül ve çekirdek kuantum mekaniksel sistemler olduklarından yapılarını teorik olarak aydınlatmak için, sisteme ait tam Hamiltoniyeni yazılmalı ve Schrödinger denklemi çözülmelidir. Ancak hidrojen ve benzeri iyonik yapılar dışındaki daha karmaşık yapılar için uygulamalı matematik ve bilgisayar teknolojisindeki tüm gelişmelere rağmen, Schrödinger denkleminin analitik çözümü mümkün değildir. Kuantum kimyasındaki ilk teorik çalışmalar, hidrojen ve benzeri atomlar için Schrödinger denkleminin çözümü ile elde edilen, dalga fonksiyonları ile deneysel sonuçlardan yararlanarak oluşturulan Slater tipi baz fonksiyonları (STOs) [39] kullanılarak başlamıştır.

En genel haliyle STOs küresel koordinat sisteminde aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\chi_{nlm}(\zeta; \vec{r}) = N_n(\zeta) r^{n-1} e^{-\zeta r} S_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.7.2.1)$$

$$N_n(\zeta) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}}. \quad (2.7.2.2)$$

Burada, $N_n(\zeta)$ normalizasyon katsayısı, ζ perdeleme sabiti ve r atomik orbitalin merkeze olan uzaklığıdır. $S_{lm}(\theta, \varphi)$ reel küresel harmoniktir

$$S_{lm}(\theta, \varphi) = P_{|m|}(\cos \theta) \Phi_m(\varphi) \quad (2.7.2.3)$$

burada $P_{\ell|m}$ normalleşmiş Legendre fonksiyonudur. Kompleks küresel harmonikler için;

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (2.7.2.4)$$

Reel küresel harmonikler için aşağıdaki gibi tanımlanır:

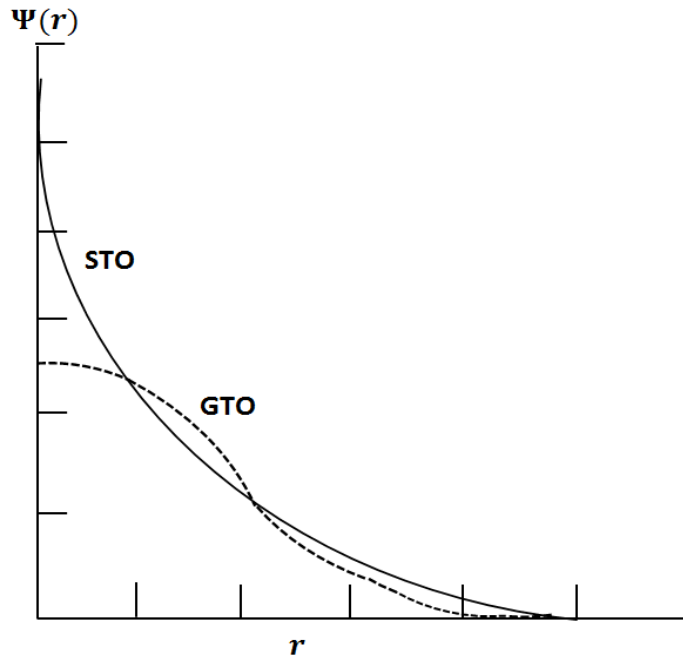
$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi(1+\delta_{m0})}} \begin{cases} \cos|m|\varphi & \text{for } m \geq 0 \\ \sin|m|\varphi & \text{for } m < 0 \end{cases} \quad (2.7.2.5)$$

STOs çekirdeğe yakın [7] ve çekirdekten uzak mesafelerdeki [8] dalga fonksiyonunu iyi temsil ettiği için sistemin fiziksel özelliklerini etkili bir biçimde tanımlarlar. Ancak, STOs baş kuantum sayısı n 'ye göre ortonormal değildirler:

$$\int \chi_{nlm}^*(\zeta; \vec{r}) \chi_{n'l'm'}(\zeta; \vec{r}) d\mathbf{v} = \frac{(n+n')!}{[(2n)!(2n')!]^{1/2}} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (2.7.2.6)$$

Bu durum STOs'in moleküllere uygulanmasında çok-merkezli integrallerin hesaplanmasında problemlere yol açar.

Denklem (2.7.1.1) ve (2.7.2.1) eşitlikleri arasındaki en temel fark baz fonksiyonlarındaki üstel değişimdir. r 'ye bağlı olarak her iki baz fonksiyonunun değişimi Şekil 1.1' de verilmiştir.



Şekil 1.1 STOs ve GTOs'ların r 'ye göre değişimi

BÖLÜM 3

KULLANILAN YÖNTEM VE TEKNİKLER

3.1. Tam Ortonormal ψ^α – Üstel Tipli Fonksiyon (ψ^α – ETOs) Kümeleri

STOs kullanılarak, üç ve dört merkezli kuantum mekaniksel sistemler analitik olarak çözülemez. Bu çözümlerde ortaya çıkan zorluklar, tam ortonormal fonksiyonların kullanımını gerektirir. Keyfi bir fonksiyon tam ortonormal fonksiyonların seri açılımı şeklinde yazılabilir. Bu şekilde, farklı merkezlerdeki STOs bir merkeze taşınarak çok merkezli integrallerdeki sorun aşılma çalışılır.

Hylleraas, elektronların sayısı iki veya daha fazla olan atomlara ait kuantum sisteminin çözümü için tam ortonormal fonksiyonlar kümesi [56] önermiştir. Hylleraas, Helyum atomuna ait çalışmasında korelasyonu dikkate almak için HF yöntemi dışına çıkarak bu fonksiyonlardan yararlanmıştır.

Guseinov, Hylleraas'ın bu tam fonksiyonlar sistemini geliştirerek tam ortonormal ψ^α -üstel tipli fonksiyon (ψ^α -ETOs) kümelerini [31, 32] önermiştir. ψ^α -ETOs'in analitik ifadesi aşağıda yer almaktadır:

$$\Psi_{nlm}^\alpha(\zeta, \vec{r}) = R_{nl}^\alpha(\zeta, r) S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.1.1)$$

$$R_{nl}^\alpha(\zeta, r) = (-1)^\alpha \left[\frac{(2\zeta)^3 (n-l-1)!}{(2n)^\alpha [(n+l+1-\alpha)!]^3} \right]^{1/2} (2\zeta r)^l e^{-\zeta r} L_{n+l+1-\alpha}^{2l+2-\alpha}(2\zeta r). \quad (3.1.2)$$

Burada $S_{lm}(\theta, \varphi)$ normalize kompleks ($S_{lm}(\theta, \varphi) \equiv Y_{lm}(\theta, \varphi)$) veya reel küresel harmoniklerdir. α öz-sürtünme (self-frictional) kuantum sayısıdır ve $-\infty < \alpha \leq 2$ değerlerini alır. $L_q^p(x)$ asosye Laguerre polinomlarıdır.

$$L_q^p(x) = \sum_{i=0}^{q-p} (-1)^{p+i} \frac{(q!)^2}{i!(p+i)!(q-p-i)!} x^i, \quad x = 2\zeta r \quad (3.1.3)$$

Denklem (3.1.1)'deki α 'nın her bir değeri için Ψ^α -ETOs tam ortonormal küme yapısındadır. $\alpha=0$ alındığında Lambda-ETOs, $\alpha=1$ alındığında ise Coulomb Sturmian-ETOs ve Hidrojen benzeri dalga fonksiyonu elde edilir [31, 52, 56].

Tam ortonormal Ψ^α -ETOs kümeleri, $\left(\frac{n'}{\zeta r}\right)^\alpha$ ağırlık fonksiyonuna göre ortonormaldirler:

$$I = \int_0^\infty \Psi_{nlm}^{\alpha*}(\zeta, \vec{r}) \left(\frac{n'}{\zeta r}\right)^\alpha \Psi_{n'l'm'}^\alpha(\zeta, \vec{r}) dV = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (3.1.4)$$

Burada hacim elemanı $dV = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi = r^2 dr d\Omega$ dır. Bunu kısaca aşağıdaki gibi gösterebiliriz:

$$I = \int_0^\infty dr r^2 R_{nl}^\alpha(\zeta, r) \left(\frac{n'}{\zeta r}\right)^\alpha R_{n'l'}^\alpha(\zeta, r) \oint d\Omega S_{lm}^*(\theta, \varphi) S_{l'm'}(\theta, \varphi)$$

ifadesinde açısıl kısım l ve m kuantum sayılarına göre ortonormaldir.

$$\oint S_{lm}^*(\theta, \phi) S_{l'm'}(\theta, \phi) d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (3.1.5)$$

Reel kısım da n kuantum sayısına göre ortonormaldir.

$$\int_0^\infty dr r^2 R_{nl}^a(\zeta, r) \left(\frac{n'}{\zeta r} \right)^\alpha R_{n'l'}^a(\zeta, r) = \delta_{nn'}. \quad (3.1.6)$$

Tam ortonormal fonksiyonlar kümesi olması nedeniyle ψ^α -ETOs çok merkezli integrallerin çözümünde önemli rol oynamaktadır [73]. Bu tezde de bu özelliğinden dolayı ψ^α -ETOs kullanılmıştır.

3.2. Yeniden Düzenlenmiş Tek Bölge Toplama Teoremleri

Atomik ve moleküler elektronik yapı hesaplamalarında iki nokta arasındaki uzaklığa bağlı (a ve b veya r_{21}) herhangi bir fonksiyonu, bu noktaların koordinatlarını içeren iki fonksiyonun çarpımı şeklinde ifade etmek için toplama teoremlerinden yararlanılır. Literatürde toplama teoremlerinin iki önemli çeşidi ortaya çıkmaktadır [33-35]. Birinci tür toplama teoremleri, Coulomb potansiyelinin Laplace açılımının tipik iki bölge şekline sahiptir:

$$\frac{1}{r_{21}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} S_{lm}^*(\theta_2, \phi_2) S_{lm}(\theta_1, \phi_1). \quad (3.2.1)$$

Burada $r_{<} = \min(r_1, r_2)$ $r_{>} = \max(r_1, r_2)$ dir ve S_{lm} kompleks ($S_{lm} \equiv Y_{lm}$) ya da reel küresel harmoniklerdir. İkinci tür toplama teoremi ise tek bölgeli toplama teoremleridir. Simetrik ve simetrik olmayan tek bölgeli toplama teoremleri diye iki türe ayrılmaktadır [33]. Bu iki tür de birbirlerinden açılım katsayılarına göre ayırt edilirler. Simetrik ve simetrik olmayan tek bölgeli toplama teoremlerinin açılım katsayıları sırasıyla, STOs ve örtme integralleridir. Atomik ve moleküler elektronik yapı hesaplamalarının büyük bir çoğunluğunda tek bölgeli toplama teoremleri, iki parçacığın koordinatlarına bağlı olan operatörleri ve dalga fonksiyonlarını dönüştürmek için gereklidir. Tek bölgeli toplama teoremlerinin kullanımı, çok merkezli integrallerde integralleri basitleştirmek için uygun olduklarından iki bölgeli toplama teoremlerine göre daha etkili olmaktadır.

3.2.1 STOs İçin Yeniden Düzenlenmiş Tek Bölgeli Toplama Teoremleri

STOs için simetrik ve simetrik olmayan yeniden düzenlenmiş tek bölgeli toplama teoremleri Ψ^α -ETOs'in tam ortonormal kümeleri kullanılarak elde edilmiştir. STOs'e ait simetrik olmayan tek bölgeli toplama teoremlerini elde etmek için STOs, yer değiştiren bir merkezde Ψ^α -ETOs'in tam ortonormal kümelerinin terimlerinde seriye açılır:

$$\chi_p(\zeta, \vec{r}_b) = \sum_{\mu=1}^{\infty} \sum_{\nu=0}^{\mu-1} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} V_{qp}^\alpha(\zeta, \zeta; \vec{R}_{ab}) \psi_q^\alpha(\zeta, \vec{r}_a) . \quad (3.2.1.1)$$

Burada $p \equiv nlm$, $q \equiv \mu\nu\sigma$ ve Ψ^α -ETOs için ortonormallik bağıntısı hesaba katılarak elde edilen seri açılım katsayısı

$$V_{qp}^\alpha(\zeta, \zeta; \vec{R}_{ab}) = \int \bar{\Psi}_q^{\alpha*}(\zeta, \vec{r}_a) \chi_p(\zeta, \vec{r}_b) dV \quad (3.2.1.2)$$

yapısındadır. Burada

$$\bar{\Psi}_q^\alpha(\zeta, \vec{r}_a) = \left(\frac{2\mu}{2\zeta r_a} \right)^\alpha \Psi_q^\alpha(\zeta, \vec{r}_a) \quad (3.2.1.3)$$

dır. STOs'in terimlerinde (3.2.1.2) denkleminin sağ yanı Guseinov'un önerdiği metot [31] yardımıyla, $N_{\max} < \infty$ olmak üzere, (3.2.1.2)'de yeniden yazılır:

$$\chi_p(\zeta, \vec{r}_b) = \lim_{N \rightarrow N_{\max}} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=0}^{\mu-1} \sum_{m'=-\nu}^{\nu} V_{qp}^\alpha(\zeta, \zeta; \vec{R}_{ab}) \Psi_q^\alpha(\zeta, \vec{r}_a). \quad (3.2.1.4)$$

Burada $q' \equiv \mu' \nu \sigma$ olmak üzere

$$\Psi_q^\alpha(\zeta, \vec{r}_a) = \sum_{\mu'=\nu+1}^{\mu} \omega_{\mu\mu'}^{\alpha\nu} \chi_{q'}(\zeta, \vec{r}_a) \quad (3.2.1.5)$$

olarak tanımlıdır ve $\omega_{\mu\mu'}^{\alpha\nu}$ katsayılarının

$$\omega_{\mu\mu'}^{\alpha\nu} = (-1)^{n'-l-1} \left[\frac{(\mu'+\nu+1)!}{(2\mu)^\alpha (\mu'+\nu+1-\alpha)!} F_{\mu'+\nu+1-\alpha}(\mu+\nu+1-\alpha) F_{\mu'-\nu-1}(\mu-\nu-1) F_{\mu'-\nu-1}(2\mu') \right]^{1/2} \quad (3.2.1.6)$$

$$F_m(n) = \begin{cases} \frac{n!}{m!(n-m)!} & 0 \leq m \leq n \quad \text{için} \\ 0 & m < 0 \text{ ve } m > n \quad \text{için} \end{cases} \quad (3.2.1.7a)$$

$$(3.2.1.7b)$$

karakteristiği kullanılarak $1 \leq N < \infty$ için

$$\sum_{v=0}^{N-1} \sum_{\sigma=-v}^v \sum_{\mu=v+1}^N V_{qp}^a(\zeta, \zeta; \vec{R}_{ab}) \Psi_q^a(\zeta, \vec{r}_a) = \sum_{v=0}^{N-1} \sum_{\sigma=-v}^v \sum_{\mu=v+1}^N V_{qp}^a(\zeta, \zeta; \vec{R}_{ab}) \sum_{\mu''=v+1}^{\mu} \omega_{\mu\mu''}^{av} \chi_{q''}(\zeta, \vec{r}_a) \quad (3.2.1.8)$$

yazılabilir. Burada $q'' \equiv \mu'' v \sigma$ dir. (3.2.1.3) denklemi ve (3.2.1.6)'denkleminde de (3.2.1.5) dikkate alındığında STOs'e ait yeniden düzenlenmiş tek bölgeli toplama teoremleri aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$\vec{R}_{ab} \geq 0 \quad \text{için}$$

$$\chi_p(\zeta, \vec{r}_b) = \lim_{N \rightarrow N_{\max}} \sum_{\mu=1}^N \sum_{v=0}^{\mu-1} \sum_{m'=-v}^v V_{qp}^{aN}(\zeta, \zeta; \vec{R}_{ab}) \chi_q(\zeta, \vec{r}_a) \quad (3.2.1.9a)$$

$$\vec{R}_{ab} = 0 \quad \text{için}$$

$$V_{qp}^{aN}(\zeta, \zeta; 0) = \delta_{vl} \delta_{\sigma m} V_{kp}^{aN}(\zeta, \zeta; 0), \quad k = \mu l m$$

$$V_{kp}^{aN}(\zeta, \zeta) = V_{kp}^{aN}(\zeta, \zeta; 0) = V_{\mu l, nl}^{aN}(\zeta, \zeta)$$

$$\chi_p(\zeta, \vec{r}) = \lim_{N \rightarrow N_{\max}} \sum_{\mu=l+1}^N V_{\mu l, nl}^{aN}(\zeta, \zeta) \chi_k(\zeta, \vec{r}), \quad (3.2.1.9b)$$

burada STOs'in dönüşümü için $V^{\alpha N}$ açılım katsayıları

$$V_{qp}(\xi, \zeta; \vec{R}_{ab}) = \sum_{\mu'=v+1}^{\mu} \Omega_{\mu\mu'}^{\alpha v}(N) S_{q'p}^{\alpha}(\xi, \zeta; \vec{R}_{ab}), \quad (3.2.1.10)$$

$$\Omega_{\mu k}^{\alpha v}(N) = \sum_{\mu'=\max(\mu, k)}^N (2\mu')^{\alpha} \omega_{\mu'\mu}^{\alpha v} \omega_{\mu'k}^{\alpha v} = \Omega_{k\mu}^{\alpha v}(N) \quad (3.2.1.11)$$

olarak tanımlıdır. $S_{q'p}^{\alpha}$ niceliği ise normalize STOs arasındaki örtme integralleridir:

$$S_{q'p}^{\alpha}(\xi, \zeta; \vec{R}_{ab}) = \int \chi_{q'}^{\alpha*}(\xi, \vec{r}_a) \chi_p(\zeta, \vec{r}_b) dV = S_{pq'}^{\alpha*}(\zeta, \xi; \vec{R}_{ba}). \quad (3.2.1.12)$$

Denklem (3.2.1.9a), (3. 2.1.9b) ve (3. 2.1.10)'dan da görüldüğü gibi STOs'in simetrik olmayan yeniden düzenlenmiş tek bölgeli toplama teoremleri için açılım katsayıları STOs arasındaki $S_{q'p}^{\alpha}(\xi, \zeta; \vec{R}_{ab})$ örtme integralleri vasıtasıyla ifade edilmektedir [73].

