

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZİ

**BAZI ATOM VE MOLEKÜL SİSTEMLERİ İLE
ELEKTRİK YÜKÜ ARASINDAKİ ETKİLEŞME
POTANSİYEL ENERJİSİNİN İNCELENMESİ**

Zekayi ANDIÇ

Fizik Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 21/06/2010

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. İsrail HÜSEYİN

ÇANAKKALE

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ZEKAYİ ANDIÇ tarafından **PROF. DR. İSRAFİL HÜSEYİN** yönetiminde hazırlanan “BAZI ATOM VE MOLEKÜL SİSTEMLERİ İLE ELEKTRİK YÜKÜ ARASINDAKİ ETKİLEŞME POTANSİYEL ENERJİNİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsrail HÜSEYİN

Danışman

Prof. Dr.Selahattin YILMAZ

Yrd. Doç. Dr. Ayşe KÜÇÜKARSLAN

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Nurşen SEÇKİN GÖRGÜN

Yrd. Doç. Dr. Nimet ZAIM

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Sıra No:.....

Tez Savunma Tarihi:21/06/2010

Prof. Dr. İsmail TARHAN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim

Zekayi ANDIÇ

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmamda, bilgisini esirgemeyen ve çalıőmalarımda beni s¼rekli destekleyen Prof. Dr. İsrafil H¼SEYİN (Guseinov)'e, programlama konusundaki önerileriyle ve yaptığı hesaplamalarla bizi destekleyen Prof. Dr. Bahtiyar MAMEDOV'a, doktora tez çalışma s¼resi boyunca soru ve katkılarıyla bilgi ve deneyimlerini benimle paylaőan değerli hocalarım Yrd. Doç.Dr. Nurşen SEÇKİN GÖRG¼N ve Yrd. Doç. Nimet ZAIM'e teőekk¼r ederim.

Doktora çalıőmamda beni yalnız bırakmayarak maddi ve manevi desteklerimi esirgemeyen sevgili eőim Hatice ÜNSAL ANDIÇ'a ve kızım Ayőenur ANDIÇ'a teőekk¼r ederim.

Zekayi ANDIÇ

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

n	Baş kuantum sayısı
l	Yörüngesel kuantum sayısı
m	Manyetik kuantum sayısı
ζ	Perdelenme sabiti
Z	Çekirdeğin yükü
C_{qi}	Kombinasyon kat sayısı
S	Örtme integrali
HF	Hartree-Fock
HFR	Hartree-Fock-Roothaan
STO	Slater Tipli Fonksiyonlar
GTO	Gauss Tipli Fonksiyonlar
Hy	Hylleraas
LCAO	Atom Yörüngelerinin Çizgisel Birleşimi
AO	Atom orbitali
MO	Moleküler orbital
f_i	i. kabuğun elektronlarca kesirsel dolma oranı
$S_{lm}(\theta, \varphi)$	Küresel harmonik
u_i	Moleküler orbital
$V_{nn'}$	Çekirdek-çekirdek etkileşimi
$V_{ne'}$	Çekirdek-elektron etkileşimi
$V_{ee'}$	Elektron-elektron etkileşimi

ÖZET

BAZI ATOM VE MOLEKÜL SİSTEMLERİ İLE ELEKTRİK YÜKÜ ARASINDAKİ ETKİLEŞME POTANSİYEL ENERJİNİNİN İNCELENMESİ

Zekayi ANDIÇ

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. İsrail HÜSEYİN

21.06.2010, 62

Atom ve molekül sistemlerinin elektrik yükü ile etkileşim potansiyel enerjisinin hassas bir şekilde hesaplanması kullanılan baz fonksiyonuna bağlıdır. Atomun-molekül sistemlerinin özelliklerini hassas bir şekilde temsil eden STO baz fonksiyonu kullanılarak bazı atom-molekül sistemleriyle elektrik yükünün etkileşimi incelenmiştir. Kapalı kabuklu ve açık kabuklu atom ve moleküller için hesaplamalar yapılmıştır. Atom-elektrik yükü, molekül-elektrik yükü, iki atom-elektrik yükü, atom-molekül-elektrik yükü ve iki molekül-elektrik yükü arasındaki etkileşimler incelenmiştir. Bu incelemeler yapılırken ortaya çıkan çok merkezli integrallerin çözümü için tam ortanormal baz fonksiyonlarından faydalanılmıştır. STO'lar tam ortanormal baz fonksiyonları üzerine seri açılımı yapılarak çok merkezli problemler tek merkeze indirilmiştir. Bu tezde, bazı atom ve molekül sistemleri ile (Ar, Al, N₂, H₂O, BH₃ ve CH₂) elektrik yükü arasındaki etkileşme potansiyel enerjisi incelenmiştir.

Anahtar sözcükler: Tam ortanormal baz fonksiyonları, Slater tipli orbital

ABSTRACT

INVESTIGATION OF POTENTIAL INTERACTION ENERGY BETWEEN ELECTRIC CHARGE AND SOME ATOMIC-MOLECULAR SYSTEMS

Zekayi ANDIÇ

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chair for Physics Thesis of Doctor of Philosophy

Advisor: Prof. Dr. İsrail HÜSEYİN

21.06.2009, 62

Sensitive calculation of electric charge of atoms and molecule systems with potential energy of interaction depends on the base function used. Interaction between some atom-molecule systems and electric charge is analyzed by using STO base function that represents the properties of atom-molecule systems. Calculations were done for both closed and open shell atoms and molecules. Interactions between atomic-electric charge, molecular-electric charge, electric charge of two atoms, atom-molecule-electric charge and electric charge of two molecules are analyzed. Orthonormal base functions were used while solving multi-center integral functions that emerged during this analyze. Multi-centered problems reduced to single centered problems by serial expansion of STO's on complete orthonormal base functions. In this thesis, potential interaction energy between electric charge and some atom and molecule systems (Ar, Al, N₂, H₂O, BH₃ ve CH₂) were analyzed.

Keywords : Complete orthonormal functions, Slater type orbital

İÇERİK

	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET	vi
ABSTRACT.....	vii
BÖLÜM 1- GİRİŞ.....	1
1.1. Atom ve Molekül Sistemlerinin Teorisi.....	1
1.1.1 Hartree-Fock-Roothaan Yöntemi.....	3
1.1.2 Perdelenmiş Alan Yaklaşımı.....	4
1.1.3 HFR Denklemlerinde Kullanılan Baz Setleri.....	7
BÖLÜM 2- ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	8
2.1.Atom ve Molekül Sistemlerinin Elektrik Yüküyle Etkileşimi.	8
BÖLÜM 3-MATERYAL VE YÖNTEM	10
3.1. Çok Merkezli İntegraller.....	10
3.1.1. Atom İntegralleri.....	10
3.1.2. Çok Merkezli Moleküler İntegraller.....	14
3.1.3. Tam Ortanormal Baz Fonksiyonu.....	15
3.1.4. Farklı Merkezleri Tek Merkeze Taşıma.....	16
3.1.5. Çok Merkezli İntegral Çeşitleri.....	18
3.1.6. İki Elektronlu ve İki Merkezli İntegraller.....	21
3.1.7. STO Bazında Örtme İntegral.....	23
BÖLÜM 4-ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	27
4.1 Bazı Atom Ve Molekül Sistemlerinin Elektrik Yüküyle Etkileşimi.....	27
4.1.1. Atom-molekül sistemlerini elektrik yükü ile etkileşimi.....	28
4.1.2. Moleküller ile elektrik yükü arasındaki etkileşimler.....	31
4.1.3. Bazı Sistemler İle Elektrik Yükünün Etkileşimine Örnekler.....	34
BÖLÜM-5 SONUÇ VE ÖNERİLER.....	45
KAYNAKLAR.....	47