$S_{q'p}^{\alpha}(\xi, \zeta; \vec{R}_{ab})$ örtme integralleri için nonlined-up koordinat sistemlerine dönüşüm bağıntısını kullanarak örtme integrallerini aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$S_{nlm, n'l'm'}^{\alpha}(\xi, \zeta; \vec{R}_{ab}) = \sum_{\lambda=0}^{\min(l, l')} T_{lm, l'm'}^{\lambda*}(\theta_{ab}, \varphi_{ab}) S_{nl\lambda, n'l'\lambda}^{\alpha}(\xi, \zeta; R_{ab}). \quad (3.2.1.13)$$

Burada, $S_{nl\lambda, n'l'\lambda}^{\alpha}(\zeta, \zeta'; R_{ab})$ ve $T_{lm, l'm'}^{\lambda}(\theta_{ab}, \phi_{ab})$ sırasıyla, lined-up koordinat sistemindeki iki-merkezli örtme integralleri ve dönme katsayılarıdır [74]. $S_{nl\lambda, n'l'\lambda}^{\alpha}(\zeta, \zeta'; R_{ab})$ niceliği

$$S_{nl\lambda, n'l'\lambda}^{\alpha}(\zeta, \zeta'; R) = \int \chi_{nl\lambda}^{\alpha*}(\xi, \vec{r}_a) \chi_{n'l'\lambda}(\zeta, \vec{r}_b) dV, \quad (3.2.1.14a)$$

$$= N_{nn'}^{\alpha}(p, t) \sum_{\gamma=-\lambda}^l \sum_{\beta=\lambda}^{l'} \sum_{q=0}^{\gamma+\beta} g_{\gamma\beta}^q(l\lambda, l'\lambda) Q_{n-\alpha-\gamma, n'-\beta}^q(p, t), \quad (3.2.1.14b)$$

biçiminde tanımlanır, burada $R = R_{ab}$, $p = \frac{R}{2}(\zeta + \zeta')$, $t = \frac{\zeta - \zeta'}{\zeta + \zeta'}$ ve

$$N_{nn'}^{\alpha}(p, t) = \frac{p^{n-\alpha+n'+1}}{[(2n)!(2n')!]^{1/2}} (1+t)^{n-\alpha+1/2} (1-t)^{n'+1/2} \quad (3.2.1.15)$$

$$Q_{NN'}^q(p, t) = \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 (\mu\nu)^q (\mu + \nu)^N (\mu - \nu)^{N'} e^{-p\mu - p\nu} d\mu d\nu \quad (3.2.16)$$

dir. $Q_{NN'}^q(p, t)$ yardımcı fonksiyonunda $N = n - \alpha - \gamma \geq -1$ ve $N' = n' - \beta \geq 0$ değerlerini alır. $Q_{NN'}^q(p, t)$ yardımcı fonksiyonunun ve $g_{\gamma\beta}^q(l\lambda, l'\lambda)$ katsayısının tam tanımı için kaynakça [75-77]'ye bakılabilir.

Yeniden düzenlenmiş tek bölge toplama teoremlerinin avantajı açılım katsayılarının kapalı bir şekilde örtme integralleri cinsinden ifade edilmesi, b merkezine bağlılığın sadece örtme integrallerinde bulunması ve kolay hesaplanabilir olmasıdır.

Bunun yanı sıra, ψ^α – ETOs kullanıldığında b'nin her farklı değeri için bir açılım yapabilme imkanının bulunmasıdır.

BÖLÜM 4

SLATER TİPİ ORBİTALLER ÜZERİNDEN COULOMB-YUKAWA BENZERİ KORELASYON ETKİLEŞME POTANSİYELLERİNE AİT ÇOK-MERKEZLİ ÇEKİRDEK ÇEKİM İNTEGRALLERİ

Bu bölümde STOs ve Coulomb-Yukawa benzeri korelasyon etkileşme potansiyellerini içeren çok-merkezli çekirdek çekim integrallerinin analitik hesabı [78, 73] verilmektedir. Hesaplamalarda literatürde üretilmiş tam ortonormal $\psi^{(\alpha)}$ -ETOs baz fonksiyonları yardımı ile bulunan STOs'a ait yeniden düzenlenmiş tek bölgeli toplama teoremlerinden faydalanılmaktadır.

4.1. Tanımlamalar ve Temel Formüller

Coulomb-Yukawa benzeri korelasyon etkileşme potansiyeli:

$$O_f(\eta, \vec{r}) = \left(\frac{4\pi}{2\gamma + 1} \right)^{1/2} r^{\rho-1} e^{-\eta r} S_{\gamma\tau}(\theta, \varphi) \quad (4.1.1)$$

yapısındadır ve $f \equiv \rho\gamma\tau$ olarak tanımlanır. Eğer $\eta = 0$ alınırsa birleşik Coulomb korelasyon etkileşme potansiyelleri

$$O_f(0, \vec{r}) = \left(\frac{4\pi}{2\gamma + 1} \right)^{1/2} r^{\rho-1} S_{\gamma\tau}(\theta, \varphi) \quad (4.1.2)$$

yapısına dönüşür. Bu ifade $\rho \neq 0$, $\gamma \neq 0$, $\tau \neq 0$ durumunda genelleştirilmiş Coulomb potansiyeli olarak adlandırılır. Yani (4.1.2) denkleminde $\rho = 0$, $\gamma = 0$, $\tau = 0$ alındığında;

$$O_{000}(0, \vec{r}) = \sqrt{4\pi} \frac{1}{r} S_{00}(\theta, \varphi) = \sqrt{4\pi} \frac{1}{r} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \frac{1}{r} \quad (4.1.3)$$

Coulomb potansiyeli elde edilir. Coulomb potansiyelinin genelleştirilmesinden elde edilen potansiyeller multipole tip potansiyellerdir.

$\eta > 0$ durumu ise (4.1.1) ifadesini gösterir. Bu ifade genelleştirilmiş Yukawa benzeri potansiyel olarak adlandırılır. Coulomb benzeri potansiyel ($\eta = 0$) kısmında incelendiği gibi $\eta > 0$ durumunda (4.1.1) ifadesi genelleştirilmiş Yukawa benzeri multipol potansiyel olur. Böyle tanımlanmasının nedeni $\rho = 0$, $\gamma = 0$, $\tau = 0$ olduğunda Yukawa'nın önerdiği potansiyelin bulunmasıdır:

$$O_{000}(\eta, \vec{r}) = \frac{e^{-\eta r}}{r}. \quad (4.1.4)$$

$\eta \geq 0$ durumunda (4.1.1) formülü Coulomb ($\eta = 0$)-Yukawa ($\eta \geq 0$) benzeri korelasyon etkileşme potansiyel olarak adlandırılır.

STOs üzerinden Coulomb-Yukawa benzeri korelasyon etkileşme potansiyellerine ait çok-merkezli çekirdek çekim integralleri aşağıda tanımlanmıştır:

$$I_{pp';f}^{ac,b}(\zeta, \zeta'; \eta) = \int \chi_p^*(\zeta, \vec{r}_a) \chi_{p'}(\zeta', \vec{r}_c) O_f(\eta, \vec{r}_b) dV, \quad (4.1.5)$$

burada $p \equiv nlm$, $p' \equiv n'l'm'$ ve $f \equiv \rho\gamma\tau$ dır. Birleşik Coulomb korelasyon etkileşme potansiyelleri ($\eta = 0$ için) ve Coulomb-Yukawa benzeri korelasyon etkileşme potansiyelleri ($\eta > 0$ için)

$$O_f(\eta, \vec{r}) = \left(\frac{4\pi}{2\gamma+1} \right)^{1/2} r^{\rho-1} e^{-\eta r} S_{\gamma\tau}(\theta, \varphi) \quad (4.1.1)$$

$$= \left(\frac{4\pi}{2\gamma+1} \right)^{1/2} \frac{[(2\rho)!]^{1/2}}{(2\eta)^{\rho+1/2}} \chi_f(\eta, \vec{r}) \quad (4.1.6)$$

yapısında ifade edilir, burada $\rho \geq 0$, $\eta \geq 0$ ve $S_{\gamma\tau}(\theta, \varphi)$, ($S_{\gamma\tau} \equiv Y_{\gamma\tau}$ için) kompleks veya reel küresel harmoniklerdir. $\chi_p(\zeta, r_d)$, d ($d \equiv a, c$) çekirdeğinde merkezlenen normalize Slater tipi orbitallerdir:

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = (2\zeta)^{n+\frac{1}{2}} [(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} e^{-\zeta r} S_{lm}(\theta, \varphi). \quad (4.1.7)$$

Burada reel küresel harmonikler $S_{lm}(\theta, \varphi)$ aşağıdaki gibi tanımlanırlar:

$$S_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_{l|m|}(\theta, \varphi) + Y_{l-|m|}(\theta, \varphi)], \quad (4.1.8)$$

$$S_{l-m}(\theta, \varphi) = \frac{1}{i\sqrt{2}} [Y_{l|m|}(\theta, \varphi) - Y_{l-|m|}(\theta, \varphi)], \quad (4.1.9)$$

$$S_{l0}(\theta, \varphi) = Y_{l0}(\theta, \varphi). \quad (4.1.10)$$

Kompleks küresel harmonikler $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ ise

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} P_{lm}(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad Y_{l-m}(\theta, \varphi) = Y_{lm}^*(\theta, \varphi) \quad (4.1.11)$$

eşitlikleri ile tanımlanırlar.

$P_{lm}(x)$ ile gösterilen normalleştirilmiş Asosye Legendre fonksiyonları [80] ise

$$P_{lm}(x) = \frac{1}{2^l l!} \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2-1)^l \quad (4.1.12)$$

şeklinde gösterilir. Ayrıca denklem (4.1.8)

$$S_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi(1+\delta_{m0})}} P_{l|m|}(\cos \theta) \begin{cases} \cos|m| & m \geq 0 \text{ için} \\ \sin|m| & m < 0 \text{ için} \end{cases}. \quad (4.1.13)$$

Asosiy Legendre fonksiyonları cinsinden de yazılabilir. Küresel fonksiyonların önemli bir özelliği de ortonormallik bağıntısıdır:

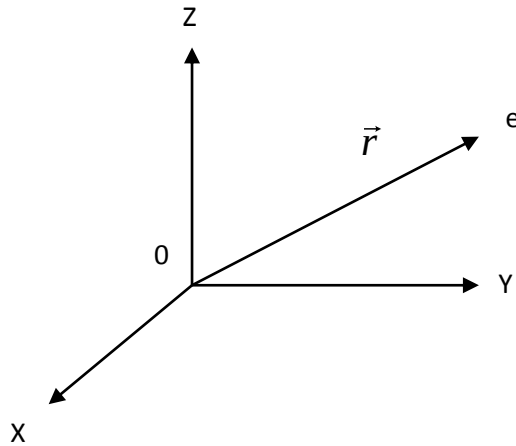
$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} S_{lm}^*(\theta, \varphi) S_{l'm'}(\theta, \varphi) d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (4.1.14)$$

Burada $d\Omega = \sin \theta d\varphi d\theta$ olarak tanımlanır, m kuantum sayısının sınırları $-l \leq m \leq l$ ile belirlenir.

4.2. Çok-Merkezli Çekirdek Çekim İntegralleri

Çok-merkezli çekirdek çekim integrallerini hesaplamak için, kesim 3.1 de sunulan ψ^α -ETOs'nin [31] yardımıyla kurulan STOs'lere ait yeniden düzenlenmiş tek-bölgeli toplama teoremlerini kullanırız.

4.2.1 Bir Merkezli Çekirdek Çekim İntegralleri



Şekil 2 Bir merkez durumu

Denklem (4.1.5) de $a=c=b$ alındığında STOs üzerinden Coulomb-Yukawa benzeri lorelasyon etkileşme potansiyellerine ait bir- merkezli çekirdek çekim integrali elde edilir, aşağıdaki yapıya sahiptir:

$$I_{pp';f}^{aa,a}(\zeta, \zeta'; \eta) = \int \chi_p^*(\zeta, \vec{r}_a) \chi_{p'}(\zeta', \vec{r}_a) O_f(\eta, \vec{r}_a) dV. \quad (4.2.1.1)$$

Burada $p \equiv nlm$, $p' \equiv n'l'm'$, $f \equiv \rho\gamma\tau$ dır. İntegralin çözümünde EK 1 de tanımı yapılan yük yoğunluğu ifadesinden yararlanılır:

$$\chi_p^*(\zeta, \vec{r}) \chi_{p'}(\zeta', \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_{v=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{\sigma=-v}^v W_{q;pp'}(z; \zeta, \zeta') \chi_q^*(z; \vec{r}). \quad (4.2.1.2)$$

Burada $W_{q;pp'}(z; \zeta, \zeta')$ açılım katsayısıdır, $q \equiv \mu\nu\sigma$, $\mu = n + n' - 1$ olmak üzere

$$W_{q;pp'}(z; \zeta, \zeta') = \frac{z^{3/2}}{2^\mu} \left[\frac{2\nu+1}{2} \frac{(2\mu)!}{(2n)!(2n')!} \right]^{1/2} C^{v|\sigma|}(lm, l'm') A_{mm'}^\sigma (1+t)^{n+1/2} (1-t)^{n'+1/2} \quad (4.2.1.3)$$

olarak tanımlıdır. Denklem (4.2.1.1) de (4.2.1.2) yerine konup düzenlendiğinde

$$I_{pp';f}^{aa,a}(\zeta, \zeta'; \eta) = \sum_{v=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{\sigma=-v}^v W_{q;pp'}(z; \zeta, \zeta') \Lambda_{qf}(z, \eta) \quad (4.2.1.4)$$

bulunur. Burada

$$\Lambda_{qf}(z, \eta) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int \chi_q^*(z, \vec{r}) O_f(\eta, \vec{r}) dV \quad (4.2.1.5)$$

$$\begin{aligned}
\Lambda_{qf}(z, \eta) &= N_{\rho\gamma}(\eta) S_{qf}(z, \eta) = \frac{1}{(2\gamma+1)^{1/2}} \frac{[(2\rho)!]^{1/2}}{(2\eta)^{\rho+1/2}} S_{qf}(z, \eta) \\
&= \delta_{\nu\gamma} \delta_{\sigma\tau} \frac{(\mu+\rho)!}{[(2\gamma+1)(2\mu)!]^{1/2}} \frac{(2z)^{\mu+1/2}}{(z+\eta)^{\mu+\rho+1}}
\end{aligned} \tag{4.2.1.6}$$

olarak elde edilir. Denklem (4.2.1.4) de (4.2.1.3) ve (4.2.1.6)'yı dikkate alarak bir-merkezli STOs üzerinden Coulomb-Yukawa benzeri korelasyon etkileşme potansiyellerine ait çekirdek çekim integrallerini

$$I_{pp';f}^{aa,a}(\zeta, \zeta'; \eta) = \frac{(\mu+\rho-1)!}{[(2n)!(2n')!]^{1/2}} \frac{z^{\mu+2}}{(z+\eta)^{\mu+\rho+1}} C^{\gamma|\tau|}(lm, l'm') A_{mm'}^{\tau} (1+t)^{n+1/2} (1-t)^{n'+1/2} \tag{4.2.1.7}$$

olarak elde etmiş oluruz. Burada $z = \zeta + \zeta'$, $t = \frac{\zeta - \zeta'}{\zeta + \zeta'}$ dir.

Denklem (4.2.1.1) de $f \equiv \rho\gamma\tau = 000$ ve $\eta = 0$ durumuna karşılık gelen Coulomb potansiyeli için benzer işlemler takip edildiğinde

$$I_{pp';f}^{aa,a}(\zeta, \zeta'; \eta) = \int \chi_p^*(\zeta, \vec{r}_a) \chi_{p'}(\zeta', \vec{r}_a) \cdot \frac{1}{r_a} dV \tag{4.2.1.8}$$

$$I_{pp';000}^{aa,a}(\zeta, \zeta'; 0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_{\nu=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{q;pp'}(z; \zeta, \zeta') \Lambda_{q000}(z, 0) \tag{4.2.1.9}$$

$$\Lambda_{q000}(z, 0) = J_q(z, 0) = \int \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \chi_q^*(z, \vec{r}) \frac{1}{r} dv = 2^\mu \sqrt{\frac{2}{F_\mu(2\mu)z}} \delta_{\gamma 0} \delta_{\sigma 0} \quad (4.2.1.10)$$

elde edilir. Böylece (4.2.1.8) denklemi

$$I_{pp';000}^{aa,a}(\zeta, \zeta'; 0) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \frac{(n + n' - 1)!}{[(2n)!(2n')!]^{1/2}} z (1 + t)^{n+1/2} (1 - t)^{n'+1/2} \quad (4.2.1.11)$$

olarak bulunur. Burada $z = \zeta + \zeta'$, $t = \frac{\zeta - \zeta'}{\zeta + \zeta'}$ dir.

Elde edilen denklemlerin ve buna bağlı oluşturulan bilgisayar programlarının doğruluğunun kontrolü bakımından hermityelik durumunun incelenmesi de önemlidir.

Hermityenlik durumu

STOs üzerinden Coulomb-Yukawa benzeri korelasyon etkileşmesine ait bir-merkezli çekirdek çekim integrali (4.2.1.1)'in hermityen durumu

$$I_{pp';f}^{aa,a}(\zeta', \zeta; \eta) = \int \chi_{p'}^*(\zeta', \vec{r}_a) \chi_p(\zeta, \vec{r}_a) \cdot O_f(\eta, \vec{r}_a) dv \quad (4.2.1.12)$$

yapısındadır. İntegralin çözümünde aşağıdaki yük yoğunluğu ifadesinden yararlanılır:

$$\chi_{p'}^*(\zeta, \vec{r}_a) \chi_p(\zeta', \vec{r}_a) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_{\nu=|l'-l|}^{l'+l} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{q;p'p}(z'; \zeta', \zeta) \chi_q^*(z'; \vec{r}_a). \quad (4.2.1.13)$$

Burada $W_{q;p',p}(z';\zeta',\zeta)$ açılım katsayısıdır, $q \equiv \mu\nu\sigma$, $\mu = n'+n-1$ olmak üzere

$$W_{q;p',p}(z';\zeta',\zeta) = \frac{z'^{3/2}}{2^\mu} \left[\frac{2\nu+1}{2} \frac{(2\mu)!}{(2n')!(2n)!} \right]^{1/2} C^{\nu|\sigma|}(l'm',lm) A_{m'm}^\sigma (1+t')^{n'+1/2} (1-t')^{n+1/2} \quad (4.2.1.14)$$

olarak tanımlıdır. Denklem (4.2.1.12) de (4.2.1.13) yerine konup gerekli düzenlemeler yapıldığında

$$I_{p'p;f}^{aa,a}(\zeta',\zeta;\eta) = \frac{(\mu+\rho-1)!}{[(2n')!(2n)!]^{1/2}} \frac{z'^{\mu+2}}{(z'+\eta)^{\mu+\rho+1}} C^{\gamma|\tau|}(l'm',lm) A_{m'm}^\tau (1+t')^{n'+1/2} (1-t')^{n+1/2} \quad (4.2.1.15)$$

elde ederiz. Burada $z' = \zeta' + \zeta$, $t' = \frac{\zeta' - \zeta}{\zeta' + \zeta}$ dir.

Denklem (4.2.1.8) ile verilen Coulomb durumuna ait bir-merkezli çekirdek çekim integralinin hermityen yapısı

$$I_{p'p;000}^{aa,a}(\zeta',\zeta;0) = \int \chi_{p'}^*(\zeta',\vec{r}_a) \chi_p(\zeta,\vec{r}_a) \cdot \frac{1}{r_a} dv \quad (4.2.1.16)$$

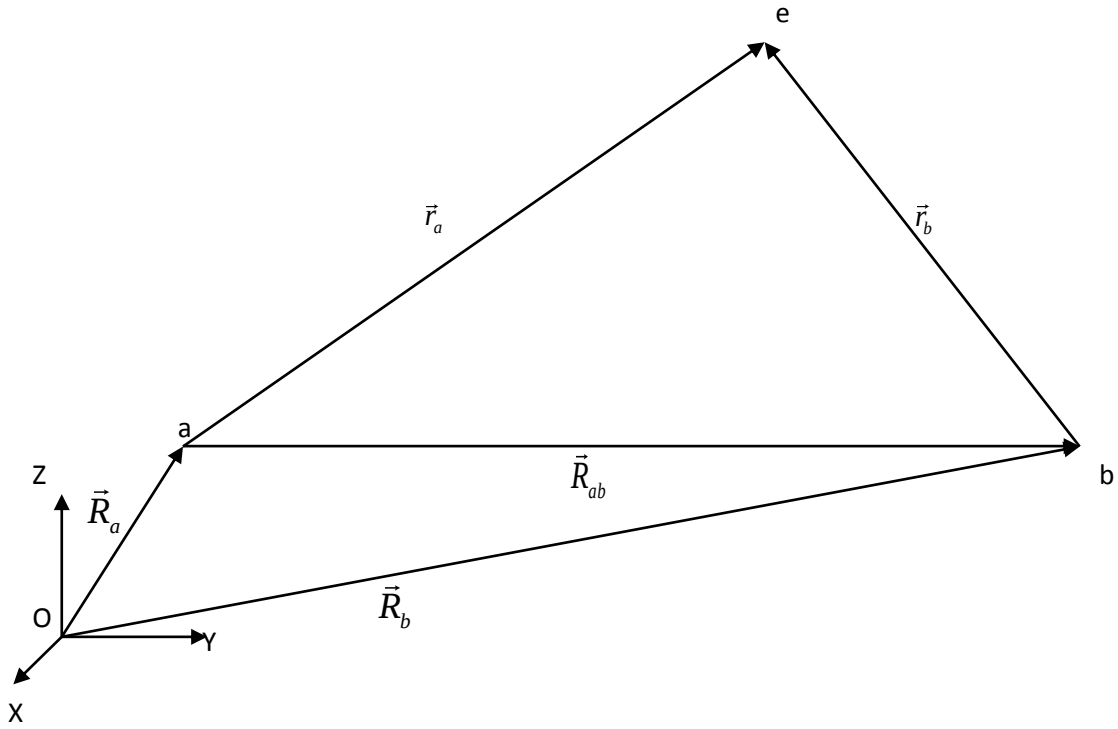
olur. Yukarıda tanımlanan işlemlerin ışığında

$$I_{p'p;000}^{aa,a}(\zeta',\zeta;0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_{\gamma=|l'-l|}^{l'+l} \sum_{\sigma=-\gamma}^{\gamma} W_{q;p',p}(z';\zeta',\zeta) \Lambda_{q000}(z',0) \quad (4.2.1.17)$$

$$I_{p'p;000}(\zeta', \zeta; 0) = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \frac{(n'+n-1)!}{[(2n')!(2n)!]^{1/2}} z' (1+t')^{n'+1/2} (1-t')^{n+1/2} \quad (4.2.1.18)$$

olarak bulunur. Burada $z' = \zeta' + \zeta$, $t' = \frac{\zeta' - \zeta}{\zeta' + \zeta}$ dir.

4.2.2 İki-Merkezli Çekirdek Çekim İntegralleri



Şekil 3 İki-merkez durumu

Denklem (4.1.5) de $c=a$ alındığında STOs üzerinden Coulomb-Yukawa benzeri korelasyon etkileşmesine ait iki-merkezli çekirdek çekim integralleri elde edilir:

$$I_{pp';f}^{aa,b}(\zeta, \zeta'; \eta; \vec{R}_{ab}) = \int \chi_p^*(\zeta, \vec{r}_a) \chi_{p'}(\zeta', \vec{r}_a) O_f(\eta, \vec{r}_b) dV . \quad (4.2.2.1)$$

Denklem (4.2.1.2) ve (4.2.1.3) den yararlanarak

$$I_{pp';f}^{aa,b}(\zeta, \zeta'; \eta; \vec{R}_{ab}) = \sum_{\nu=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{q;pp'}(z; \zeta, \zeta') \Lambda_{qf}(z, \eta; \vec{R}_{ab}) \quad (4.2.2.2)$$

bulunur. Burada

$$\Lambda_{qf}(z, \eta; \vec{R}_{ab}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int \chi_q^*(z, \vec{r}_a) O_f(\eta, \vec{r}_b) dV \quad (4.2.2.3)$$

ifadesinde (4.1.1) ve (4.1.6) dikkate alınarak

$$\Lambda_{qf}(z, \eta; \vec{R}_{ab}) = N_{\rho\gamma}(\eta) S_{qf}(z, \eta; \vec{R}_{ab}) = \frac{1}{(2\gamma+1)^{1/2}} \frac{[(2\rho)!]^{1/2}}{(2\eta)^{\rho+1/2}} S_{qf}(z, \eta; \vec{R}_{ab}) \quad (4.2.2.4)$$

elde edilir. Burada

$$S_{qf}(z, \eta; \vec{R}_{ab}) = \int \chi_q^*(z, \vec{r}_a) O_f(\eta, \vec{r}_b) dV \quad (4.2.2.5)$$

dir ve $p \equiv nlm$, $p' \equiv n'l'm'$, $f \equiv \rho\gamma\tau$, $q \equiv \mu\nu\sigma$, $(\mu = n + n' - 1)$, $z = \zeta + \zeta'$, $t = \frac{z - \eta}{z + \eta}$

tanımları geçerlidir. $S_{qf}(z, \eta; \vec{R}_{ab})$ niceliğinin çözümü için EK.3'e bakılabilir.

Denklem (4.2.2.1) de $f \equiv \rho\gamma\tau = 000$ ve $\eta = 0$ durumuna karşılık gelen STOs üzerinden Coulomb potansiyeline ait iki-merkezli çekirdek çekim integrali için yukarıdakilere benzer işlemler takip edildiğinde

$$\begin{aligned}
I_{pp';000}^{aa,b}(\zeta, \zeta'; 0; \vec{R}_{ab}) &= I_{pp'}(\zeta, \zeta'; \vec{R}_{ab}) = \int \chi_p^*(\zeta, \vec{r}_a) \chi_{p'}(\zeta', \vec{r}_a) O_{000}(0, \vec{r}_b) dV \\
&= \int \chi_p^*(\zeta, \vec{r}_a) \chi_{p'}(\zeta', \vec{r}_a) \cdot \frac{1}{\vec{r}_b} dV
\end{aligned} \tag{4.2.2.6}$$

$$I_{pp';000}^{aa,b}(\zeta, \zeta'; 0; \vec{R}_{ab}) = I_{pp'}^{aa,b}(\zeta, \zeta'; \vec{R}_{ab}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_{\nu=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{q;pp'}(z; \zeta, \zeta') \int \chi_q(z, \vec{r}_a) \cdot \frac{1}{r_b} dV \tag{4.2.2.7}$$

$$I_{pp'}^{aa,b}(\zeta, \zeta'; \vec{R}_{ab}) = \sum_{\nu=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{q;pp'}(z; \zeta, \zeta') \Lambda_{q,000}(z, 0; \vec{R}_{ab}) \tag{4.2.2.8}$$

yapısı elde edilir. Burada $W_{q;pp'}(z; \zeta, \zeta')$ açılım katsayısı $q \equiv \mu\nu\sigma$, $\mu = n' + n - 1$ $z = \zeta + \zeta'$ ve $t = \frac{\zeta - \zeta'}{\zeta + \zeta'}$ olmak üzere (4.2.1.14) ile tanımlıdır ve $\Lambda_{q000}(z, 0; \vec{R}_{ab})$ temel çekirdek çekim integralidir

$$\Lambda_{q000}(z, 0; \vec{R}_{ab}) = J_q(z, \vec{R}_{ab}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int \chi_q(z, \vec{r}_a) \cdot \frac{1}{r_b} dV \tag{4.2.2.9}$$

$$\begin{aligned}
J_q(z, \vec{R}_{ab}) &= \frac{\sigma}{|\sigma|} 2^\mu \sqrt{\frac{2}{F_\mu(2\mu)z}} F_\mu(\mu + \nu + 1)(\nu + 1)! \\
&\times \frac{1}{(zR_{ab})^{\nu+1}} [1 - e^{-zR_{ab}} \sum_{k=0}^{\mu+\nu} \gamma_k(\mu, \nu) \frac{(zR_{ab})^k}{k!}] \frac{\sqrt{4\pi}}{2\nu+1} S_{\nu\sigma}^*(\theta_{ab}, \phi_{ab})
\end{aligned} \tag{4.2.2.10}$$

$\sigma = 0$ için $\frac{\sigma}{|\sigma|} = 1$ koşulu ve $\gamma_k(n, l) = 1 - \frac{F_{2l+1}(k)}{F_{n-l}(n+l+1)}$ geçerlidir.

Hermityenlik durumu

STOs üzerinden Coulomb-Yukawa benzeri korelasyon etkileşmesine ait iki-merkezli çekirdek çekim integrali (4.2.2.1)'in hermityen durumu

$$I_{p'p;f}^{aa,b}(\zeta', \zeta; \eta; \vec{R}_{ab}) = \int \chi_{p'}^*(\zeta', \vec{r}_a) \chi_p(\zeta, \vec{r}_a) \mathcal{O}_f(\eta, \vec{r}_b) dV \quad (4.2.2.11)$$

dir. Denklem (4.2.1.13)'den yararlanarak

$$I_{p'p;f}^{aa,b}(\zeta', \zeta; \eta; \vec{R}_{ab}) = \sum_{\nu=|l'-l|}^{l'+l} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{q;p'p}(z'; \zeta', \zeta) \Lambda_{qf}(z', \eta; \vec{R}_{ab}) \quad (3.4.2.12)$$

buluruz. Burada $W_{q;p'p}(z'; \zeta', \zeta)$, $q \equiv \mu\nu\sigma$, $\mu = n' + n - 1$, $z' = \zeta' + \zeta$ ve $t' = \frac{\zeta' - \zeta}{\zeta' + \zeta}$ olmak üzere (4.2.1.14) dikkate alındığında

$$\Lambda_{qf}(z', \eta; \vec{R}_{ab}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int \chi_q^*(z', \vec{r}_a) \mathcal{O}_f(\eta, \vec{r}_b) dV = \frac{1}{(2\gamma + 1)^{1/2}} \frac{[(2\rho)!]^{1/2}}{(2\eta)^{\rho+1/2}} S_{qf}(z', \eta; \vec{R}_{ab}) \quad (4.2.2.13)$$

bulunur.

Denklem (4.2.2.6) da Coulomb potansiyeli için iki-merkezli çekirdek çekim integralinin hermityen hali

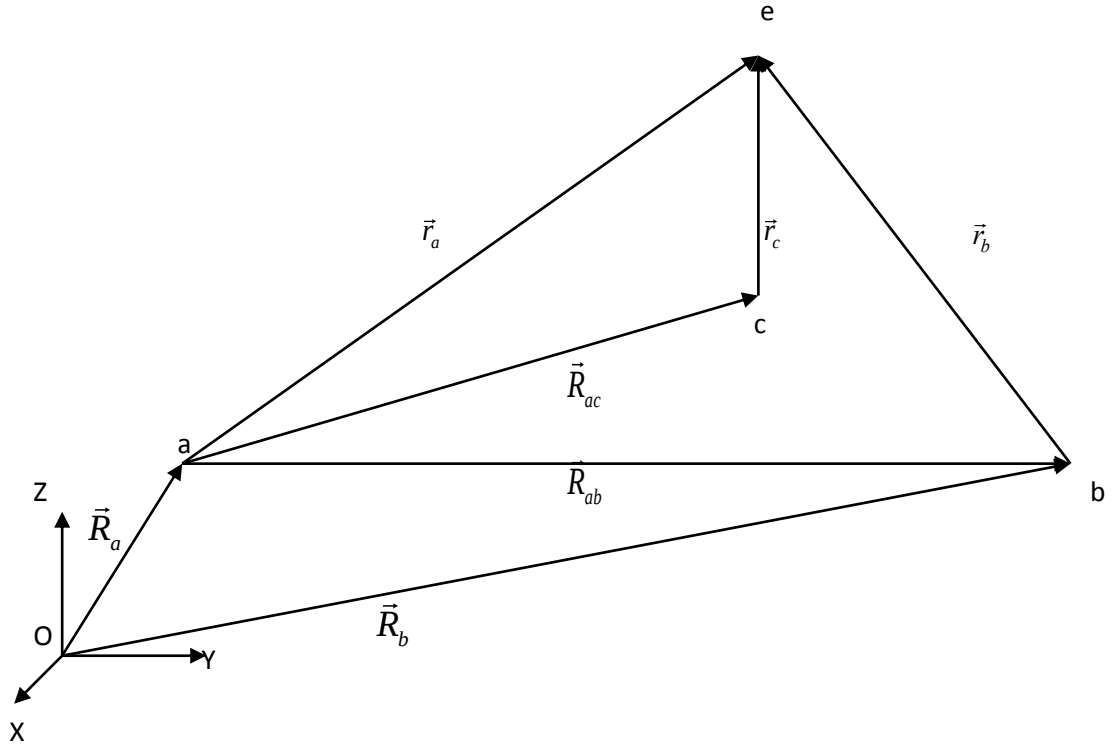
$$I_{p'p;000}(\zeta', \zeta; 0; \vec{R}_{ab}) = \int \chi_{p'}^*(\zeta', \vec{r}_a) \chi_p(\zeta, \vec{r}_a) \frac{1}{r_b} dV \quad (4.2.2.14)$$

olur. Denklem (4.2.1.13) ve (4.2.1.14) den yararlanarak

$$I_{p'p;000}^{aa,b}(\zeta', \zeta; 0; \vec{R}_{ab}) = \sum_{\nu=|l'-l|}^{l'+l} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{q;p'p}(z'; \zeta', \zeta) \Lambda_{q000}(z', 0; \vec{R}_{ab}) \quad (4.2.2.15)$$

yapısını elde ederiz. Burada $p' \equiv n'l'm'$, $p \equiv nlm$, $q \equiv \mu\nu\sigma$, $(\mu' = n' + n - 1)$, $z' = \zeta' + \zeta$, $t' = \frac{\zeta' - \zeta}{\zeta' + \zeta}$ olmak üzere $\Lambda_{q000}(z', 0; \vec{R}_{ab}) = J_q(z', \vec{R}_{ab})$ dir.