Ekler.....	I
Çizelgeler	XI
Şekiller	XII
Özgeçmiş.....	XIII

BÖLÜM 1**GİRİŞ****1.1. Atom ve Molekül Sistemlerinin Teorisi**

Dünyamızdaki fosil kökenli enerji kaynaklarının yakın gelecekte yetersiz kalacak olması ve çevre kirliliğinin tehlikeli boyutlara ulaşması alternatif enerji kaynaklarının önemini artırmıştır. Bu yüzden alternatif enerji kaynaklarına özellikle hidrojen enerjisine büyük ihtiyaç duyulmaktadır. Hidrojen enerjisini elde etmek amacıyla hidrojen zengin olan moleküllerin incelenmesi için yapılacak bilimsel çalışmalar çok büyük önem taşımaktadır.

Hidrojen zengin moleküllerin incelenmesi için kuantum mekaniksel yöntemlerin uygulanması gerekir. Bu özellikler molekülün elektron yapısıyla ilgilidir. Elektronlarının sayısı birden fazla olan atom ve molekül sistemleri için kuantum mekaniğinin dalga denklemini çözümü mümkün değildir. Yani Schrödinger dalga denklemi sadece hidrojene benzer atomlar için çözülür. Elektron sayısı birden fazla olan atom ve moleküller için analitik çözmek mümkün değildir. Bundan dolayı analitik ifadesiyle formülü belli olan herhangi bir hermitik operatörün öz fonksiyonlarından faydalanılır. Hermitik operatörün öz fonksiyonları kümesi ortonormal fonksiyonlar sistemi olmasından dolayı, keyfi fonksiyonu bu fonksiyonlar üzerinden seri açılımı şeklinde yazılabilir. Seri açılımının kat sayıları sistemin operatör denklemlerinden bulunan matris denklemlerini çözerek elde edilir. Bu yöntem atom ve molekülün Schrödinger denklemini çözmek için kullanılan en iyi yöntemdir. Hermitik operatörlerin öz fonksiyonlarının bulunması, hidrojene benzer atomun dalga fonksiyonunun ifadesine dayalı olarak elde edilir. Fakat Schrödinger dalga denkleminin hidrojene benzer atom için çözümü sonucu, enerji için kesikli değerler ile birlikte sürekli değerlerde bulunur. Yani hidrojene benzer atom için hermitik operatörün öz fonksiyonları ψ_{nlm} (kesikli değerler durumu) ve ψ_E (sürekli değerler durumu) fonksiyonlarından oluşur. Bundan dolayı seri açılımı yazılırken sadece ψ_{nlm} 'lerden faydalanmak yanlış olur. ψ_E fonksiyonları ise çok karmaşık ifadelerle sahiptir. Bu yüzden hidrojene benzer atomun dalga fonksiyonundan faydalanmak sakıncalara sebep olur. Bu durumu ortadan kaldırmak için Hylleraas (1929;1930 a,b) ψ_{nlm} fonksiyonlarına sabit parametre dahil etmekle tam ortonormal fonksiyonlar sistemini bulmuştur. Hylleraas hidrojene benzer atomun Schrödinger denkleminde küçük değişiklikler yapmakla sürekli

spektrumun olmadığını göstermiştir. Böylece atomun ve molekülün kuantum teorisinde sadece kesikli spektruma ait tam ortanormal fonksiyonlar sisteminden faydalanmak mümkün olmuştur.

Bu ortanormal fonksiyonlar sistemi sonlu toplamlardan oluşur. Bundan dolayı bu fonksiyonlar sistemi aracılığıyla seri açılımları belli zorluklar meydana getirir. Bu yüzden Slater (1930) hidrojene benzer atomun dalga fonksiyonunun polinom şeklindeki ifadesinin son terimini kullanmayı önermiştir. Slater atom orbitalleri, bu polinomun r 'ye göre en yüksek dereceli terimiyle ilgilidir. Slater atom orbitalleri bu terim ile (r^{n-1} ve $e^{-\zeta r}$) orantılıdır. Hidrojene benzer atomun dalga fonksiyonundaki bu temrinde z ve n parametreleri yerine efektif yük ve efektif kuantum sayısı yazılmıştır. Bu durumda Slater fonksiyonları sadece hidrojen atomu için değil çok elektronlu atomlar için de kullanılabilir.

Böylece Slater atom orbitalinin ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r} S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.1)$$

Burada ζ , N elektronlu atomun herhangi bir elektronunun perdelene sabitidir. $S_{lm}(\theta, \varphi)$ kompleks veya gerçek küresel harmonik, periyodik tablodaki tüm atomlar için aynıdır. Bu yüzden sorun radyal kısımda ortaya çıkmaktadır.

$$\int \chi_{nlm}^*(\zeta, \vec{r}) \chi_{n'l'm'}(\zeta, \vec{r}) dv = \frac{(n+n')!}{[(2n)!(2n')!]^{1/2}} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (1.2)$$

Yukarıdaki formülden görüldüğü gibi $n \neq n'$ durumunda ortagonallik şartı sağlanmıyor. Ancak bu fonksiyonun normallik şartını sağlıyor. Slater atom orbitalleri $n-l-m$ kuantum sayılarına göre normaldirler ancak ortogonal değildirler. Slater atom orbitalleri hermitik operatörün öz fonksiyonlarıdır. Hermitik operatörün öz fonksiyonları ortogonal olmayabilir. Hermitik operatörün öz fonksiyonları tam, ancak ortogonal değillerse; seri açılımı yazılabilir. Ortagonallik şartı sağlandığı durumda denklemleri çözmek kolaylaşıyor.

1.1.1 Hartree-Fock-Roothaan Yöntemi

Schrödinger denklemini elektronlarının sayısı iki ve daha fazla olan atom ve molekül sistemleri için çözmek mümkün değildir. Bu nedenle yaklaşık yöntemlerden yararlanmak gerekir. En yaygın yöntem Hartree-Fock (HF) yöntemidir. Hartree, perdelenmiş alan yaklaşımıyla N elektronlu atom problemini tek elektronlu probleme indirmeyi başarmıştır (Hartree, 1928). N elektronlu Schrödinger dalga denkleminin yerine tek elektronlu potansiyeli belli olmayan alan durumları için denklem bulunmuştur. Bu denkleme Hartree denklemi denir. Hartree kendi denklemini çözmek için sayısal yöntem önermiştir. Bu yöntem kendi kendine uyumlu alan yöntemi denir. Hartree kendi denklemeden Na atomu için sayısal sonuçlar bulmayı başarmıştır. Hartree'nin bulduğu sonuçun valans elektronları ikiden fazla olan atomlara uygulandığında deneysel sonuçlara uymadığı görülmüştür. Fock, Hartree denklemlerinde elektronların spinlerini, yani Pauli prensibini dikkate alarak çok elektronlu sistem için Hartree yöntemini genelleştirmiştir (Fock,1930). Elektronların spinlerinin dikkate alınmasıyla bulunan bu yeni denklemlere Hartree-Fock (HF) denklemleri denir. Böylece çok elektronlu problem tek elektronlu probleme indirilmiştir.