3.4.3 Üç-Merkezli Çekirdek Çekim İntegralleri



Şekil 4 Üç-merkez durumu

STOs üzerinden Coulomb-Yukawa benzeri korelasyon etkileşme potansiyellerine ait üç-merkezli çekirdek çekim integralleri

$$I_{pp';f}^{ac,b}(\zeta, \zeta'; \eta; \vec{R}_{ac}, \vec{R}_{ab}) = \int \chi_p^*(\zeta, \vec{r}_a) \chi_{p'}(\zeta', \vec{r}_c) O_f(\eta, \vec{r}_b) dV \quad (4.1.5)$$

biçiminde tanımlanmaktaydı. Bu integralin hesabında yeniden düzenlenmiş tek-bölgeli toplama teoreminin (3.2.1.9a) bağıntısı c merkezindeki STOs'u a merkezindeki STOs'a taşımak için kullanılır. Bu durumda aşağıdaki seri açılım bağıntısı elde edilir:

$$I_{pp';f}^{ac,b}(\zeta, \zeta'; \eta; \vec{R}_{ac}, \vec{R}_{ab}) = \lim_{N' \rightarrow \infty} \sum_{u'=1}^{N'} \sum_{v'=0}^{u'-1} \sum_{s'=-v'}^{v'} V_{k'p'}^{\alpha N'}(\zeta', \zeta'; \vec{R}_{ac}) I_{pk',f}^{aa,b}(\zeta, \zeta'; \eta; \vec{R}_{ab}), \quad (4.2.3.1)$$

burada $p \equiv nlm$, $p' \equiv n'l'm'$, $f \equiv \rho\gamma\tau$, $k' \equiv u'v's'$ dir. Denklem (4.2.3.1)'deki

$V_{k'p'}^{\alpha N'}(\zeta', \zeta'; \vec{R}_{ac})$ (3.2.1.10) ile verilen $\xi = \zeta = \zeta'$ için seri açılım katsayılarıdır.

$I_{pk',f}^{aa,b}(\zeta, \zeta'; \eta; \vec{R}_{ab})$ nicelikleri ise STOs üzerinden Coulomb-Yukawa benzeri korelasyon etkileşme potansiyellerine ait iki-merkezli çekirdeğe çekim integralleridir.

$I_{pk',f}^{aa,b}(\zeta, \zeta'; \eta; \vec{R}_{ab})$ integralinin çözümü için Bölüm 4.2.2 den yararlanılır. Buna göre

$$I_{pk',f}^{aa,b}(\zeta, \zeta'; \eta; \vec{R}_{ab}) = \sum_{\nu=|l-\nu'|}^{l+\nu'} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{q;pk'}(z; \zeta, \zeta') \Lambda_{qf}(z, \eta; \vec{R}_{ab}), \quad (4.2.3.2)$$

yapısı elde edilir. Burada

$$W_{q;pk'}(z; \zeta, \zeta') = \frac{z^{3/2}}{2^\mu} \left[\frac{2\nu+1}{2} \frac{(2\mu)!}{(2n)!(2u)!} \right]^{1/2} C^{\nu|\sigma|}(lm, \nu's') A_{ms'}^\sigma(1+t)^{n+1/2} (1-t)^{u'+1/2}, \quad (4.2.3.3)$$

$$\Lambda_{qf}(z, \eta, \vec{R}_{ab}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int \chi_q^*(z, \vec{r}_a) O_f(\eta, \vec{r}_b) dV \quad (4.2.3.4a)$$

$$= \frac{1}{(2\eta)^{\rho+1/2}} \left[\frac{(2\rho)!}{2^{\rho+1}} \right]^{1/2} S_{qf}(z, \eta, \vec{R}_{ab}) \quad (4.2.3.4b)$$

olarak tanımlıdır. $S_{qf}(z, \eta, \vec{R}_{ab})$ ifadesi için EK 2'ye bakılabilir.

Denklem (4.1.5) de $f \equiv \rho\gamma\tau = 000$ ve $\eta = 0$ alındığında STOs üzerinden Coulomb potansiyeline ait üç-merkezli çekirdek çekim integrali

$$I_{pp';000}^{ac,b}(\zeta, \zeta'; 0; \vec{R}_{ac}, \vec{R}_{ab}) = \int \chi_p^*(\zeta, \vec{r}_a) \chi_{p'}(\zeta', \vec{r}_c) \frac{1}{r_b} dV \quad (4.2.3.5)$$

elde edilir. Denklem (3.2.1.9a) yine c merkezindeki STOs'u a merkezindeki STOs'a taşımak için kullanılır. Bu durumda aşağıdaki seri açılım bağıntısı

$$I_{pp';000}^{ac,b}(\zeta, \zeta'; 0; \vec{R}_{ac}, \vec{R}_{ab}) = \lim_{N' \rightarrow \infty} \sum_{u'=1}^{N'} \sum_{v'=0}^{u'-1} \sum_{s'=-v'}^{v'} V_{k'p'}^{\alpha N'}(\zeta', \zeta'; \vec{R}_{ac}) I_{pk',000}^{aa,b}(\zeta, \zeta'; 0; \vec{R}_{ab}). \quad (4.2.3.6)$$

biçiminde olur. Denklem (4.2.3.6) daki $V_{k'p'}^{\alpha N'}(\zeta', \zeta'; \vec{R}_{ac})$ (3.2.1.10) ile verilen $\xi = \zeta = \zeta'$ için seri açılım katsayılarıdır. $I_{pk',000}^{aa,b}(\zeta, \zeta'; 0; \vec{R}_{ab})$ nicelikleri ise (4.2.2.6) ile verilen STOs üzerinden Coulomb potansiyeline ait iki-merkezli çekirdek çekim integralleridir. $I_{pk',000}^{aa,b}(\zeta, \zeta'; 0; \vec{R}_{ab})$ aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$I_{pk';000}^{aa,b}(\zeta, \zeta'; 0; \vec{R}_{ab}) = \int \chi_p^*(\zeta, \vec{r}_a) \chi_{k'}(\zeta', \vec{r}_a) \cdot \frac{1}{r_b} dV, \quad (4.2.3.7)$$

Bu integralin çözümünde (4.2.1.13) ile verilen yük yoğunluğu ifadesinden yararlanırsak

$$I_{pk',f}^{aa,b}(\zeta, \zeta'; \eta; \vec{R}_{ab}) = \sum_{\nu=|l-\nu'|}^{l+\nu'} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{q;pk'}(z; \zeta, \zeta') \Lambda_q(z, \vec{R}_{ab}), \quad (4.2.3.8)$$

buluruz. Burada $W_{q;pk'}(z; \zeta, \zeta')$ için (4.2.3.3) ifadesi geçerlidir ve

$$\Lambda_q(z, \vec{R}_{ab}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int \chi_q^*(z, \vec{r}_{a1}) \frac{1}{r_{b1}} dV_1 = \frac{\sigma}{|\sigma|} J_q(z, \vec{R}_{ab}) \quad (4.2.3.9)$$

olarak elde edilir. Burada $J_{\mu\nu\sigma}(z, \vec{R}_{ab})$ iki merkezli temel çekirdek çekim integralidir. Denklem (4.2.2.9) ve (4.2.2.10) ile tanımlıdır.

Hermityenlik durumu

STOs üzerinden Coulomb-Yukawa benzeri korelasyon etkileşmesine ait üç-merkezli çekirdek çekim integrali (4.1.5)'in hermityen hali

$$I_{p'p;f}^{ca,b}(\zeta', \zeta; \eta; \vec{R}_{ca}, \vec{R}_{cb}) = \int \chi_{p'}^*(\zeta', \vec{r}_c) \chi_p(\zeta, \vec{r}_a) O_f(\eta, \vec{r}_b) dV \quad (4.2.3.10)$$

ile verilir. Denklem (3.2.1.9a)'dan a merkezindeki STOs'u c merkezindeki STOs'a taşımak için faydalanılır. Bu durumda aşağıdaki seri açılım bağıntısı elde edilir:

$$I_{p'p;f}^{ca,b}(\zeta', \zeta; \eta; \vec{R}_{ca}, \vec{R}_{cb}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{u=1}^N \sum_{v=0}^{u-1} \sum_{s=-v}^v V_{kp}^{aN}(\zeta, \zeta; \vec{R}_{ca}) I_{p'k;f}^{cc,b}(\zeta', \zeta; \eta; \vec{R}_{cb}) . \quad (4.2.3.11)$$

Burada $V_{kp}^{aN}(\zeta, \zeta; \vec{R}_{ca})$ (3.2.1.10) ile verilen $\zeta = \zeta' = \zeta$ için seri açılım katsayılarıdır.

$I_{p'k;f}^{cc,b}(\zeta', \zeta; \eta; \vec{R}_{cb})$ nicelikleri ise STOs üzerinden Coulomb-Yukawa benzeri korelasyon etkileşmesine ait iki-merkezli çekirdek çekim integralleridir. $I_{p'k;f}^{cc,b}(\zeta', \zeta; \eta; \vec{R}_{cb})$ aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$I_{p'k;f}^{cc,b}(\zeta', \zeta; \eta; \vec{R}_{cb}) = \int \chi_{p'}^*(\zeta', \vec{r}_c) \chi_k(\zeta, \vec{r}_c) O_f(\eta, \vec{r}_b) dV . \quad (4.2.3.12)$$

İntegralin çözümünde (4.2.1.13) ile verilen yük yoğunluğu ifadesinden yararlanılırsa

$$I_{p'k;f}^{cc,b}(\zeta', \zeta; \eta; \vec{R}_{cb}) = \sum_{\nu=|l'-l|}^{v'+l} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{q;p'k}(z, \zeta', \zeta) \Lambda_{qf}(z, \eta; \vec{R}_{cb}) \quad (4.2.3.13)$$

elde edilir. Burada

$$W_{q;p'k}(z, \zeta', \zeta) = \frac{z^{3/2}}{2^\mu} \left[\frac{2\nu+1}{2} \frac{(2\mu)!}{(2n)!(2u)!} \right]^{1/2} C^{\nu|\sigma|}(l'm', \nu s) A_{m's}^\sigma (1+t)^{n'+1/2} (1-t)^{u+1/2}, \quad (3.4.3.14)$$

$$\Lambda_{qf}(z, \eta; \vec{R}_{cb}) = \frac{1}{(2\gamma+1)^{1/2}} \frac{[(2\rho)!]^{1/2}}{(2\eta)^{\rho+1/2}} S_{qf}(z, \eta; \vec{R}_{cb}) \quad (3.4.3.15)$$

dir. Denklemlerde $p' \equiv n'l'm'$, $p \equiv nlm$, $f \equiv \rho\gamma\tau$, $q \equiv \mu\nu\sigma$, $k \equiv uvs$, $(\mu = n'+u-1)$,

$z = \zeta + \zeta'$ ve $t' = \frac{\zeta' - \zeta}{\zeta' + \zeta}$ indislemeleri kullanılır. $S_{qf}(z, \eta; \vec{R}_{cb})$ için EK.3'ye bakılabilir.

Denklem (4.2.3.4) de verilen STOs üzerinden Coulomb potansiyeline ait üç-merkezli çekirdek çekim integralinin hermityen hali

$$I_{p'p;000}^{ca,b}(\zeta', \zeta; 0; \vec{R}_{ca}, \vec{R}_{cb}) = \int \chi_{p'}^*(\zeta', \vec{r}_c) \chi_p(\zeta, \vec{r}_a) \frac{1}{r_b} dV \quad (4.2.3.16)$$

olur. Denklem (3.2.1.9a) kullanılarak a merkezindeki STOs c merkezindeki STOs'a taşındığında

$$I_{p'p;000}^{ca,b}(\zeta', \zeta; 0; \vec{R}_{ca}, \vec{R}_{cb}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{u=1}^N \sum_{v=0}^{u-1} \sum_{s=-v}^v V_{kp}^{aN}(\zeta, \zeta; \vec{R}_{ca}) I_{p'k;000}^{cc,b}(\zeta', \zeta; 0; \vec{R}_{cb}) \quad (4.2.3.17)$$

yapısı elde edilir. Burada $V_{kp}^{aN}(\zeta, \zeta; \vec{R}_{ca})$ (3.2.1.10) ile verilen $\xi = \zeta' = \zeta$ için seri açılım katsayılarıdır. $I_{p'k;000}^{cc,b}(\zeta', \zeta; 0; \vec{R}_{cb})$ ise STOs üzerinden Coulomb potansiyeline ait iki-merkezli çekirdek çekim integralleridir. $I_{p'k;000}^{cc,b}(\zeta', \zeta; 0; \vec{R}_{cb})$ aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$I_{p'k;000}^{cc,b}(\zeta', \zeta; 0; \vec{R}_{cb}) = \int \chi_{p'}^*(\zeta', \vec{r}_c) \chi_k(\zeta, \vec{r}_c) \frac{1}{r_b} dV . \quad (4.2.3.18)$$

İntegralin çözümü için (4.2.1.13) ile verilen yük yoğunluğu ifadesinden yararlanılırsa

$$I_{p'k;000}^{cc,b}(\zeta', \zeta; 0; \vec{R}_{cb}) = \sum_{v=|l'-l|}^{l'+l} \sum_{\sigma=-v}^v W_{q;p'k}(z; \zeta', \zeta) \Lambda_q(z, \vec{R}_{cb}) \quad (4.2.3.19)$$

elde edilir. Burada $W_{q;p'k}(z; \zeta', \zeta)$ için (4.2.3.14) ifadesi geçerlidir ve

$$\Lambda_q(z, \vec{R}_{cb}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int \chi_q^*(z, \vec{r}_c) \frac{1}{r_b} dV = \frac{\sigma}{|\sigma|} J_q(z, \vec{R}_{cb}) \quad (3.4.3.19)$$

yapısı bulunur. Burada $J_{\mu\nu\sigma}(z, \vec{R}_{cb})$ iki merkezli temel çekirdek çekim integralidir. Denklem (4.2.2.9) ve (4.2.2.10) ile tanımlıdır.

BÖLÜM 5

TARTIŞMA VE SONUÇ

Atomlar ve moleküller kuantum mekaniksel sistemlerdir. Bu sistemlerin yapılarının öğrenilmesi için sisteme ait Schrödinger denklemi çözülmelidir. Ancak Schrödinger denklemi sadece Hidrojene benzer atomlar için tam olarak çözülür. Elektronların sayısı birden fazla olan atom ve molekül sistemleri için çözüm sürecinde bazı yaklaşıklıklar yapılması gerekir. Bu sistemler için günümüzde en çok kullanılan yaklaşım yöntemlerinden biri HFR yöntemidir.

Atomik ve moleküler sistemlere HFR yöntemi uygulandığında bir ve iki elektronlu çok-merkezli moleküler integraller ortaya çıkar. Uygulamalı matematik ve bilgisayar teknolojisindeki gelişmelere rağmen çok-merkezli moleküler integraller tam olarak çözülebilmemiş değildir. Bu integrallerden bir- ve iki- merkezli olanlar analitik olarak çözülebilmesine rağmen üç- ve dört-merkezli olanlar analitik olarak çözülemezler. Üç- ve dört-merkezli integrallerin çözümünde ortonormal fonksiyonlar kullanılarak seri çözümler yapılmaya çalışılır. Ancak matematiksel zorluklarla karşılaşılır. Bu zorlukların üstesinden gelmek için tam ortonormal ψ^α -ETOs kümeleri Guseinov tarafından önerilmiştir.

Çok-merkezli moleküler integrallerin çözümünde ψ^α -ETOs yardımıyla oluşturulan STOs'a ait yeniden düzenlenmiş tek-bölgeli toplama teoreminden yararlanılmaktadır. Çok-merkezli moleküler integrallerden STOs üzerinden Coulomb-

Yukawa benzeri korelasyon etkileşme potansiyelli çok-merkezli çekirdek çekim integrallerinin hesabı bu tezin konusunu oluşturmaktadır.

Bu tezde, tam ortonormal ψ^α -ETOs kümeleri yardımıyla STOs üzerinden Coulomb-Yukawa benzeri korelasyon etkileşme potansiyellerine ait çok-merkezli çekirdek çekim integralleri ((4.2.1.4), (4.2.1.15), (4.2.2.2), (4.2.2.8), (4.2.3.1) ve (4.2.3.11)) analitik olarak yeniden elde edildi. Yapılan hesaplamalarda, STOs üzerinden tam ortonormal Ψ^α -ETOs ($\alpha = 2,1,0$) kümelerinden yararlanıldı. STOs üzerinden bir-merkezli duruma ait elektron dağılımının analitik formülleri için yük yoğunluğu açılım ifadesinden (Kısım Ek.1) yararlanıldı. STOs üzerinden iki- ve üç-merkezli duruma ait integral hesabı için ise STOs'e ait yeniden düzenlenmiş tek bölgeli toplama teoremleri kullanıldı.

Yeniden düzenlenmiş tek bölgeli toplama teoreminin seri açılımında ortaya çıkan katsayılar denklem (3.2.1.10)'dan görüldüğü gibi örtme integralleri cinsinden yazılmaktadır. Hem α öz-sürtünme kuantum sayısına bağlı S^α örtme integrallerinin (3.2.1.13) hem de örtme integrallerinin ifadelerinde (Kısım Ek.3) yardımcı fonksiyonlar kullanılır. Bu ifadeler bulunurken tam ortonormal fonksiyonların özelliklerinden faydalanılır.

Yeniden türetilen (4.2.1.4), (4.2.1.15), (4.2.2.2), (4.2.2.8), (4.2.3.1) ve (4.2.3.11) denklemlerine dayalı bilgisayar hesaplama algoritmaları Mathematica 7.2 kullanılarak oluşturuldu. Hesaplamalar potansiyel parametrelerinin ve moleküler koordinat sistemindeki orbitallerin, perdeleme sabitlerinin, kuantum sayılarının ve orbitallerin konumunun keyfi değerleri göz önüne alınarak yapıldı. STOs üzerinden Coulomb-Yukawa benzeri korelasyon etkileşme potansiyellerine ait çok-merkezli çekirdek çekim integrallerine ait yeniden elde edilen formüllerden görüldüğü gibi, üç-merkezli çekirdek çekim integralleri S^α örtme integralleri (3.2.1.13) vasıtasıyla ifade edilmektedir. Bu integraller öz-sürtünme kuantum sayısı α 'nın farklı değerleri kullanılarak elde edilen çok sayıdaki formüllerin kullanılmasıyla hesaplanabilir.

S^α örtme integrallerinin etkinliği kuantum sayılarının ve α indislerinin farklı değerleri için kontrol edildi. $\alpha = 2,1,0$ için sonuçlar ve (3.2.1.13)'den ve $\alpha = 0$ için

kaynak [81, 82]'den bulunan karşılaştırmalı değerler Tablo 2 de verildi. Elde edilen sonuçlar S^α örtme integrallerinin hermityen durumuna da karşılık gelmektedir. Perdeleme sabitleri, kuantum sayıları ve orbitallerin konumunun keyfi değerleri için bir-, iki- ve üç-merkezli çekirdek çekim integrallerinin sayısal sonuçları sırasıyla, Tablo 3, 4 ve 5 de verildi. Tablo 4 de denklem (4.2.2.1), (4.2.2.11) ve kaynak [77, 79]'den bulunan karşılaştırmalı değerler sunuldu. $\alpha = 0$ için denklem (4.2.3.1), (4.2.3.11) ve kaynak [83]'den bulunan karşılaştırmalı değerler Tablo 5 de gösterildi.

$I_{322,321,32-2}^{ac,b}(5.3,2.5;1.2;\vec{R}_{ac},\vec{R}_{ab})$ üç-merkezli çekirdek çekim integrali için seri

açılım bağıntısının yakınsama özellikleri Tablo 4 ve Şekil 5, 6 ve 7 de gösterildi. Bu şekillerdeki yakınsamalar, sırasıyla

$$\begin{aligned}\Delta f_{N'} \times 10^{-6} &= I_{311,310,211}^{ac,b}(8.3,4.5;0.3;\vec{R}_{ac},\vec{R}_{ab})_{N'} - I_{311,310,211}^{ac,b}(8.3,4.5;0.3;\vec{R}_{ac},\vec{R}_{ab})_{N'=16}, \\ \Delta f_{V'} \times 10^{-6} &= I_{311,310,211}^{ac,b}(8.3,4.5;0.3;\vec{R}_{ac},\vec{R}_{ab})_{V'} - I_{311,310,211}^{ac,b}(8.3,4.5;0.3;\vec{R}_{ac},\vec{R}_{ab})_{V'=15} \text{ ve} \\ \Delta f_{S'} \times 10^{-6} &= I_{311,310,211}^{ac,b}(8.3,4.5;0.3;\vec{R}_{ac},\vec{R}_{ab})_{S'} - I_{311,310,211}^{ac,b}(8.3,4.5;0.3;\vec{R}_{ac},\vec{R}_{ab})_{S'=15} \text{ olarak}\end{aligned}$$

tanımlanır. Denklem (4.2.3.1)'in ilerledikçe artan üst toplam limitine karşılık gelen kısmi toplamları verilen N' , V' ve S' ile tanımlandı. Şekil 5 den görüldüğü gibi, (4.2.3.1), $N'=10$ ($\alpha=2$ için), $N'=12$ ($\alpha=1$ için) ve $N'=9$ ($\alpha=0$ için) toplam limitinin bir fonksiyonu olarak sayısal sonuçlara (beş basamak sabit) çok hızlı bir yakınsama gösterir. Şekil 5 den görülür ki, hesaplama etkinliği N' toplam indisi için tatmin edicidir. Şekil 6 ve 7'den görüldüğü gibi (4.2.3.1), $V'=3$ ve $S'=2$ ($\alpha=2,1,0$ için) için toplam limitinin bir fonksiyonu olarak sayısal sonuçlara (beş basamak sabit) çok hızlı bir yakınsama gösterir. Bu nedenle, v' ve s' 'ye göre hızlı yakınsama serileri, yalnızca birkaç terim olacak şekilde v' ve s' indisleri üzerinden toplamalarda bulunabilir. Şekil 8 den görüldüğü gibi, verilen α için yakınsama küçük R için daha hızlıdır, R arttıkça yakınsama bozulur. 10^{-6} hassasiyet $N'=16$ için bulundu. Daha fazla hassasiyet (4.2.3.1)'nin daha fazla terimleri kullanılarak artırılabilir.

Buna göre, yeniden türetilen formüller atom, molekül ve katılarla ilgili elektronik yapı hesaplamalarının hem teori hem de uygulamalarında farklı kuantum mekaniksel problemlerin incelenmesinde kullanılabilir.

Tablo 2 Moleküler koordinat sisteminde S^α örtme integrallerinin karşılaştırmalı değerleri

n	l	m	ζ	n'	l'	m'	ζ'	X_{ab}	Y_{ab}	Z_{ab}	(3.2.1.13)			Kay. [81, 82]
											$\alpha = 2$	$\alpha = 1$	$\alpha = 0$	
1	0	0	5.5000	1	0	0	1.5000	0.00000000	0.00000000	2.00000000	$7.146567992863606990142 \times 10^{-3}$	$1.45011632266385126170 \times 10^{-2}$	$5.91259386089337411286 \times 10^{-2}$	$5.91259386089333 \times 10^{-2}$ [81]
1	0	0	2.2000	1	0	0	1.5000	0.00000000	0.00000000	2.00000000	$2.88859481930399473509 \times 10^{-2}$	$5.90496060543997636396 \times 10^{-2}$	$2.31371105832753109767 \times 10^{-1}$	$2.31371105832753 \times 10^{-1}$ [81]
3	2	1	8.00007	3	2	1	2.0000	0.00000000	0.00000000	5.00000000	$-3.55621170114575296277 \times 10^{-5}$	$-3.616200652416758335423 \times 10^{-5}$	$-4.42287766988260880679 \times 10^{-4}$	$-4.42287766988260880679 \times 10^{-4}$ [82]
10	7	1	6.0000	8	2	1	4.0000	0.00000000	0.00000000	12.00000000	$-8.29908325078904826130 \times 10^{-14}$	$-3.78673934676954627563 \times 10^{-12}$	$-1.84189026173198106424 \times 10^{-10}$	$1.84189026173198106424 \times 10^{-10}$ [45]
27	8	7	4.0000	9	8	7	6.0000	0.00000000	0.00000000	7.00000000	$-6.86621108100535968650 \times 10^{-8}$	$-3.45834419826158261196 \times 10^{-6}$	$-1.74423807519695909193 \times 10^{-4}$	$-1.74423807519695909193 \times 10^{-4}$ [82]
40	4	3	8.0000	12	4	3	2.0000	0.00000000	0.00000000	3.00000000	$1.24422480259496552364 \times 10^{-5}$	$1.07251695738663087399 \times 10^{-3}$	$9.48379220832255678538 \times 10^{-2}$	$9.48379220832255678538 \times 10^{-2}$ [82]
2	1	-1	1.6000	2	1	-1	0.4000	0.00000000	2.00000000	1.00000000	$3.07551571804137156610 \times 10^{-3}$	$1.88942590941608488966 \times 10^{-2}$	$1.47752199871864361679 \times 10^{-1}$	
7	5	-3	5.5000	4	3	3	4.5000	-0.39332316	1.0806465	1.9918584	$-3.52257331369071755900 \times 10^{-5}$	$-5.63674829675355112885 \times 10^{-4}$	$-9.34427399867837461430 \times 10^{-3}$	
28	12	-5	1.5400	21	18	8	5.3600	0.93950750	1.6272747	3.2545494	$-1.69184594932170710805 \times 10^{-18}$	$-1.04228352156185942438 \times 10^{-17}$	$4.01835370891825187389 \times 10^{-16}$	

Tablo 3 STOs ve Coulomb-Yukawa benzeri korelasyon etkileşme potansiyellerine ait bir-merkezli çekirdek çekim integrallerinin (4.2.1.1) hesaplama metotlarının karşılaştırılması (N'=15 için)

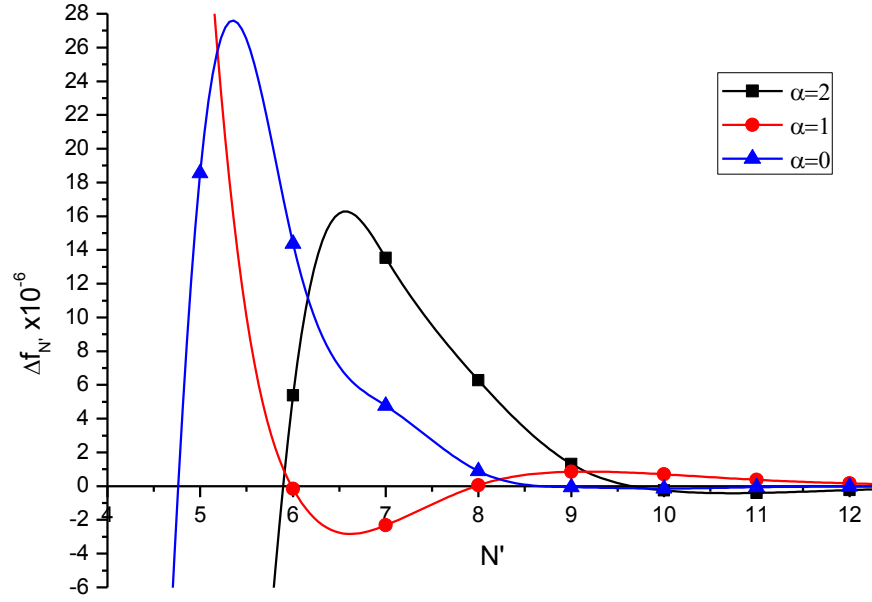
n	l	m	ζ	n'	l'	m'	ζ'	ρ	γ	τ	η	(4.2.1.1)	(4.2.1.12)
2	0	0	0.4	1	0	0	8.94	0	0	0	0	0.0153336302796625	0.0153336302796625
2	1	1	7.6	2	1	1	6.3	0	0	0	0	3.39950856971960	3.39950856971960
1	0	0	4.5	2	0	0	2.5	1	0	0	2.3	0.174738101344718	0.174738101344718
3	1	0	0.5	2	1	0	1.5	2	0	0	3.6	0.000494364839588774	0.000494364839588774
3	2	0	10.6	2	1	0	6.7	2	1	0	3.2	0.0536050215904024	0.0536050215904024

Tablo 4 STOs ve Coulomb-Yukawa benzeri korelasyon etkileşme potansiyellerine ait iki-merkezli çekirdek çekim integrallerinin (4.2.2.1) ve (4.2.2.11) hesaplama metotlarının karşılaştırılması ($N'=15$ için)

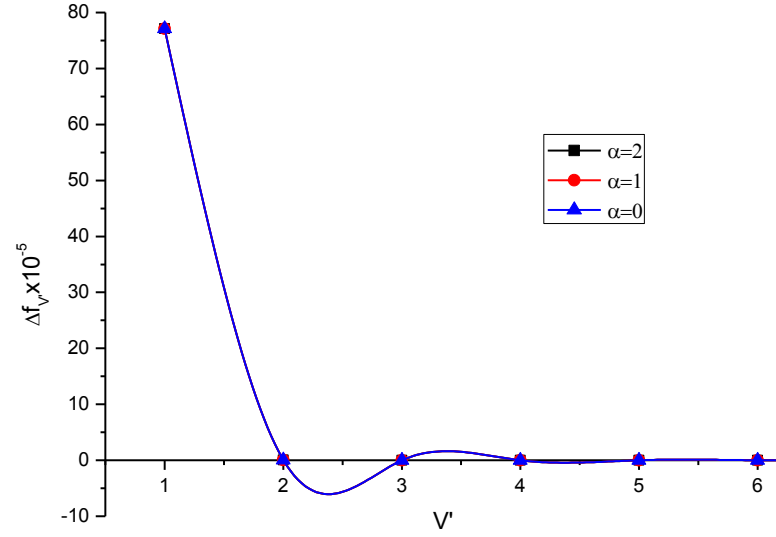
n	l	m	ζ	n'	l'	m'	ζ'	ρ	γ	τ	η	X_{ab}	Y_{ab}	Z_{ab}	(4.2.2.1)	(4.2.2.11)
4	3	2	15.9	5	3	3	10.7	0	0	0	0	8.62839	4.9816	11.8737	-4.653856766826447 $\times 10^{-6}$ Kay. [77, 79]	-4.653856766826447 $\times 10^{-6}$ Kay. [77, 79]
10	9	-7	12.5	10	8	-8	10.2	0	0	0	0	-5.26872	-9.12569	1.85804	-1.586151896296097 $\times 10^{-6}$ Kay. [77, 79]	-1.586151896296097 $\times 10^{-6}$ Kay. [77, 79]
25	24	24	15.5	25	24	24	10.4	0	0	0	0	7.37069	5.35512	12.5398	0.0234470131643286 Kay. [77, 79]	0.0234470131643286 Kay. [77, 79]
2	1	0	5.93	2	1	0	8.93	0	0	0	0	4.798	2.135	0	0.171436676231874	0.171436676231874
2	1	-1	1.625	3	2	1	5.7	0	0	0	0	2.066499998	2.066499998	2.066499998	0.000540746723441035	0.000540746723441035
2	0	0	1.16	3	1	-1	1.16	2	1	-1	0	4.885	0	0	1.36305071558982	1.36305071558982
3	2	0	1.5	1	0	0	8.93	2	1	1	4	3	2	1	6.03208812961481 $\times 10^{-9}$	6.03208812961481 $\times 10^{-92}$
2	1	-1	1.625	1	0	0	5.7	2	1	-1	1	2.066499998	2.066499998	2.066499998	-0.000330704579015675	-0.000330704579015675
3	2	1	1.5	2	1	0	8.93	2	1	-1	4.2	3.4	2.2	1.6	1.326553343957613 $\times 10^{-9}$	1.326553343957613 $\times 10^{-94}$
4	2	-1	3.6	3	2	0	5.23	3	2	-1	5.7	1.455	2.245	1.601	-1.240990239848457 $\times 10^{-7}$	-1.240990239848457 $\times 10^{-7}$

Tablo 5. $N'=16$ için Coulomb-Yukawa benzeri korelasyon etkileşme potansiyellerinin üç-merkezli çekirdek çekim integrallerinin hesaplama metotlarının karşılaştırılması