HF denklemleri atomların kartezyen koordinatlarının her birinde atom orbitalleri için sayısal değerler yani tablolar bulunur. Bulunan bu tablolar yardımıyla sistemin fiziksel özelliklerini incelemek mümkün değildir. Bu nedenle HF denklemlerinin analitik çözümünü bulmak çok önemlidir. Bu yüzden Roothaan moleküler orbitalleri atom orbitallerinin lineer kombinasyonu şeklinde ifade etmiştir ve lineer varyasyon yöntemini uygulayarak katsayılar için Hartree-Fock-Roothaan (HFR) denklemler sistemini bulmuştur (Roothaan, 1951).

$$u_i = \sum_p \chi_p C_{pi} \quad (1.3)$$

Burada C_{pi} 'ler bilinmeyenlerdir. C_{pi} 'leri bulmak için toplam enerji ifadesindeki integrallerde u_i 'lerin yerine (1.3) ifadesini yazmamız gerekir (I.I. Guseinov, 2006). Sonra varyasyon ilkesini $\delta E(C) = 0 \Rightarrow C$ 'ler için cebirsel denklemler sistemi bulunur.

1.1.2 Perdelenmiş Alan Yaklaşımı

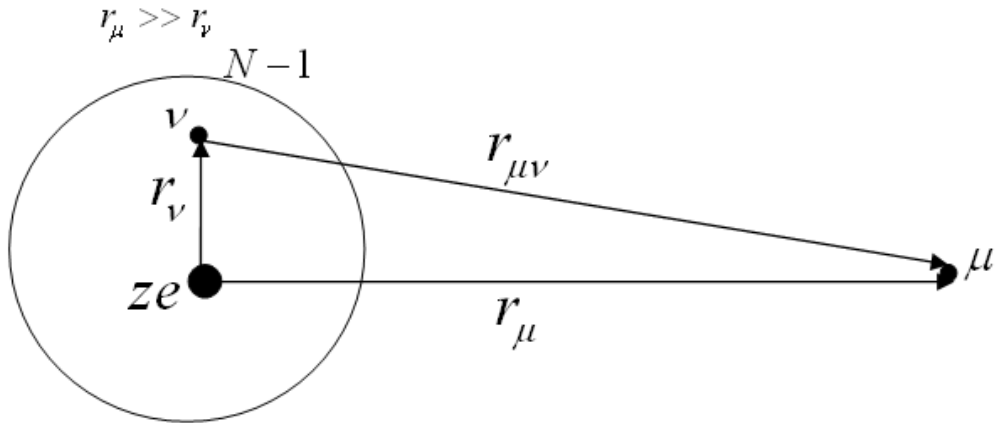
Hartree-Fock yöntemine göre tek bir elektron çekirdeğin veya çekirdeklerin elektrik alanında ya da $N-1$ sayıdaki diğer elektronların oluşturmuş olduğu ortalama elektrik alanında hareket eder. $N-1$ sayıdaki elektronun oluşturmuş olduğu ortalama elektrik alanı bulmak için Hartree'nin önerdiği perdelenmiş alan yaklaşımından faydalanmak gerekir (Hartree, 1929).

Hartree'ye göre $N-1$ sayıda elektronun oluşturmuş olduğu elektrik alan (yani potansiyeli bilinmeyen) sistemin simetrisine sahip olması gerekir. Atom durumunda artan potansiyel küresel simetriye sahiptir. Lineer molekül durumundaki potansiyel eksensel simetriye sahiptir. $N-1$ sayıdaki elektronların oluşturmuş olduğu potansiyelin sadece simetrisini biliyoruz. Simetrisinden başka bu potansiyel hakkında hiçbir bilgi bulunmamaktadır. Potansiyelin ifadesini bulmak için toplam enerjinin minimum olması özelliğinden faydalanmak gerekir. Bu ilke uygulanarak ortalama potansiyel bulunur. Hartree, Pauli ilkesini dikkate almadan ortalama potansiyeli içeren tek elektronlu Schrödinger denklemini bulmuştur. Fock (1930)'da, Hartree'nin önerdiği teoride Pauli ilkesini dikkate alarak yeni denklemler bulmuştur. Böylece çok elektronlu problem tek elektronlu probleme indirmek için Hartree'nin perdelenmiş alan yaklaşımını incelememiz gerekir.

Periyodik tablodaki atom numarası z elektron sayısı N olan atomu ele alalım. Atom, $z = N$ olduğunda nötr, $z \neq N$ olduğu durumda ise iyon durumundadır. Amacımız çok elektronlu atom problemini tek elektronlu probleme indirgemektir. Çünkü tek elektronlu atomun Schrödinger denklemi çözülebilir.

Atomun incelediğimiz elektronunu μ ile gösterelim. Diğer elektronların oluşturduğu elektrik alanı çekirdeğin alanına katmaya çalışalım. Diğer elektronlar çekirdeğin yükünü ve oluşturduğu alanı zayıflatacaktır. Buna çekirdeğin elektrik alanının diğer elektronlar tarafından perdelenmesi denir. Perdelenmiş alan yaklaşımını incelemek için iki limit durumuna bakalım:

1. Baktığımız elektronun diğer elektronlardan çok uzak olduğu durum



Şekil 1. Elektronun atomun merkezinden çok uzakta olduğu durum

Bu durumda μ elektronuna göre çekirdeğin yükü $[z-(N-1)]e$ olacaktır. Burada $r_{\mu v}$ elektronlar arası mesafedir ($v=1,2,3,\dots,N-1$). Böylece elektronlar arasındaki etkileşim şöyle yazılır:

$$\sum_{\mu < v}^N \frac{e^2}{r_{\mu v}} \cong \frac{(N-1)e^2}{r_{\mu}} \quad (1.4)$$

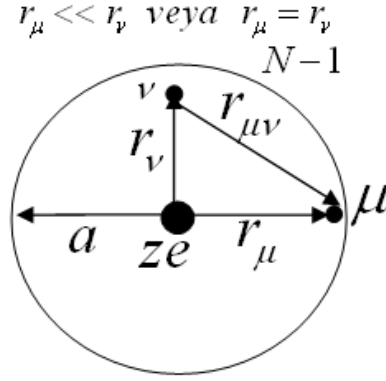
$$(ze)(-e) = -ze^2, \quad z' = z - (N-1) \quad (1.5)$$

Bu durumda μ elektronun potansiyel enerjisi

$$V(r_{\mu}) \cong -\frac{ze^2}{r_{\mu}} + \frac{(N-1)e^2}{r_{\mu}} = -\frac{z'e^2}{r_{\mu}} \quad (1.6)$$

şeklinde elde edilir. Buradan da görüldüğü gibi çekirdeğin yükünün oluşturmuş olduğu elektrik alan azalmıştır.