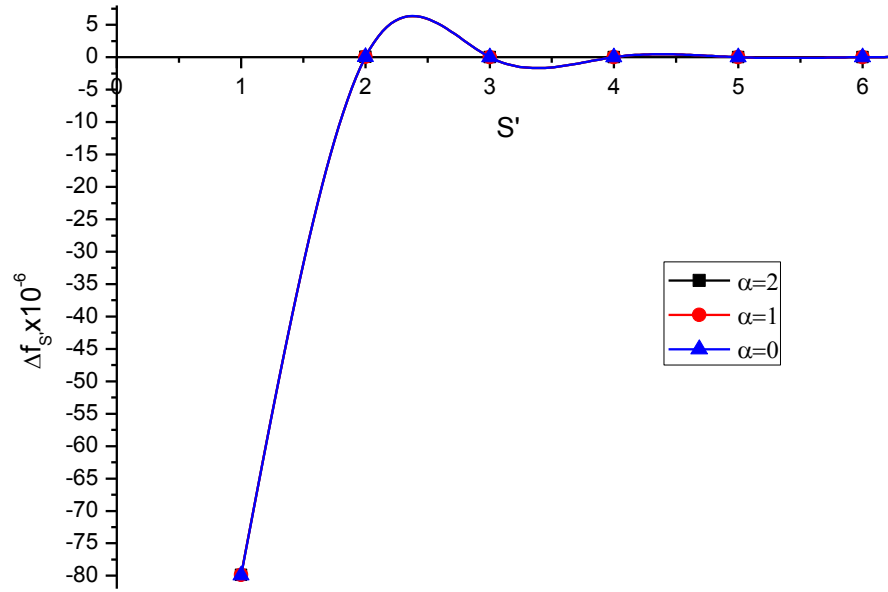
n	l	m	ζ	n'	l'	m'	ζ'	ρ	γ	τ	η	X_{ac}	Y_{ac}	Z_{ac}	X_{ab}	Y_{ab}	Z_{ab}	(4.2.3.1)			
																		$\alpha = 2$ Kay. [73]	$\alpha = 1$ Kay. [73]	$\alpha = 0$ Kay. [73]	Kay. [83]
1	0	0	5.67	2	0	0	1.94	0	0	0	0	0.0	0.0	2.1791	0.0	0.0	-2.0143	0.02695513186	0.02695548745	0.02695503849	0.02695528880
1	0	0	5.67	2	1	0	1.92	0	0	0	0	0.0	0.0	2.1791	0.0	0.0	-2.0143	-0.04621589409	-0.04621454192	-0.04621477347	-0.04621491513
2	0	0	1.61	2	0	0	1.61	0	0	0	0	2.18151799	0.0	1.2595	0.0	0.0	2.5190	0.1949451164	0.1949288484	0.1949175327	0.194935000
2	1	1	9.6	2	1	1	6.3	0	0	0	0	-0.282842712	-0.282842712	-0.692820323	0.4817098	1.482550	-0.9	0.02111570131	0.02111570120	0.02111570358	
3	0	0	9.8	2	1	1	5.3	2	1	1	2.5	-0.122474487	-0.122474487	0.1	0.0	0.0	0.8	0.02234099976	0.02234102065	0.02234100653	
3	1	1	8.3	3	1	0	4.5	2	1	1	0.3	0.0	0.707106781	0.707106781	0.0	-0.3152043	0.246264590	-0.02564929051	-0.02564930490	-0.02564930178	
3	2	0	6.2	3	1	-1	3.7	3	2	0	0.88	0.519615242	0.3	0.0	-0.08111596	0.1158456	0.141421356	0.03053643379	0.03053645066	0.03053645633	



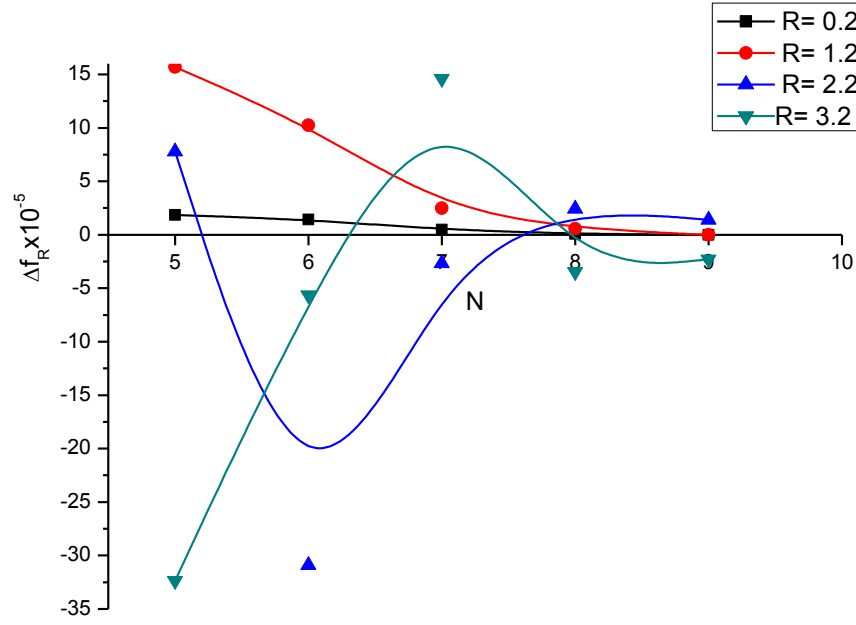
Şekil 5. Atomik birimlerde $X_{ac} = 0.0$, $Y_{ac} = 0.707106781$, $Z_{ac} = 0.707106781$ ve $X_{ab} = 0.0$, $Y_{ab} = -0.3152043$, $Z_{ab} = 0.246264590$ için indisininüst limitinin bir fonksiyonu olarak $I_{311,310,211}^{ac,b}(8.3,4.5;0.3;\vec{R}_{ac},\vec{R}_{ab})$ için (4.2.3.1) seri açılım bağıntısının yakınsaması.



Şekil 6. $N'=16$ ve Atomik birimlerde $X_{ac} = 0.0$, $Y_{ac} = 0.707106781$, $Z_{ac} = 0.707106781$ ve $X_{ab} = 0.0$, $Y_{ab} = -0.3152043$, $Z_{ab} = 0.246264590$ için V' ($0 \leq v' \leq V'$ ve $-v' \leq s' \leq v'$) üst limitinin bir fonksiyonu olarak $I_{311,310,211}^{ac,b}(8.3,4.5;0.3;\vec{R}_{ac},\vec{R}_{ab})$ için (4.2.3.1) seri açılım bağıntısının yakınsaması.



Şekil 7. $N'=16$ ve $X_{ac}=0.0$, $Y_{ac}=0.707106781$, $Z_{ac}=0.707106781$ ve $X_{ab}=0.0$, $Y_{ab}=-0.3152043$, $Z_{ab}=0.246264590$ için S' ($0 \leq \nu' \leq N'-1$ ve $-S' \leq s' \leq S'$) üst limitinin bir fonksiyonu olarak $I_{311,310,211}^{ac,b}(8.3,4.5;0.3;\vec{R}_{ac},\vec{R}_{ab})$ için (4.2.3.1) seri açılım bağıntısının yakınsaması.



Şekil 8. Toplam terimlerinin (atomik birimlerde $N'=16$, $\alpha=0$ ve $X_{ab}=0.0$, $Y_{ab}=-0.3152043$, $Z_{ab}=0.246264590$) bir fonksiyonu olarak $R=R_{ac}$ 'nin çeşitli değerlerindeki $I_{311,310,211}^{ac,b}(8.3,4.5;0.3;\vec{R}_{ac},\vec{R}_{ab})$ için (4.2.3.1)'deki serilerin yakınsaması.

KAYNAKLAR

- [1] Roothaan, C.C., "New Developments in Molecular Orbital Theory". Review Modern Physics, 23, 69-89, 1951.
- [2] Roothaan, C.C., "Self-Consistent Field Theory for Open Shells of Electronic Systems". Review Modern Physics, 32, 179-185, 1951.
- [3] Levine, I.N., Quantum Chemistry (5th ed.), Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 2000.
- [4] Grant, I.P., Relativistic Quantum Theory of Atoms and Molecules, Springer Science+Business Media, LLC, 2007.
- [5] Boys, S.F., "Electronic Wave Function I. A General Method of Calculation for the stationary states of any molecular system". Proceeding of the Royal Society Land A, 200, 542, 1950.
- [6] Hehre, W.J., Radom, L., Schleyer, P.R., Pople J.A., Ab Initio Molecular Orbital Theory. Wiley-Interscience, New York, 1986.
- [7] Kato, T., "On the Eigenfunctions of Many-Particle Systems in Quantum Mechanics". Communication Pure Applied Mathematics, 10, 151-160, 1957.
- [8] Agmon, S., Lectures on Exponential Decay of Solutions of Second-Order Elliptic Equations: Bound on Eigenfunctions of N-Body Schrodinger Operators, Princeton University Press, Princeton, 1982.
- [9] Magnasco, V. and Rapallo, A., "New Translation Method for STOs and its Application to Calculation of Two-Center Two-Electron Integrals". International Journal of Quantum Chemistry, 79, 91-100, 2000.
- [10] Barnett, M.P., "Symbolic Calculation of Auxiliary Function for Molecular Integrals Over Slater Orbitals". International Journal of Quantum Chemistry, 76, 464-472, 2000.
- [11] Mekelleche, S.M. and Baba-Ahmet, A., "n Slater Type Orbitals". Theoretical Chemistry Accounts, 103, 463-468, 2000.

- [12] Rico, J.F., Lopez, R., Ema, I., Ramirez, G., "Translations of STOs Charge Distributions". *Journal Computational Chemistry*, 26, 846-855, 2005.
- [13] Rico, J.F., Fernandez, J.J., Ema, I., Lopez, R., Ramirez, G., "Four-Center Integrals for Gaussian and Exponential Functions". *International Journal of Quantum Chemistry*, 81, 16-28, 2001.
- [14] Bouferguene, A., "Addition Theorem of Slater Orbitals: A Numerical Evaluation of Barnett-Coulson/Löwdin Functions". *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 38, 2899-2916, 2005.
- [15] Coolidge, A.S., "A Quantum Mechanics Treatment of the Water Molecule". *Physical Review*, 42, 189, 1932.
- [16] Landshoff, R.Z., "Quantenmechanische Berechnung des Verlaufes der Gitterenergie des Na-Cl-Gitters in Abhängig vom Gitterabdtand". *Physical Review*, 102, 201, 1936.
- [17] Löwdin, P.O., "A Theoretical Investigation into some Properties of Ionic Crystals". *Mathematical Fysik Astronomy A.*, 35, 9, 1947.
- [18] Barnett, M.P., and Coulson, C.A., "The Evaluation of Integrals Occuring in the Theory of Molecular Structure. Parts I & Parts II". *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 243, 221-249, 1951.
- [19] Haris, F.E. and Michels, H.H., "Multicenter Integrals in Quantum Mechanics. I. Expansion of Slater-Type Orbitals about a New Origin". *Journal of Chemical Physics*, 43, 165-169, 1965.
- [20] Haris, F.E. and Michels, H.H., "Multicenter Integrals in Quantum Mechanics. II. Evaluation of Electron-Repulsion Integrals for Slater-Type Orbitals". *Journal of Chemical Physics*, 45, 116-123, 1966.
- [21] Sharma, R.R., "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 Integral". *Physical Review*, 13, 517-527, 1976.
- [22] Steinborn, E.D. and Fitler, E., "Translation of Fields Represented by Spherical-Harmonics Expansion for Molecular Calculations. III. Translation of Reduced Bessel Functions, Slater-Type Orbitals, and Other Functions". *Theoritica Chimica Acta*, 38, 273, 1975.

- [23] Fidler, E. and Steinborn E. D., "A Matrix Representation of the Translation Operator with Respect to a Basis of Exponentially Declining Functions". *Journal of Mathematical Physics*, 21, 2725-2736, 1980.
- [24] Weniger, E.T. and Steinborn, E.D., "The Fourier-Transforms of Some Exponential-Type Basis Functions and their Relevance to Multicenter Problems". *Journal of Chemical Physics*, 78, 6221-6132, 1983.
- [25] Trivedi, H.P. and Steinborn, E.D., "Fourier Transform of a Two-Center Product of Exponential-Type Orbitals. Application to One- and Two-Electron Multicenter Integrals". *Physical Review A*, 27, 670-679, 1983.
- [26] Silverstone, H.J. and Moats, R.K., "Expansion of a Function about a Displaced Center". *Journal of Chemical Physics*, 16, 1731-1732, 1977.
- [27] Kay, K.G. and Silverstone, H.J., "Analytical Evaluation of Multicenter Integrals of r_{12}^{-1} with Slater-Type Atomic Orbitals. V. Four-Center Integrals by Fourier-Transform Method". *Journal of Chemical Physics*, 51, 4287-4304, 1969.
- [28] Bouferguene, A., Fares, M., Hoggan, P.E., "STOP: Slater Type Orbital Package for General Molecular Electronic Structure Calculations". *International Journal of Quantum Chemistry*, 57, 801-810, 1996.
- [29] Rico, J.F., Lopez, R., Aguado, A., Ema, I., Ramirez, G., "Reference Program for Molecular Calculations with Slater-Type Orbitals". *Journal of Computational Chemistry*, 19, 1284-1293, 1998.
- [30] Rico, J.F., Lopez, R., Aguado, A., Ema, I., Ramirez, G., "New Program for Molecular Calculations with Slater-Type Orbitals". *International Journal of Quantum Chemistry*, 81, 148-153, 2001.
- [31] Guseinov, I.I., "New Complete Orthonormal Sets of Exponential-Type Orbitals and Their Application to Translation of Slater Orbitals1". *International Journal of Quantum Chemistry*, 90, 114-118, 2002.
- [32] I. I. Guseinov, 'New Developments in Quantum Mechanics and Applications', AIP Conf. Proc. 899, 65-68, 2007.
- [33] Guseinov, I.I., "Unsymmetrical and Symmetrical One-Range Addition Theorems for Slater Type Orbitals and Coulomb-Yukawa-Like Correlated Interaction Potentials of

Integer and Noninteger Indices". Journal of Theoretical and Computational Chemistry, 7, 257-262, 2008.

[34] Guseinov, I.I., "One-Range Addition Theorems for Derivatives of Integer and Noninteger u Coulomb-Yukawa Type central and Noncentral Potentials and Their Application to Multicenter Integrals of Integer and Noninteger n Slater orbitals". J Molec Struct (Theochem), 757, 165-169, 2005.

[35] Guseinov, I.I., "One-Range Addition Theorems for Coulomb Interaction Potentials and its Derivatives". Chemical Physical Letters, 309:209-213, 2005.

[36] Hartree, D. R., 'The Wave Mechanichs of an Atom with a Non-Coulomb Central Field I. Theory and Methods. II. Some Results and Discussion. III. Term Values and Intensities in Optical Spectra', Proc. Cambridge Phil. Soc., 24:89, 111, 426., 1928.

[37] Condon, E. U. Shortley, G. H., Theory of Atomic Spectra, Cambridge Universty Pres, London 1970.

[38] Aygün, E., ve Zengin, M., Atom ve Molekül Fiziği. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Bilim Yayınları, Ankara, 1992.

[39] Slater, J. C, Atomic Shielding Constans. Phys. Rew., 36,57., 1930.

[40] London, F., Heitler. W., Wechselwirkung neutraler atome und homöoplaare Bindung nach der quahtenmechanik Z. Physik, 44, 455-472., 1927.

[41] Pauling, L., Wilson, E. B., Introduction to Quantum Mechanic, Mac-Graw Hill Press, New York., 1935.

[42] Hohenberg, P., Kohn W., Inhomogeneous Electron Gas, Physics Review, 136 (3B), 864., 1964.

[43] Stewart, J., Grabowski, S., Krygowski, T. M., Interrelation Between h-bond And pi-electron Delocalization, Chemistry Review 105, 3513., 2005.

[44] Jensen F., Introduction to Computational Chemistry, John Wiley&Sons, West Sussex, 429 p., 1999.

[45] Gill, P. M. W., DFT, HF and Self Consistend Field, Enc. Of Comp. Chemistry, John Wiley and Sons Inc., New York., 1998.

- [46] Löwdin, P. O., Quantum theory of cohesive properties of solids., Adv. Phys. 5,1., 1956.
- [47] Guseinov I.I., 'Analytical evaluation of two-centre Coulomb, Hybrid and one-electron integrals for Slater-type orbitals', J. Phys. B: Atom. Molce. Phys., 3: 1399-1411., 1970.
- [48] Leach, A. R., Molecular Modelling Principles and Applications, Prencite Hall, New York., 2001.
- [49] Boys S. F., The Integral Formulea for The Variotianol Solution of the Molecular Many-Electron Wave Equation in Terms of Gaussian Functions with Direct Electronic Corelation. Proc. R. Soc. A., 258, 402-418., 1960.
- [50] Shavitt I., Methods in Computational Physics. Quantum Mechanics, Editörler: Alder, B., Fernbach, S., Rotenberg, M., Academic Pres, New York, Vol. 2., 1963.
- [51] Filter ve Steinborn E. O., Extremely Compact Formulas for Molecular Two Center One-Electron Integrals and Coulomb Integrals over Slater Type Atomic Orbitals. Phys.Rev. A, 18: 1-11., 1978.
- [52] Hylleraas, E. A. Z Die erstre Arbeit von Hylleraas zum Helium ist Über den Grunzustand desHeliumsatoms, Z. F. Physik, Band 48,469-494. 1928.
- [53] Löwdin, P. O., Shull, H. Correlation Effects In The Helium Atom. Phys Rev 101, 1730., 1956.
- [54] Avery J. ve Avery J., Generalitezed Sturmians and Atomic Spectra. World Scientific, Singapore. 240 p., 2006.
- [55] Avery J. ve Avery J., Can Coulomb Sturmians Be Used as a Basis for N-Electron Molecular Calculations. J. Phys. Chem. A, 113:14565-14572., 2009.
- [56] Hylleraas, E. A. Z Hylleraas Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundstande, sowie des tiefsten Terms von Ortho-Helium, Zeitschrift für Physik, Band 54, S. 347-366 1929.

- [57] Trivedi H. P. ve Steinborn E. O., Numerical Properties of a New Translation Formula for Exponential-Type Functions and Its Application to One-Electron Multicenter Integrals. *Phys. Rev. A*, 25: 113-127., 1982.
- [58] Guseinov I. I , Mamedov, B. A.; Rzaeva, A. M., ‘Calculation of molecular integrals over Slater-type orbitals using recurrence relations for overlap integrals and basic one-center Coulomb integrals’ *J Mol Struct (Theochem)*. 544, 205., 2001.
- [59] Ertürk M., 2011, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- [60] Şahin E., 2012, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- [61] Guseinov I. I , Mamedov, B. A.; ‘Evaluation of multicenter one-electron integrals of noninteger screened Coulomb type potentials and their derivatives over noninteger Slater orbitals’ *J Chem Phys* 121, 1649-1654, 2004.
- [62] Guseinov I. I , Mamedov, B. A.; ‘Use of addition theorems in evaluation of multicenter nuclear-attractions and electron-repulsion integrals with integer and noninteger Slater-type orbitals’ *Theor. Chem Acc.* 108, 21, 2002.
- [63] Guseinov, I. I., Mamedov, B. A., ‘Calculation of One-Electron Multicenter Integrals of SlaterType Orbitals and Coulomb-Yukawa Like Correlated Interaction Potentials with Integer and Noninteger Indices Using Unsymmetrical One-Range Addition Theorems’, *Bull. Chem. Soc.Jpn.*, 83, 1047-1051, 2010.
- [64] Mamedov, B. A., Çopuroğlu, E., ‘Calculation of three-center nuclear attraction integral over Slater type orbitals in molecular coordinate system using Löwdin α -radial function and Guseinov’s two-center charge density expansion formulae’, *J. Math. Chem.* 47, 345, 2010.
- [65] Szabo A. Ve Oustlund N. S., *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (2th ed.). Dover Publications, NY. 466 p., 1996.
- [66] Fock V., Näherungsmethode zur Lösung des Quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeits. F. Physik.*, 61: 126-148., 1930.

- [67] Slater J. C., Note on Hartree's Method. Phys. Rev., 35: 210-211., 1930a.
- [68] Slater J. C., The Theory of Complex Spectra. Phys. Rev., 34(10): 1293-1322., 1929.
- [69] Fischer C. F., The Hartree-Fock Method for Atoms. A Numerical Approach. Wiley-Interscience, New York. 320 p., 1977.
- [70] Kobus J., Laaksonen L. ve Sundholm D., A Numerical Hartree-Fock Program for Diatomic Molecules. Comput. Phys. Commun., 98 (3): 346-358., 1996.
- [71] Hall G. G., The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency. VIII. A Method of Calculating Ionization Potentials. Proc. R. Soc. Lond. A, 205:541-552., 1951.
- [72] Ertürk M., Comparative study of Hyperbolic Cosine Functions with Generalized Exponential Functions and Slater Type Functions for the Ground States of Atoms XVth Quantum Systems in Chemistry and Physics., Pposter Bildiri, 31 Ağustos-5 Eylül, Cambridge, İngiltere., 2010.
- [73] Guseinov I. I., Seçkin Görgün N., "Accurate and fast evaluation of three-center nuclear attraction integrals of Coulomb-Yukawa like correlated interaction potentials and Slater type orbitals", Bull. Chem. Soc Jpn. 86, 31-36, 2013.
- [74] Guseinov, I. I., 'Unified treatment of complex and real rotation-angular functions for two-Center overlap integrals over arbitrary atomic orbitals', J. Math. Chem. 49, 1011-1013, 2011.
- [75] Guseinov, I. I., 'On the evaluation of multielectron molecular integrals over Slater-type orbitals using binomial coefficients', J Mol Struct (Theochem). 336, 17-20, 1995.
- [76] Guseinov, I. I., Mamedov, B. A., 'On the calculation of arbitrary multielectron molecular integrals over Slater-type orbitals using recurrence relations for overlap integrals. III. Auxiliary functions $Q_{nn'}^q$ and $G_{-nn'}^q$ ', Int. J. Quantum Chem., 86, 440, 2002
- [77] Mamedov, B. A., Çopuroğlu, E., 'Calculation of two-center nuclear attraction integral over Slater type orbitals in molecular coordinate system using Löwdin α -radial function and Guseinov's two-center charge density expansion formulae', MATCH Comput Chem 61,553-560, 2009.

- [78] Seçkin Görgün N., "On the fast evaluation of three-center nuclear attraction integrals using one-range addition theorems for Slater functions", Phys. Scr. 87, 065301, 2013.
- [79] Guseinov, I. I., Mamedov, B. A., 'Computation of multicenter nuclear-attraction integrals of Integer and noninteger n Slater orbitals using auxiliary functions' J. Theor. and Comput. Chem., 1, 17-24, 2002.
- [80] Gradshteyn I. S., Ryzhik I.M., 1980, Tables of integrals, sums, series and products, 4th edn. Academic, New York.
- [81] E. J. Weniger, E. O. Steinborn, 'Numerical properties of the convolution theorems of B functions' Phys. Rev. A., 28, 2026-2041 (1983).
- [82] M. P. Barnett, 'Digital erosion in the evaluation of molecular integrals' Theor Chem Acc, 107, 241-245 (2002).
- [83] A. Bouferguene, H.W. Jones, 'Convergence analysis of the addition theorem of Slater orbitals and its application to three-center nuclear attraction integrals', J. Chem. Phys., 109, 5718-5729 (1998).
- [84] Guseinov, I. I., Mamedov, B. A., 'Algorithm for the storage of Clebsh-Gordon and Gaunt coefficients with some selection rule and its application to multicenter integrals' J Mol. Struct. (Theochem) 715, 177-181, 2005
- [85] Andıç Z. 2010, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

EK 1 Tek merkezli duruma ait yük yoğunluğu

Tek merkezli duruma ait yük yoğunluğu için yapı şöyledir:

$$\chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_1) \chi_{p_1'}(\zeta_1', \vec{r}_1) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_{\nu=|l_1-l_1'|}^{l_1+l_1'} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{p_1 p_1' q}(\zeta_1, \zeta_1', z) \chi_q^*(z, \vec{r}_1). \quad (\text{Ek.1.1})$$

Burada $p \equiv nlm$, $p' \equiv n'l'm'$, $q = \mu\nu\sigma$, $\mu = n_1 + n_1' - 1$, $z = \zeta_1 + \zeta_1'$ olmak üzere $W_{p_1 p_1' q}(\zeta_1, \zeta_1', z)$ açılım katsayısı

$$W_{q; pp'}(z; \zeta, \zeta') = \frac{z^{3/2}}{2^{\mu+1/2}} \sqrt{\frac{(2\mu)!}{(2n)!(2n')!}} \sqrt{2\nu+1} C^{\nu|\sigma|}(lm, l'm') A_{mm'}^M (1+t)^{n+\frac{1}{2}} (1-t)^{n'+\frac{1}{2}} \delta_{\mu, n+n'-1} \quad (\text{Ek.1.2})$$

olarak tanımlıdır. (2)'deki $C^{\nu|\sigma|}(lm, l'm')$ iki küresel fonksiyonun çarpımının lineerleştirilmesinde ortaya çıkan genelleştirilmiş Gaunt katsayısıdır:

$$C^{L|M|}(lm, l'm') = \begin{cases} C^L(lm, l'm') & |M| = |m - m'| \text{ için} \\ C^L(lm, l'-m') & |M| = |m + m'| \text{ için} \end{cases} \quad (\text{Ek.1.3})$$

$$\begin{aligned}
C^L(lm, l'm') &= \delta_{M, m-m'} (-1)^{g-(l'-m')+(|m|+|m'|+|M|)/2} \frac{F_{g-l}(2g-l-l')F_L(g)}{(2g+1)F_{2L}(2g)} \\
&\times \left[\frac{(2l+1)(2l'+1)F_{l+m}(l+l'+M)F_{l+l'+M}(2L+l+l'+M)}{F_{l-m}(l+l'-M)F_{l+l'-M}(l+l'+2L+M)F_{L-M}(2L)F_{L+M}(2L+2M)} \right]^{1/2} \\
&\times \sum_t (-1)^t \frac{F_t(l+m+t)F_{l-m-t}(l+l'-L)F_{l+l'-L}(l+l'+M)F_{L-M-t}(l'-m'+L-M-t)}{F_{l+m}(l+l'+M)},
\end{aligned}
\tag{Ek.1.4}$$

burada $g = (l+l'+L)/2$ olarak ifade edilir, toplam ifadesindeki t değişkeni ise $\max(0, L-m-l') \leq t \leq \min(l-|m|, L-M, L-m+l')$ sınırları arasında değer alır. $F_k(n)$ (3.2.1.7a ve b) ile tanımlanan binomial katsayılarıdır

ve $A_{mm'}^M$ katsayısı

$$A_{mm'}^M = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(2 - |\eta_{mm'}^{m-m'}| \right)^{1/2} \delta_{M, \varepsilon|m-m'|} + \frac{1}{\sqrt{2}} \eta_{mm'}^{m+m'} \delta_{M, \varepsilon|m+m'|} & \text{reel STOs için} \\ \delta_{M, m-m'} & \text{kompleks STOs için} \end{cases}
\tag{Ek.1.5}$$

yapısına sahiptir. $C^{v|\sigma|}(lm, l'm')$ Gaunt katsayısı ve $A_{mm'}^M$ katsayısı hakkında daha ayrıntılı bilgi kısım: EK 2’de verilmiştir.

EK 2 $C^{|\nu||\sigma|}(lm, l'm')$ Gaunt katsayısı ve $A_{mm'}^M$ katsayısı

İki küresel harmonik fonksiyonun çarpımı için Gaunt açılımından faydalanılır [59]. Gaunt açılımı kompleks küresel harmonikler ve reel küresel harmonikler için ayrı ayrı yazılabilir.

Kompleks küresel harmonikler için açılım aşağıdaki gibi gösterilir:

$$Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L g^{LM}(lm, l'm') Y_{LM}^*(\theta, \varphi) \quad (\text{Ek.2.1})$$

Burada $g^{LM}(lm, l'm')$ ile gösterilen açılım katsayısı

$$g^{LM}(lm, l'm') = \oint Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) Y_{LM}(\theta, \varphi) d\Omega \quad (\text{Ek.2.2})$$

integrali ile belirlenir. $d\Omega = \sin \theta d\varphi d\theta$ olduğundan

$$\int_0^{2\pi} e^{i(-m+m'+M)} d\varphi = 2\pi \delta_{M, m-m'} \quad (\text{Ek.2.3})$$

integrali yardımı ile $g^{LM}(lm, l'm')$ katsayısı

$$g^{LM}(lm, l'm') = \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} C^L(lm, l'm') \delta_{M, m-m'} \quad (\text{Ek.2.4})$$

denklemindeki gibi $C^L(lm, l'm')$ ile gösterilen Gaunt katsayıları cinsinden elde edilir. Gaunt katsayılarının ifadesi ise aşağıdaki gibidir.

$$C^L(lm, l'm') = \sqrt{\frac{2}{2L+1}} \int_{-1}^1 P_{|l|}(x) P_{|l'|}(x) P_{L|m-m'|}(x) dx. \quad (\text{Ek.2.5})$$

$C^L(lm, l'm')$ katsayılarının faktöriyellerle analitik ifadeleri

$$\begin{aligned} C^L(lm, l'm') &= \delta_{M, m-m'} \frac{(-1)^{g-(l'-m')+\frac{1}{2}(|m|+|m'|+|m-m'|)}}{(g-l)!(g-l')!(g-L)!(2g+1)!} (2g-2L)!g! \\ &\times \left\{ \frac{(2l+1)(2l'+1)(l-m)!(l'+m')![L-(m-m')]![L+(m-m')]!}{(l+m')!(l'-m')!} \right\}^{1/2} \\ &\times \sum_t \frac{(-1)^t (l+m+t)![(l'-m')+L-(m-m')-t]!}{(l-m-t)![(l'+m')-L+(m-m')+t]![L-(m-m')-t]!t!} \end{aligned} \quad (\text{Ek.2.6})$$

şeklindedir. Burada $g = (l + l' + L)/2$ olarak tanımlanmıştır ve t ile gösterilen toplamın indisi için $\max(0, L - m - l') \leq t \leq \min(l - |m|, L - M, L - m + l')$ şeklinde alt ve üst sınırlar tanımlanır. Literatürde [37] kompleks küresel harmonikler için Gaunt katsayıları Condon-Shortley fazında, yani $Y_{lm}^* = (-1)^m Y_{l-m}$, tanımlanmıştır. Bu tez çalışmasında ise Guseinov [47] tarafından önerilen faz, $Y_{lm}^* = Y_{l-m}$, kullanılmıştır. m , m' ve $m-m'$ değerlerinin pozitif tek sayıları durumlarına göre $(-1)^m$ faz farkından dolayı literatürle karşılaştırmada işaret farkı ortaya çıkacaktır. (Ek.2.6) ifadesi faktöriyeller içermektedir. Fakat uygulamada faktöriyellerle çalışmak hesaplama açısından avantajlı olmamaktadır. Binomial katsayılarla çalışmak daha kullanışlı olduğu için Gaunt katsayısı, Guseinov [75] tarafından aşağıdaki şekilde binomial katsayıları ile verilmiştir:

$$\begin{aligned}
C^L(lm, l'm') = & \delta_{M, m-m'} \frac{(-1)^{g-(l'-m')+\frac{1}{2}(|m|+|m'|+|m-m'|)}}{(2g+1)F_{2L}(2g)} F_{g-l}(2g-l-l')F_L(g) \\
& \times \left\{ \frac{(2l+1)(2l'+1)F_{l+m}(l+l'+M)F_{l+l'+M}(2L+l+l'+M)}{F_{l-m}(l+l'-M)F_{l+l'-M}(l+l'+2L+M)F_{L-M}(2L)F_{L+M}(2L+2M)} \right\}^{1/2} \\
& \times \sum_t \frac{(-1)^t F_t(l+m+t)F_{l-m-t}(l+l'-L)F_{l+l'-L}(l+l'+M)F_{L-M-t}(l'-m'+L-M-t)}{F_{l+m}(l+l'+M)}.
\end{aligned}$$

(Ek.2.7)

Burada g katsayısı ve t 'nin toplamdaki sınırları (Ek.2.6) eşitliğindeki gibidir. Binomial katsayısı ise

$$F_k(n) = \begin{cases} \frac{n!}{k!(n-k)!} & 0 \leq k \leq n \text{ için} \\ 0 & k < 0 \text{ ve } k > n \text{ için} \end{cases}$$

(Ek.2.8)

ile ifade edilir. Yapılan düzenleme [84] ile yalnızca sıfırdan farklı Gaunt katsayılarının hesaplanması için kuantum sayılarının üzerine kısıtlamalar getirilmiştir:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad 0 \leq m \leq l, \quad 0 \leq l' \leq l, \quad -l' \leq m' \leq l'.$$

(Ek.2.9)

Bu kuantum sayılarındaki kısıtlamalara ek olarak açışal momentumun vektör toplam kuralından aşağıdaki şartlar dikkate alınmalıdır:

$$|l - l'| \leq L \leq l + l' \quad l + l' + L = \text{tam ve çift sayı olmalıdır} \quad , \quad |m - m'| \leq L . \quad (\text{Ek.2.10})$$

Hesaplamalarda Gaunt katsayısının simetri özelliklerini dikkate almak hesaplama zamanı ve bilgisayar hafıza kapasitesi için oldukça önemlidir. Bu simetri özellikleri aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$C^L(lm, l'm') = C^L(l'm', lm) \quad (\text{Ek.2.11})$$

$$C^L(lm, l'm') = C^L(l - m, l' - m'). \quad (\text{Ek.2.12})$$

Yukarıdaki kısıtlamalar ve simetri özellikleri dikkate alındığında programlama aşamasında hesaplama için aşağıdaki gibi bağıntılar çıkarılmıştır:

$$C^L(lm, l'm') = \begin{cases} l \geq l', m \geq 0, m' \geq 0 \text{ ise } & C^L(lm, l'm') \\ l \geq l', m \geq 0, m' < 0 \text{ ise } & \sqrt{\frac{2l+1}{2L+1}} C^l(Lm - m', l' - m') \\ l \geq l', m < 0, m' \geq 0 \text{ ise } & C^L(l'm', lm) \\ l \geq l', m < 0, m' < 0 \text{ ise } & C^L(l - m, l' - m') \\ l < l', m \geq 0, m' \geq 0 \text{ ise } & C^L(l'm', lm) \\ l < l', m \geq 0, m' < 0 \text{ ise } & \sqrt{\frac{2l+1}{2L+1}} C^l(Lm - m', l' - m') \\ l < l', m < 0, m' \geq 0 \text{ ise } & C^L(l'm', lm) \\ l < l', m < 0, m' < 0 \text{ ise } & C^L(l - m, l' - m'). \end{cases} \quad (\text{Ek.2.13})$$

Bu formüller Gaunt katsayısının simetri ve kısıtlamalar içeren sıfırdan farklı değerleri için elde edilmiştir. Dolayısıyla Gaunt katsayılarının tüm indislerine göre ve aynı değerlerinin tekrar ederek hesaplanmasına gerek kalmadan, indislerin yer değiştirmesiyle hesaplama açısından kullanışlı formüllerdir. Hafızada sadece sıfırdan farklı ve bir defa hesaplanmış değer (tekrar hesaplanmadan) kaydedilmektedir.