2. Baktığımız elektron kürenin üzerinde olduğu durum



Şekil 2. Elektronun atomun merkezine yakın olduğu durum

$N-1$ elektron kürenin yüzeyindedir. Bu kürenin yarıçapı a 'dır. Burada $N-1$ tane elektronun yarıçapı a olan kürenin yüzeyinde olduğunu varsayalım. Elektrik alan teorisine göre kürenin yüzeyindeki elektronların, kürenin içinde oluşturduğu elektrik alan potansiyeli sabittir ve ifadesi aşağıdaki gibidir.

$$P = \frac{-(N-1)e}{a} \quad (1.7)$$

Bu sabit alanda μ elektronunun potansiyel enerjisi

$$V(r_\mu) = -\frac{ze^2}{r_\mu} + \frac{(N-1)e^2}{a} \quad (1.8)$$

$$V(r_\mu) = -\frac{z'e^2}{r_\mu} \quad z'(r_\mu) = z - \frac{(N-1)}{a} r_\mu \quad (1.9)$$

Bu durumda z' , μ elektronunun koordinatına bağlıdır. Limit durumlarında görüldüğü gibi r_μ 'nün keyfi değerlerinde perdelenmiş alan potansiyeli r_μ 'ye bağlı bir fonksiyondur. Görüldüğü gibi bu iki limit durumu dışında $z'(r_\mu)$ bulmak mümkün değildir.

Hartree bu mantıkla çekirdeğin perdelenmiş potansiyelinin r uzaklığına bağlı olduğunu söylemiştir. Ancak $z'(r_\mu) = ?$ ve $\mu = 1, 2, 3, \dots, N$ istenilen elektron için μ indisini kaldırırsak, perdelenmiş potansiyel $z'(r)$ şeklinde olur. Aynı mantıkla lineer molekül ve lineer olmayan molekül içinde perdelenmiş alan yaklaşımını incelemek mümkündür. Tüm sistemler için $V(r)$ potansiyelinin sadece sistemin simetrisine sahip olduğunu söyleyebiliriz.

1.1.3 HFR Denklemlerinde Kullanılan Baz Setleri

Hartree-Fock-Roothaan (HFR) yöntemine göre moleküler orbitaller atom orbitallerinin lineer kombinasyonu (LCAO) şeklinde ifade edilir (Roothaan, 1951). LCAO yönteminde yaygın olarak Gaussian tipli orbitaller (GTO) ve Slater tipli orbitaller kullanılmaktadır. Gaussian tipli orbitaller kullanılarak HFR denklemlerinde ortaya çıkan çok merkezli moleküler integraller kolayca çözülebilmemesine rağmen atom ve molekül sistemlerinde elektronun çekirdeğe çok yakın ve çok uzak mesafelerde deneysel sonuçlarla istenilen uyum elde edilememektedir (Kato, 1957; Argon, 1982). Slater tipli orbitaller kullanılarak HFR denklemlerinin çözümünde ortaya çıkan çok merkezli integralleri çözmek zor olmasına rağmen atom ve molekül sistemlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri temsil etmesi yönünden deneysel sonuçlarla uyum sağlamaktadır (Fernandez Rico ve ark., 2000).

Atom ve molekül sistemlerinin kuantum mekaniksel özelliklerinin incelenmesinde kullanılacak baz fonksiyonları hassas olması gerektiğinden, STO bazını kullanmak daha avantajlıdır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda STO'ler kullanılarak HFR denklemlerinde ortaya çıkan çok merkezli integraller ile ilgili zorluklar ortadan kaldırılmıştır (I.I. Guseinov, 2007). Bu tezde atom ve molekül sistemlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini daha iyi temsi eden STO baz fonksiyonları kullanılarak kuantum mekaniksel incelemeler yapılmıştır.

Bazı atom ve molekül sistemleriyle elektrik yükünün etkileşim potansiyelinin enerjisini incelemek için STO bazı kullanılarak HFR denklemlerin çözümünden bulunan C katsayıları ve bu denkleme dahil olan çok merkezli integrallerin çözümünün bilinmesi gerekir. İnceleyeceğimiz atom ve molekül sistemlerinin kartezyen koordinatlarından ve perdelenme sabitlerinden faydalanarak hesaplamalar yapılmıştır.

BÖLÜM 2**ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR****2.1.Atom ve Molekül Sistemlerinin Elektrik Yüküyle Etkileşimi**

Atom ve molekül sistemlerinin elektrik yükü ile etkileşimi daha çok deneysel olarak ve elektron saçılması (scattering) olarak incelenmiştir (Schulz 1962,1964) ve (Ehrhardt ve Willmann,1967). Bu çalışmalarda sistemin bölümleri arasındaki düşük enerji, dönme ve titreşimsel hareketi artıran rezonanslar tarafından yönetilmekte olduğu görülmüştür. Bu durumların pek çoğu Bardsley ve Mandl (1968) tarafından yazılan makalede tartışılmıştır.

Elektron-molekül saçılımı üzerine yapılan ilk çalışmalar Stier (1932) ve Fisk (1936) tarafından iki merkezli eliptik koordinat sistemi üzerinde dalga fonksiyonlarının genişletilmesi şeklinde yapılmıştır. Belirli kesin saçılım özelliklerini ayarlayarak deneysel elektron-molekül potansiyelini elde etmişlerdir. Daha sonra yapılan çalışmalar, elektron-molekül potansiyelini hesaplarken kuantum teorisini kullanmıştır. Buna öncülük eden çalışma Massey ve Ridley (1956)'dir. e-H₂ etkileşimini tanımlanabilen hesaplamalarla sonuçlandıran Lane ve Henry (1968) dir.

Stier (1932) ve Fisk (1936) tarafından önerilen iki eliptik koordinat sistemi üzerinde dalga fonksiyonlarının genişletilmesi prensibe dayalı olarak e-H₂'den daha ağır sistemler için de elektron-molekül etkileşimini inceleme çalışmaları azda olsa vardır. Bu yüzden Schulz (1962,1964) e-N₂ saçılımı üzerindeki deneysel çalışması, Harzenberg, Mandl (1962) ve Chen (1964) tarafından düşük enerjide N₂ rezonans durumu varsayılarak ve rezonans parametrelerini deneyden alarak açıklamışlardır. Daha sonra Bardsley (1968) deneysel verinin N₂ molekülünün konfigürasyonla tutarlı olduğunu göstermiştir.

İncelenen moleküller kapalı kabuklu ve lineer moleküllerdir (Burke ve Sinfailam, 1970) Burke ve Sinfailam e-N₂ etkileşimini incelemişler ve deneyle uyum sağladığını söylemişlerdir. N₂ molekülüyle elektronun etkileşimini Faisal (1970) kuantum mekaniksel olarak incelemiştir. N₂ molekülüyle elektronun etkileşim potansiyel grafiğini çizmiştir.

Atom ile elektrik yükünün etkileşimiyle ilgili olarak I.I. Guseinov (1976) tarafından kuantum mekaniksel olarak kapalı kabuklu atomlar için STO bazında analitik formüller önerilmiştir. Bu analitik ifadelerden faydalanarak Weatherford ve Jain (1980) H₂ ile

elektron arasında potansiyeli R uzaklığına bağlı olarak hesaplamışlardır. Yine bu analitik ifadeden faydalanarak Murselov ve arkadaşları (2005) kapalı kabuklu argon ve klor (klor atomunu kapalı kabul etmişler) atomuyla elektrik yükünün R uzaklığına bağlı sayısal sonuçlar bulmuşlar ve atom ile elektrik yükünün etkileşim potansiyel enerjinin grafiğini çizmişlerdir.

Kapalı kabuklu lineer molekül-elektron etkileşimleri Fisk, (1936) Lane ve Henry (1968) tarafında incelenmiştir. İnceledikleri lineer molekül ile elektron arasındaki etkileşim potansiyelinin grafiklerini çizmişlerdir.