Reel küresel harmonikler için açılım ise aşağıdaki gibi gösterilir $S_{lm}^*(\theta, \varphi) = S_{lm}(\theta, \varphi)$:

$$S_{lm}^*(\theta, \varphi) S_{l'm'}(\theta, \varphi) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L d^{LM}(lm, l'm') S_{LM}^*(\theta, \varphi). \quad (\text{Ek.2.14})$$

Burada

$$d^{LM}(lm, l'm') = \oint S_{lm}^*(\theta, \varphi) S_{l'm'}(\theta, \varphi) S_{LM}(\theta, \varphi) d\Omega \quad (\text{Ek.2.15})$$

integrali ile belirlenir. $d^{LM}(lm, l'm')$ katsayısı aşağıdaki şekilde bulunabilir:

$$d^{LM}(lm, l'm') = \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} C^{L|M|}(lm, l'm') \frac{\sqrt{2}}{\pi} \int_0^{2\pi} \left\{ \begin{matrix} \cos|m|\varphi \\ \sin|m|\varphi \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \cos|m'|\varphi \\ \sin|m'|\varphi \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \cos|M|\varphi \\ \sin|M|\varphi \end{matrix} \right\} d\varphi \quad (\text{Ek.2.16})$$

Burada $C^{L|M|}(lm, l'm')$ ile gösterilen genelleştirilmiş Gaunt katsayılarının ifadesi ise aşağıdaki gibidir:

$$C^{L|M|}(lm, l'm') = \sqrt{\frac{2}{2L+1}} \int_{-1}^1 P_{l|m|}(x) P_{l'|m'}(x) P_{L|M|}(x) dx. \quad (\text{Ek.2.17})$$

Aşağıdaki bağıntılar yardımıyla hem kompleks hem de reel küresel harmonikler için ifade birleşik olarak yazılmıştır:

$p, q \neq 0$ ise

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \cos p\varphi \cos q\varphi d\varphi = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \sin p\varphi \sin q\varphi d\varphi = \delta_{pq} \quad (\text{Ek.2.18})$$

p ve q keyfî değerler aldığı durumlarda ise

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \cos p\varphi \sin q\varphi d\varphi = 0. \quad (\text{Ek.2.19})$$

Bu formüller aracılığı ile 3 indisli $A_{mm'}^M$ katsayısı önerilmiştir. Bu katsayı aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$A_{mm'}^M = \frac{1}{\sqrt{2}} (2 - |\eta_{mm'}^{m-m'}|)^{1/2} \delta_{M, \varepsilon|m-m'|} + \frac{1}{\sqrt{2}} \eta_{mm'}^{m+m'} \delta_{M, \varepsilon|m+m'|}. \quad (\text{Ek.2.20})$$

$A_{mm'}^M$ katsayısının belirlenmesi için aşağıdaki özellikler dikkate alınmalıdır:

$$\varepsilon \equiv \begin{cases} \pm 1 & m \times m' \text{ çarpımı pozitif ise +, negatif ise - işaretli dır.} \\ +1 & m \times m' \text{ çarpımı sıfır ise} \end{cases} \quad (\text{Ek.2.21a})$$

$$\eta_{mm'}^{m \pm m'} \equiv \begin{cases} 0 & \text{Eger, } m, m' \text{ veya } m \pm m' \text{ indislerin den biri sıfır ise} \\ \pm 1 & \text{Eger, } m, m' \text{ ve } m \pm m' \text{ indisleri sıfırdan farklı ise} \end{cases} \quad (\text{Ek.2.21b})$$

ve $\eta_{mm'}^{m \pm m'}$ sembolünün sıfırdan farklı olan işareti m , m' ve $m \pm m'$ indislerinin çarpımının işaretini alır. Örneğin $l = 2$, $m = 1$, $l' = 2$, $m' = -1$ durumunda

$$\varepsilon_{mm'} = \varepsilon_{1-1} = -1, \eta_{mm'}^{m-m'} = \eta_{1-1}^2 = -1, \eta_{mm'}^{m+m'} = \eta_{1-1}^0 = 0 \quad (\text{Ek.2.22})$$

$$\begin{aligned} A_{mm'}^M = A_{1-1}^M &= \frac{1}{\sqrt{2}} (2 - |\eta_{1-1}^{2'}|)^{1/2} \delta_{M,-2} + \frac{1}{\sqrt{2}} \eta_{1-1}^0 \delta_{M,-1 \times (0)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{M,-2} \end{aligned} \quad (\text{Ek.2.23})$$

olarak belirlenir. Burada $|M| = |m - m'|$ olmaktadır. $C^{L|M|}(lm, l'm')$ katsayısı ise

$$C^{L|M|}(lm, l'm') = C^L(21, 2-1) = \begin{cases} 0 & L = 0 \\ \frac{\sqrt{6}}{7} & L = 2 \\ \frac{\sqrt{40}}{21} & L = 4 \end{cases} \quad (\text{Ek.2.24})$$

L ile ilgili 0, 2 ve 4 değerleri toplamın çift olarak artmasından, yani (Ek.1.10) şartından kaynaklanmaktadır. Tüm şartlar ve $A_{mm'}^M$ katsayısının özellikleri dikkate alındığında kompleks ve reel harmonikler için formüller birleştirilerek aşağıdaki gibi tek bir formül önerilmiştir [47]:

$$S_{lm}^*(\theta, \varphi) S_{l'm'}(\theta, \varphi) = \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{M=-L}^L \left(\frac{2L+1}{4\pi} \right) C^{L|M|}(lm, l'm') A_{mm'}^M S_{LM}^*(\theta, \varphi). \quad (\text{Ek.2.25})$$

Burada L üzerinden olan toplamdaki $(\cdot)$ işareti toplamın çift olarak yapılacağını belirtmektedir. $A_{mm'}^M$ katsayısı aşağıdaki gibi hem kompleks hem de reel küresel harmonikler için geçerli olan katsayıdır:

$$A_{mm'}^M = \begin{cases} \delta_{M, m-m'} & \text{kompleks küresel fonksiyon} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (2 - |\eta_{mm'}^{m-m'}|)^{1/2} \delta_{M, \varepsilon|m-m'|} + \frac{1}{\sqrt{2}} \eta_{mm'}^{m+m'} \delta_{M, \varepsilon|m+m'|} & \text{reel küresel fonksiyon.} \end{cases} \quad (\text{Ek.2.26})$$

$C^{L|M|}(lm, l'm')$ ile gösterilen genelleştirilmiş Gaunt katsayılarının ifadesi literatürdeki (Ek.2.6) veya (Ek.2.7) ile verilen Gaunt katsayıları cinsinden yazılabilir:

$$C^{L|M|}(lm, l'm') = \begin{cases} C^L(lm, l'm') & |M| = |m - m'| \text{ ise} \\ C^L(lm, l' - m') & |M| = |m + m'| \text{ ise} \end{cases}. \quad (\text{Ek.2.27})$$

EK.3 STO'ler Üzerinden Örtme İntegralleri

Çok merkezli integrallere dahil olan Slater tipi orbital bazındaki lineer olmayan örtmenin integral ifadesi aşağıdaki gibidir [85]:

$$S_{nlm,n'l'm'}(p,t;\theta,\varphi)=\int \chi_{nlm}^*(\zeta,\vec{r}_a)\chi_{n'l'm'}(\zeta',\vec{r}_b)dV. \quad (\text{Ek.3.1})$$

Burada $p=\frac{R}{2}(\zeta+\zeta')$, $t=\frac{\zeta-\zeta'}{\zeta+\zeta'}$, $\vec{R}\equiv\vec{R}_{ab}=\vec{r}_a-\vec{r}_b$, $\chi_{nlm}^*(\zeta,\vec{r}_a)$ ve $\chi_{n'l'm'}(\zeta',\vec{r}_b)$ a ve b çekirdeklerine ait normal STO baz fonksiyonlarıdır.

$$\chi_{nlm}(\zeta,\vec{r})=(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}[(2n)!]^{-\frac{1}{2}}r^{n-1}e^{-\zeta r}S_{lm}(\theta,\varphi). \quad (\text{Ek.3.2})$$

(Ek.3.1)'de $\theta=0$ ve $\varphi=0$ alınırsa $S_{nl\lambda,n'l'\lambda}(\zeta,\zeta';R)$ lineer örtme ifadesi elde edilir.

$$S_{nl\lambda,n'l'\lambda}(p,t;0,0)=S_{nl\lambda,n'l'\lambda}(p,t)=\int \chi_{nl\lambda}^*(\zeta,\vec{r}_a)\chi_{n'l'\lambda}(\zeta',\vec{r}_b)dV \quad (\text{Ek.3.3})$$

Burada $\lambda=|m|=|m'|$ olmaktadır. (Ek.2.3) denkleminin eliptik koordinat sisteminden ve yardımcı fonksiyonlardan faydalanılarak analitik ifadesi aşağıdaki gibi elde edilmektedir:

$$\begin{aligned}
S_{nl\lambda,n'l'\lambda}(p,t) &= N_{nn'}(p,t) \sum_{\alpha=-\lambda}^l {}^{(2)}\sum_{\beta=\lambda}^{l'} {}^{(2)}g_{\alpha\beta}^q(l\lambda,l'\lambda) \sum_{q=0}^{\alpha+\beta} F_q(\alpha+\lambda,\beta-\lambda) \times \\
&\times \sum_{m=0}^{n+n'-\alpha-\beta} F_m(n-\alpha,n'-\beta) A_{n+n'-\alpha-\beta-m-q}(p) B_{m+q}(pt) \quad .
\end{aligned}
\tag{Ek.3.4}$$

(Ek.3.4) denklemindeki $A_n(p)$ ve $B_n(pt)$ yardımcı fonksiyonlardır [84].

$$A_n(p) = \int_1^\infty \zeta^n e^{-p\zeta} d\zeta = \frac{n!e^{-p}}{p^{n+1}} \sum_{s=0}^n \frac{p^s}{s!}
\tag{Ek.3.5}$$

$$B_n(pt) = \int_1^{-1} \eta^n e^{-pt\eta} d\eta = \begin{cases} \frac{1+(-1)^n}{n+1} & t=0 \\ (-1)^{n+1} A_n(-pt) - A_n(pt) & t>0 \end{cases}
\tag{Ek.3.6}$$

$$N_{nn'}(p,t) = \frac{(p(1+t))^{\frac{n+1}{2}} (p(1-t))^{\frac{n'+1}{2}}}{\sqrt{(2n)!(2n')!}}
\tag{Ek.3.7}$$

$$F_k(n,s) = \sum_{\sigma=0}^s (-1)^\sigma F_{k-\sigma}(n) F_\sigma(s)
\tag{Ek.3.8}$$

$g_{\alpha\beta}^q(l\lambda, l'\lambda)$ katsayısı ise eliptik koordinatlarda normalleştirilmiş iki Legendre polinomunun çarpımını ifade eden açılım katsayısıdır.

$$g_{\alpha\beta}^q(l\lambda, l'\lambda) = \left(\sum_{i=0}^{\lambda} (-1)^i F_i(\lambda) D_{\alpha+2\lambda-2i}^{l\lambda} \right) D_{\beta}^{l'\lambda} \quad (\text{Ek.3.9})$$

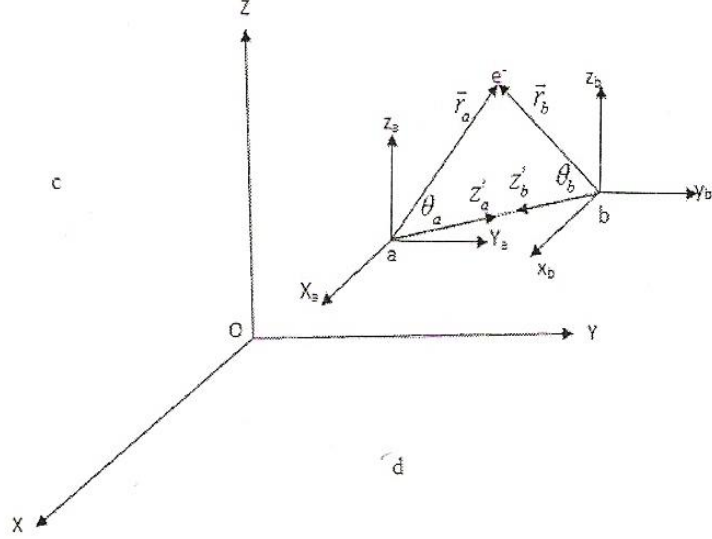
$$D_{\beta}^{l\lambda} = \frac{(-1)^{\frac{l-\beta}{2}}}{2^l} \left(\sqrt{\frac{(2l+1)F_l(l+\lambda)}{2F_{\lambda}(l)}} \right) F_{\frac{l-\beta}{2}}(l) F_{\beta-\lambda}(l+\beta) \quad (\text{Ek.3.10})$$

(Ek.3.1) denklemindeki lineer olmayan örtme ile lineer örtme arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$S_{nlm,n'l'm'}(p,t;\vec{R}) = \sum_{\lambda=0}^{\min(l,l')} T_{lm,l'm'}^{*\lambda}(\theta,\varphi) S_{nl\lambda,n'l'\lambda}(p,t;R). \quad (\text{Ek.3.11})$$

Şekil 9 da molekülü oluşturan $abcd$ çekirdekleri $OXYZ$ moleküler koordinat sistemindedirler. $x_a y_a z_a$ ve $x_b y_b z_b$ koordinat sisteminde a ve b çekirdek sistemlerini (sol ve sağ koordinat sistemler) göstermektedir. Bu koordinat sistemlerinin eksenleri moleküler koordinat eksene paralel sistemdir. Böyle sistemlere lineer olmayan koordinat sistemleri denir. Matematiksel açıdan a ve b çekirdek sistemleri birbirlerine

paralel olan sağ ve sol sistemlerdir. Fizik açısından ise a ve b çekirdeklerinin z eksenlerinin (z_a ve z_b) birbiri ardına olması gerekir.



Şekil 9 . Molekölü oluşturan a , b , c ve d çekirdekleri

Lineer olmayan koordinat sistemlerini hesaplamak için eliptik koordinatlar sisteminden faydalanılır. Bu yüzden a ve b çekirdekleri etrafındaki elektronun hareketi Şekil 5’de eliptik koordinatlar ile gösterilmiştir. Lineer olmayan örtmenin $T_{lm,l'm'}^{*\lambda}(\theta, \varphi)$ katsayısı yardımıyla döndürülmesi gerekir. Kompleks fonksiyonlar için dönme katsayısı aşağıdaki gibidir:

$$T_{lm,l'm'}^{*\lambda}(\theta, \varphi) = \frac{2}{1 + \delta_{\lambda 0}} \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} {}^{(2)}C_{m,-m',m-m'}^{ll'L} C_{\lambda,-\lambda,0}^{ll'L} \left(\frac{4\pi}{2L+1} \right)^{1/2} Y_{L,m-m'}(\theta, \varphi), \quad (\text{Ek.3.12})$$

Gerçek fonksiyonlar için dönme katsayısının ifadesi

$$\begin{aligned}
T_{lm,l'm'}^\lambda(\theta, \varphi) = & \frac{2(-1)^{\gamma+\gamma'}}{(1+\delta_{\lambda 0})(1+\delta_{m0})(1+\delta_{m'0})]^{1/2}} \sum_{i=-1}^1 {}^{(2)} \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} {}^{(2)} (\varepsilon_{m0})^{\delta_{l,\varepsilon_{mm'}}} \times \\
& \times C_{i\gamma,\gamma',i\gamma+\gamma'}^{ll'L} C_{\lambda,-\lambda,0}^{l'l'L} \left[\frac{2\pi(1+\delta_{M_i 0})}{2L+1} \right]^{1/2} S_{LM_i}(\theta, \varphi).
\end{aligned} \tag{Ek.3.13}$$

Burada $\gamma = |m|$, $\gamma' = |m'|$, $M_i = \varepsilon_{mm'} |i\gamma + \gamma'|$ ve $\varepsilon_{mm'} = \pm 1$ biçimindedir. Eğer $m \times m' \geq 0$ ise $\varepsilon_{mm'} = -1$ olmaktadır. m ve m' değerleri sıfıra eşit ise pozitif sayı kabul edilecektir.

$\sum {}^{(2)}$ toplamın ikişer ikişer arttığını göstermektedir. (Ek.3.12) ve (Ek.3.13) denklemlerindeki $C^{ll'L}$ katsayıları Clebsch-Gordan katsayılarıdır [84].

$T_{lm,l'm'}^\lambda(\theta, \varphi)$ katsayısının özellikleri aşağıdaki gibidir.

$$T_{lm,l'm'}^\lambda(\theta, \varphi) = \delta_{mm'} \delta_{\lambda|m'|} \begin{cases} 1 & \theta = 0, \varphi = 0 \quad \text{için} \\ (-1)^{l+l'} & \theta = \pi, \varphi = 0 \quad \text{için} \end{cases}, \tag{Ek.3.14}$$

$$\sum_{m=-l}^l T_{lm,l'm'}^\lambda(\theta, \varphi) = \frac{2}{1+\delta_{\lambda 0}}, \tag{Ek.3.15}$$

$$\sum_{\lambda=0}^l T_{lm,l'm'}^\lambda(\theta, \varphi) = \delta_{mm'}, \tag{Ek.3.16}$$

$$\sum_{m=-l}^l \sum_{m'=-l'}^{l'} T_{lm,l'm'}^{*\lambda}(\theta, \varphi) T_{lm,l'm'}^{\lambda'}(\theta, \varphi) = \frac{2}{1 + \delta_{\lambda 0}} \delta_{\lambda \lambda'}. \quad (\text{Ek.3.17})$$

$T_{lm,l'm'}^{\lambda}(\theta, \varphi)$ dönme katsayısının matrisleri Hermityendir.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında İstanbul'un Kadıköy semtinde doğdu. İlk ve orta öğrenimi Kırklareli'de

tamamladı. 2007 yılında Trakya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne girdi.

Aynı bölümden 2011 yılında mezun olup aynı yıl Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Aynı yıl Trakya Üniversitesi Eğitim

Fakültesinden Formasyon alıp Fizik öğretmenliği görevine başladı ve halen görevine devam etmektedir.