Prosen ve Sachs (1942) ve Hoffmann, Wan ve Neagu (1970) yaptıkları çalışmalar ile moleküller ile elektron etkileşiminin yüzeysel potansiyel enerji grafiklerini çizmişlerdir. Bu grafikler elektronun hangi bölgelerde ve hangi çekirdekle nasıl etkileştiklerini gösteren grafiklerdir.

Atom–molekül-elektron etkileşmesini Whetley, Shenter ve Harvey (2004) ve molekül- molekül-elektron etkileşmesini Martin, Lianos ve Blake (1990) tarafından incelenmiştir. İncelemelerinde iki sistem arasındaki etkileşim potansiyelinin ve potansiyel yüzeylerin grafiğini çizmişlerdir. Bulunan sonuçların deneyle uyumlu oldukları görülmüştür. Çalışmalarında petürbasyon teorisinden ve moleküllerin simetrisinden faydalanmışlardır.

Yukarıda bahsettiğimiz çalışmaların çoğu kapalı kabuklu atom veya lineer moleküllerin elektronla etkileşimi deneysel ve bazı kuantumsal hesaplamalar yapılarak incelenmiştir. Bunlara ait potansiyel enerjinin grafiği ve bazı sayısal sonuçlar elde edilmiştir. Atom-molekül-elektrik yükü veya molekül- molekül-elektrik yükü etkileşimleri deneysel olarak çalışılmış ve bunlara ait potansiyel yüzey grafikler elde edilmiştir. Bu yapılan çalışmalarda kuantum mekaniksel olarak genel analitik ifade elde edilememiştir. Bulunan analitik formüllerle sadece belirli sistemler için geçerlidir.

Bu yüzden bu çalışmada hem kapalı kabuklu hem de açık kabuklu sistemler (Atom, lineer molekül ve lineer olmayan molekül) ile elektrik yükü arasındaki etkileşimler için analitik formüller elde edilmiştir. Bu formüllerle keyfi sistemlerin elektrik yükü ile etkileşimini incelemek mümkündür.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Çok Merkezli İntegraller

Atom ve molekül için HFR denklemlerine dahil olan çok merkezli integraller en fazla dört merkezli olabilir. Hamiltonyen operatörünün içerdiği tek elektronlu matris elemanı ise en fazla üç merkezli olur. İki merkezli integralleri hesaplamak için küresel ve eliptik koordinatlardan faydalanmak gerekir. İki merkezli ve iki elektronlu integralleri hesaplamak için küresel ve eliptik koordinatlar geçerli değildir. Bu nedenle integrallerde bulunan atom orbitallerinin taşınması gerekir. Taşımak için literatürde çeşitli yöntemler vardır. Bunlardan en iyisi tam ortonormal fonksiyonlardan faydalanarak seri açılımı şeklinde taşımaktır. Tam ortanormal fonksiyonların avantajı açılım katsayılarının basit ifadesinin bulunmasıdır. Bu kat sayıların örtme integralleriyle ifade edilmesi denklemlerin çözümünü kolaylaştırıyor. Tam olmayan fonksiyonlar durumunda ise açılım katsayıları, örtme integralleri değildir.

3.1.1. Atom İntegralleri

Atom orbitalleri için HFR denklemlerini çözmek ve fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek için önce Coulomb potansiyelini dikkate almalıyız. Bunun için HFR denklemlerine dahil olan tek merkezli integralleri incelememiz gerekir. Önce atom orbitallerini istenilen atomik dalga fonksiyonu bazında inceleyelim. Yani, hesaplamaları istenilen atom orbitalleri için yapalım. Basit olsun diye istenilen atom orbitali aşağıdaki gibi ifade edelim.

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = R_{nl}(\zeta, r) S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.1)$$

Atom orbitallerin açısal kısmı küresel fonksiyonlardan oluşmuştur. Radyal kısmı bulmak için radyal Schrödinger denklemini çözmemiz gerekir. Bu radyal denklem $V(r)$ potansiyelini ve orbital enerjileri içermektedir. $V(r)$ 'nin belli bir ifadesinde HFR denklemlerine dahil olan atom integralleri şöyledir:

Tek merkezli örtme integrali (I.I. Guseinov, 2008):

$$S_{pp'}(\zeta, \zeta') = \int \chi_p^*(\zeta, \vec{r}) \chi_{p'}(\zeta', \vec{r}) dv , \quad (3.2)$$

$$S_{nlm, n'l'm'}(\zeta, \zeta') = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \frac{(n+n')!}{\sqrt{(2n)!(2n')!}} (1+t)^{n+1/2} (1-t)^{n'+1/2} \quad (3.3)$$

Buradaki t 'nin perdelenme sabitleri ile olan ifadesi,

$$t = \frac{\zeta - \zeta'}{\zeta + \zeta'} , \quad (3.4)$$

gibidir.

Kinetik enerji integrali:

$$T_{pp'}(\zeta, \zeta') = \int \chi_p^*(\zeta, \vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \chi_{p'}(\zeta', \vec{r}) dv , \quad (3.3)$$

$$T_{nlm, n'l'm'}(\zeta, \zeta') = -\frac{1}{2} \zeta^2 [S_{nlm, n'l'm'}(\zeta, \zeta') - 2 \left(\frac{2n'}{2n'-1}\right) S_{nlm, n'-1l'm'}(\zeta, \zeta')] \\ + \frac{4(n'+l)(n'-l'-1)}{[2n'(2n'-1)(2n'-2)(2n'-3)]^{1/2}} S_{nlm, n'-2l'm'}(\zeta, \zeta'). \quad (3.4)$$

Çekirdek etkileşim integrali:

$$U_{pp'}(\zeta, \zeta') = \int \chi_p^*(\zeta, \vec{r}) \left(\frac{1}{r}\right) \chi_{p'}(\zeta', \vec{r}) dv , \quad (3.5)$$

$$U_{nlm, n'l'm'}(\zeta, \zeta') = \frac{2\zeta'}{[(2n'-1)2n']^{1/2}} S_{nlm, n'-1l'm'}(\zeta, \zeta'). \quad (3.6)$$

Tek merkezli Coulomb etkileşim integrali:

$$I_{p_1 p_1', p_2 p_2'}(\zeta_1 \zeta_1', \zeta_2 \zeta_2') = \iint \chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_1) \chi_{p_1'}(\zeta_1', \vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{p_2}(\zeta_2, \vec{r}_2) \chi_{p_2'}^*(\zeta_2', \vec{r}_2) dv_1 dv_2. \quad (3.7)$$

(3.7) formülünde birinci elektron üzerinden integral, ikinci elektron için potansiyel görevini yapar.

$$U_{p_1 p_1'}(\zeta_1 \zeta_1', \vec{r}_2) = \int \chi_{p_1}(\zeta_1, \vec{r}_1) \chi_{p_1'}^*(\zeta_1', \vec{r}_1) \frac{1}{r_{21}} dv_1, \quad (3.8)$$

(3.7) denkleminde (3.8) denklemi dikkate alındığında

$$I_{p_1 p_1', p_2 p_2'}(\zeta_1 \zeta_1', \zeta_2 \zeta_2') = \int U_{p_1 p_1'}^*(\zeta_1 \zeta_1', \bar{r}_2) \chi_{p_2}(\zeta_2, \bar{r}_2) \chi_{p_2'}^*(\zeta_2', \bar{r}_2) dv_2 \quad (3.9)$$

şeklinde gösterebiliriz. Burada 1. elektronun 2. elektronun olduğu yerde oluşturduğu potansiyel ifadesi ve Laplace eşitliği sırasıyla aşağıdaki gibi ifade edilir,

$$\frac{1}{r_{21}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \left(\frac{r_{<}}{r_{>}}\right)^{l+1} S_{lm}^*(\theta_1, \vartheta_1) S_{lm}(\theta_2, \vartheta_2) \quad (3.10)$$

r_1 ve r_2 'den en küçüğü payda, en büyüğü ise paydadadır. (3.10) denklemini (3.8) denkleminde dikkate alırsak integralin çözümünden elde edilen ifadeler aşağıdaki gibidir.

$$U_{p_1 p_1'}(\zeta_1 \zeta_1', \bar{r}_2) = \int \chi_{p_1}(\zeta_1, \bar{r}_1) \chi_{p_1'}^*(\zeta_1', \bar{r}_1) \left[\sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \left(\frac{r_{<}}{r_{>}}\right)^{l+1} \times S_{l m_1}^*(\theta_1, \vartheta_1) S_{l m_2}(\theta_2, \vartheta_2) \right] dv_1, \quad (3.11)$$

(3.11) 'deki atom orbitallerini Gaunt katsayılarıyla ifade edelim.

$$S_{lm}^*(\theta_1, \vartheta_1) S_{l'm'}(\theta_2, \vartheta_2) = \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{M=-L}^L \left(\frac{2L+1}{4\pi}\right)^{1/2} C^{L|M|}(lm, l'm') A_{mm'}^M S_{LM}^*(\theta, \varphi), \quad (3.12)$$

(3.12) denklemindeki Gaunt katsayıları aşağıdaki gibi özellikleri vardır (I.I.Guseinov,1970).

$$C^{L|M|}(lm, l'm') \begin{cases} C^L(lm, l'm') & |M| = |m - m'| \\ C^L(lm, l'm') & |M| = |m + m'| \end{cases} \quad (3.13)$$

$$U_{p_1 p_1'}(\zeta_1 \zeta_1', \bar{r}_2) = \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{M=-L}^L \left(\frac{4\pi}{2L+1}\right)^{1/2} C^{L|M|}(l_1 m_1, l_1' m_1') A_{m_1 m_1'}^M S_{LM}^*(\theta_2, \varphi_2) R^L(n_1 l_1, n_1' l_1'; r_2). \quad (3.14)$$

Buradaki (3.14) ile gösterilen ifadedeki $R^L(n_1 l_1, n_1' l_1'; r_2)$ radyal integralin açık ifadesi,

$$R^L(n_1, l_1; n_1', l_1') = \int_0^{\infty} R_{n_1 l_1}(\zeta_1, r_1) R_{n_1' l_1'}(\zeta_1', r_1) \left(\frac{r_{<}}{r_{>}}\right)^L r_1^2 dr_1 \quad (3.15)$$

gibidir. (3.15) denklemini uzayı ikiye ayırır. Bunu da aşağıdaki gibi gösterebiliriz,

$$R^L(n_1, l_1; n'_1, l'_1) = \int_0^{r_2} R_{n_1 l_1}(\zeta_1, r_1) R_{n'_1 l'_1}(\zeta'_1, r_1) \frac{r_1^L}{r_2^{L+1}} r_1^2 dr_1 + \int_{r_2}^{\infty} R_{n_1 l_1}(\zeta_1, r_1) R_{n'_1 l'_1}(\zeta'_1, r_1) \frac{r_2^L}{r_1^{L+1}} r_1^2 dr_1 \quad (3.16)$$

(3.16) denklemini çözüldükten sonra (3.14) denkleminde yerine yazarak (3.7) ifadesi dahil olan iki elektronlu Coulomb integralinin matris elemanını elde etmiş oluruz.

Guseinov tarafından önerilen “One range addition” kuramından yararlanılarak iki elektronlu Coulomb integralinin matris elemanının ifadesi “One range addition” için (3.17) ile verilen Laplace ifadesini,

$$\frac{1}{r_{21}} = 4\pi \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l \sum_{n'=l+1}^N (-1)^l \Omega_{nn'}^{\alpha l} (N) U_{n'-\alpha lm}^*(\eta, \bar{r}_2) \chi_{nlm}(\eta, \bar{r}_1), \quad (3.17)$$

(3.17) ifadesini (3.9)'de yerine yazarsak

$$\begin{aligned} I_{p_1 p'_1, p_2 p'_2}(\zeta_1 \zeta'_1, \zeta_2 \zeta'_2) &= \iint \chi_{p_1}^*(\zeta_1, \bar{r}_1) \chi_{p'_1}(\zeta'_1, \bar{r}_1) \frac{1}{r_{21}} \chi_{p_2}(\zeta_2, \bar{r}_2) \chi_{p'_2}^*(\zeta'_2, \bar{r}_2) dv_1 dv_2 \\ &= 4\pi \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l \sum_{n'=l+1}^N (-1)^l \Omega_{nn'}^{\alpha l} (N) \iint \chi_{p_1}^*(\zeta_1, \bar{r}_1) \chi_{p'_1}(\zeta'_1, \bar{r}_1) \chi_{nlm}(\zeta, \bar{r}_1) dv_1 \\ &\quad \times \iint U_{n'-\alpha lm}^*(\eta, \bar{r}_2) \chi_{p_2}(\zeta_2, \bar{r}_2) \chi_{p'_2}^*(\zeta'_2, \bar{r}_2) dv_2 \end{aligned} \quad (3.18)$$

ifadesini elde ederiz. Burada

$$U_{nm}(\eta, \bar{r}) = \frac{2^{n+1} (n+l+1)!}{(2l+1)[(2n)!(2\eta)!]^{1/2} (\eta r)^{l+1}} (1 - e^{-\eta r} \sum_{\sigma=0}^{n+l} \gamma_{\sigma}^l(n) (\eta r)^{\sigma}) S_{lm}(\theta, \varphi), \quad (3.19)$$

gibidir.

$$\gamma_{\sigma}^l(n) = \frac{1}{\sigma!} - \frac{(n-l)!}{(n+l+1)!(\sigma-2l-1)!} \quad (3.20)$$

(3.18) ile verilen ifadeyi aşağıda (3.21) ve (3.22) yardımcı ifadeler kullanılarak,

$$S_{p_1, p'_1, p}(\zeta_1 \zeta'_1, \eta) = \sqrt{4\pi} \int \chi_{p_1}^*(\zeta_1, \bar{r}_1) \chi_{p'_1}(\zeta'_1, \bar{r}_1) \chi_p(\eta, \bar{r}_1) dv_1 \quad (3.21)$$

$$U_{p', p_2, p_2'}(\eta, \vec{r}_2) = \sqrt{4\pi} \int U_{p'}^*(\eta, \vec{r}_2) \chi_{p_2}(\zeta_2, \vec{r}_2) \chi_{p_2'}^*(\zeta_2', \vec{r}_2) dv_2 \quad (3.22)$$

$$I_{p_1 p_1', p_2 p_2'}(\zeta_1 \zeta_1', \zeta_2 \zeta_2') = 4\pi \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l \sum_{n'=l+1}^N (-1)^l \Omega_{nn'}^{\alpha l, (N)} \times S_{p_1, p_1', p}(\zeta_1 \zeta_1', \eta) U_{p', p_2, p_2'}(\eta, \vec{r}_2) \quad (3.23)$$

şeklinde Coulomb integralinin matris elemanının ifadesini elde etmiş oluruz.

$$U_{n'lm, n_2 l_2 m_2, n_2' l_2' m_2'}(\eta, \vec{r}_2) = \frac{2^{n'-\alpha+1} (n' - \alpha + l + 1)!}{(2l + 1) [2(n' - \alpha)]! (2\eta)^{l/2} k_2^{l+1}} N_{n_2 m_2}(1, t_2) C^{l|m|}(l_2 m_2, l_2' m_2') A_{m_2, m_2'}^m \times \begin{cases} F_{(l+1-n_2-n_2')}^{k_2} - \sum_{\sigma=l+1-n_2-n_2'}^{n'-\alpha+l} \gamma_{\sigma}^l(n' - \alpha) k_2^{\sigma} \frac{[\sigma - (l+1-n_2-n_2')]!}{(k_2 + 1)^{\sigma - (l-n_2-n_2')}} & l+1-n_2-n_2' > 0 \\ |l+1-n_2-n_2'|! - \sum_{\sigma=l+1-n_2-n_2'}^{n'-\alpha+l} \gamma_{\sigma}^l(n' - \alpha) k_2^{\sigma} \frac{[\sigma + |l+1-n_2-n_2'|]!}{(k_2 + 1)^{\sigma + |l+1-n_2-n_2'|+1}} & l+1-n_2-n_2' \leq 0, \end{cases} \quad (3.24)$$

Buradaki,

$$F_{-N}(k) = \sum_{\sigma=0}^{\infty} \frac{(-1)^{\sigma} k^{N+\sigma}}{(N-1)!(N+\sigma)} \quad (3.25)$$

$$N_{m'}(1+t) = \frac{(1+t)^{n+1/2} (1-t)^{n'+1/2}}{\sqrt{(2n)!(2n')!}} \quad (3.26)$$

$$t_i = \frac{\zeta_i - \zeta_i'}{\zeta_i + \zeta_i'}, \quad k_i = \frac{1}{\zeta_i + \zeta_i'} \quad p_i = n_i l_i m_i, \quad p_i' = n_i' l_i' m_i', \quad p' = n' l m.$$

3.1.2. Çok Merkezli Moleküler İntegraller

Çok merkezli moleküler integrallerin çözümünde kullanılan baz fonksiyonları sistemim fiziksel ve kimyasal özelliklerini temsil ettiklerinden çok önemlidir. Bulunan sonuçların deneysel sonuçlarla uyumlu olması gerekir. Literatürde yaygın olarak kullanılan baz GTO ve STO fonksiyonlardır. GTO baz fonksiyonlarıyla çok merkezli integraller kolaylıkla çözümlenmesine rağmen GTO baz fonksiyonları sistemin merkezine ve sistemden uzak yerlerde sistemin özelliklerini sağlamamaktadır. STO baz fonksiyonu ise sistemin her yerinde sistemin özelliklerini deneyle uyumlu bir şekilde temsil etmektedir. STO baz fonksiyonları ile çok merkezli integrallerin hesaplanmasında zorluk ortaya çıkmaktadır.

Son zamanda yapılan bilimsel çalışmalarla bu zorluklar ortadan kaldırılmıştır (I.I.Guseinov, 2007). I.I. Guseinov tarafından Hylleraas'ın fonksiyonu genelleştirilmiş ve tam ortanormal fonksiyonlar seti (ψ_{nlm}^α) ortaya çıkmıştır (Guseinov, 2002). Buradaki $\alpha = 1, 0, -1, \dots$ değerlerini alır ve $\alpha = 1$ ve $\alpha = 0$ durumunda ψ_{nlm}^α 'dan Hylleraas'ın fonksiyonu bulunur. Böylece α 'nın çeşitli değerlerinde çok sayıda tam fonksiyonlar takımı elde edilebilir.

3.1.3. Tam Ortanormal Baz Fonksiyonu

Schrödinger dalga denklemi sadece hidrojene bezer atomlar için çözmek mümkündür. Elektronlarının sayısı birden fazla olan sistemler için Schrödinger dalga denklemini çözmek mümkün değildir. Bunun sebeplerinden birisi de tam ortanormal fonksiyonlarının olmayışıdır. Elektronlarının sayısı birden fazla olan sistemin Schrödinger dalga denklemini çözmenin en iyi yolu tam ortanormal fonksiyonlar takımından yararlanmaktır.

Kuantum Mekaniğinde keyfi bir fonksiyonu tam ortanormal fonksiyonlar sistemi üzerine seri açılımı yapmak mümkündür. Yani analitik ifadesi belli olmayan bir dalga fonksiyonunu analitik ifadesi belli olan tam ortanormal fonksiyonlardan üzere seri açılımı yapılarak çözmek mümkündür. Böyle bir fonksiyon I.I Guseinov (2002) tarafından önerilmiştir. Bu fonksiyondan faydalanarak farklı merkezdeki STO baz fonksiyonları birbirlerine taşımak mümkün olmuştur. Bu yüzden bizde tezimizde STO baz fonksiyonunu kullanacağız.

Guseinov tarafından önerilen tam ortanormal baz fonksiyonu

$$\psi_{nlm}^\alpha(\zeta, \vec{r}) = (-1)^\alpha \left[\frac{(2\zeta)^3 (n-l-1)!}{(2n)^\alpha [(n+l+1-\alpha)!]^3} \right]^{1/2} (2\zeta r)^l e^{-\zeta r} \times L_{n+l+1-\alpha}^{2l+2-\alpha}(2\zeta r) S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.27)$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki $L_q^p(x)$ genelleştirilmiş Laguerre polinomu, $S_{lm}(\theta, \varphi)$ ise küresel harmonik fonksiyonu, $\alpha = 1, 0, -1, \dots$ değerlerini alır ve her bir α parametresinin değerinde farklı tam ortanormal baz fonksiyon bulunur. (3.27) ile verilen $\psi_{nlm}^\alpha(\zeta, \vec{r})$ hızla artan tipli fonksiyonlarını STO'lar ile ifade olunan seri açılımını kullanarak

$$\Psi_{nlm}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}) = \sum_{n'=l+1}^n \omega_{mn'}^{\alpha l} \chi_{n'lm}(\zeta, \vec{r}), \quad (3.28)$$

gibi ifade edilir. Buradaki serinin katsayısı olan $\omega_{mn'}^{\alpha l}$ ise tam fonksiyonun ortanormal özelliğinden faydalanılarak bulunur ve

$$\omega_{mn'}^{\alpha l} = (-1)^{q'-p} \left[\frac{(2n')!(q-p)!}{(2n)^{\alpha} q!} \right]^{1/2} \frac{F_q(q)}{(q'-p)!}, \quad (3.29)$$

ile gösterilir. Buradaki $F_p(q)$ binomial katsayı olup

$$F_s(n) = \frac{n!}{[s!(n-s)!]}, \quad (3.30)$$

ile gösterilir.

3.1.4 Farklı Merkezleri Tek Merkeze Taşıma

Çok merkezli integralleri çözmek için kullanılan metotlardan en iyisi tam ortanormal fonksiyonlardan faydalanmaktır. Çok merkezli integrallerde ortaya çıkan farklı merkezleri tam ortanormal fonksiyonlar takımını kullanarak tek merkeze taşımak mümkündür (I.I.Guseinov, 2007).

Tek merkezli durum

$$\chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_1) \chi_{p_1'}(\zeta_1', \vec{r}_1) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_{v=|l_1-l_1'|}^{l_1+l_1'} \sum_{\sigma=-v}^v W_{p_1 p_1' q}(\zeta_1, \zeta_1', z) \chi_q^*(z, \vec{r}_1) \quad (3.31)$$

İki merkezli durum

$$\chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_{a1}) \chi_{p_1'}(\zeta_1', \vec{r}_{c1}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l W_{p_1 p_1' p}^{\alpha N}(\zeta_1, \zeta_1', z; \vec{R}_{ca}, 0) \chi_p^*(z, \vec{r}_{a1}) \quad (3.32)$$

$$\chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_{a1}) \chi_{p_1'}(\zeta_1', \vec{r}_{b1}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l W_{p_1 p_1' p}^{\alpha N}(\zeta_1, \zeta_1', z; 0, \vec{R}_{ab}) \chi_p^*(z, \vec{r}_{b1}), \quad (3.33)$$

Üç merkezli durum

$$\chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_{a1}) \chi_{p_1'}(\zeta_1', \vec{r}_{c1}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l W_{p_1 p_1' p}^{\alpha N}(\zeta_1, \zeta_1', z; \vec{R}_{ca}, \vec{R}_{ab}) \chi_p^*(z, \vec{r}_{b1}), \quad (3.34)$$

$$\chi_{p_1}^*(\zeta_1, \bar{r}_{a1}) \chi_{p_1'}(\zeta_1', \bar{r}_{c1}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l W_{p_1 p_1' p}^{\alpha N}(\zeta_1, \zeta_1', z; \bar{R}_{cb}, \bar{R}_{ab}) \chi_p^*(z, \bar{r}_{b1}), \quad (3.35)$$

Buradaki $p \equiv nlm, q \equiv \mu\nu\sigma, \mu = n_1 + n_1' - 1$ ve $z = \zeta_1 + \zeta_1'$; N indisi tam saydır (I.I. Guseinov, 2007).

(3.31) denklemindeki $W_{p_1 p_1' q}(\zeta_1, \zeta_1', z)$ analitik ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$W_{pp'q}(\zeta, \zeta', z) = \frac{z^{3/2}}{2^k} \left[\frac{2\nu+1}{2} \frac{(2k)!}{(2n)!(2n')!} \right]^{1/2} \times (1+t)^{n+\frac{1}{2}} (1-t)^{n'+\frac{1}{2}} C^{|\nu|\sigma}(lm, l'm') A_{mm'}^\sigma \delta_{k, n+n'-1} \quad (3.36)$$

Buradaki $p \equiv nlm, p' \equiv n'l'm', q \equiv kv\sigma, k = n + n' - 1$, Gaunt sayısını ve $A_{mm'}^\sigma$ kat sayısının analitik ifadeleri (I.I. Guseinov, 1970) makalesinde verilmiştir.

(3.32) ve (3.33) denklemlerindeki $W_{p_1 p_1' p}^{\alpha N}(\zeta_1, \zeta_1', z; \bar{R}_{ca}, 0)$ ve $W_{p_1 p_1' p}^{\alpha N}(\zeta_1, \zeta_1', z; 0, \bar{R}_{ab})$ ifadeleri tek merkezli $W_{pp'q}(\zeta, \zeta', z)$ ifadesiyle aşağıdaki gibi ifade olunur.

$$W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; 0, \bar{R}_{ga}) = \lim_{N' \rightarrow \infty} \sum_{\mu'=1}^{N'} \sum_{\nu'=0}^{\mu'-1} \sum_{\sigma'=-\nu'}^{\nu'} W_{q' p' q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; 0, 0) V_{pq'}^{*\alpha N'}(\zeta, \zeta'; \bar{R}_{ga}) \quad (3.37)$$

$$W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; 0, \bar{R}_{ga}) = \sum_{\nu'=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{\sigma'=-\nu'}^{\nu'} W_{pp'q'}(\zeta, \zeta', z) V_{q' q}^{*\alpha N}(z, z; \bar{R}_{ga}) \quad (3.38)$$

$$W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; \bar{R}_{ha}, 0) = \lim_{N' \rightarrow \infty} \sum_{\mu'=1}^{N'} \sum_{\nu'=0}^{\mu'-1} \sum_{\sigma'=-\nu'}^{\nu'} W_{pq'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; 0, 0) V_{p'q'}^{\alpha N'}(\zeta', \zeta'; \bar{R}_{ha}). \quad (3.39)$$

(3.37), (3.38) ve (3.39) denklemlerine dahil olan $V_{pq'}^{*\alpha N'}(\zeta, \zeta'; \bar{R}_{ga})$ ifadesi aşağıdaki gibidir.

$$V_{n^*lm, \mu\nu\sigma}^{\alpha N}(\zeta, \zeta'; \bar{R}) = \sum_{\mu'=\nu+1}^N \Omega_{\mu\mu'}^{\alpha\nu}(N) S_{n^*lm, \mu'-\alpha\nu\sigma}(\zeta, \zeta'; \bar{R}) \quad (3.40)$$

Burada,

$$\Omega_{\mu\kappa}^{\alpha\nu}(N) = \left[\frac{[2(k-\alpha)]!}{(2\kappa)!} \right]^{\frac{1}{2}} \sum_{\mu'=\max(\mu,\kappa)}^N (2\mu')^\alpha \omega_{\mu'\mu}^{\alpha\nu} \omega_{\mu'\kappa}^{\alpha\nu} \quad (3.41)$$

$$\omega_{\mu\mu'}^{\alpha\nu} = (-1)^{\mu'-\nu-1} \left[\frac{(\mu'+\nu+1)!}{(2\mu)^\alpha (\mu'+\nu+1-\alpha)!} F_{\mu'+\nu+1-\alpha}(\mu+\nu+1-\alpha) \right. \\ \left. \times F_{\mu'-\nu-1}(\mu-\nu-1) F_{\mu'-\nu-1}(2\mu') \right]^{-1/2} \quad (3.42)$$

Burada $F_\mu(k) = k! / [\mu!(k-\mu)!]$ ve $S_{n^*lm,\mu\nu\sigma}$ integrali STO bazında lineer olmayan örtme integralidir. İfadesi aşağıdaki gibidir:

$$S_{n^*lm,\mu\nu\sigma}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) = \int \chi_{n^*lm}^*(\zeta, \vec{r}_a) \chi_{\mu\nu\sigma}(\zeta, \vec{r}_b) dV. \quad (3.43)$$

(3.34) ve (3.35) denklemlerinde $W_{p_1 p_1' p}^{\alpha N}(\zeta_1, \zeta_1', z; \vec{R}_{ca}, \vec{R}_{ab})$ ve

$W_{p_1 p_1' p}^{\alpha N}(\zeta_1, \zeta_1', z; \vec{R}_{cb}, \vec{R}_{ab})$ ifadeleri için (3.38) ve (3.39) dikkate alırsak

$$W_{p p' q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; \vec{R}_{hg}, \vec{R}_{ga}) = \lim_{N' \rightarrow \infty} \sum_{\mu'=1}^{N'} \sum_{\nu'=0}^{\mu'-1} \sum_{\sigma'=-\nu'}^{\nu'} W_{pq' q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; 0, \vec{R}_{ga}) V_{p'q'}^{\alpha N'}(\zeta', \zeta'; \vec{R}_{hg}), \quad (3.44)$$

$$W_{pp' q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; \vec{R}_{ha}, \vec{R}_{ga}) = \lim_{N' \rightarrow \infty} \sum_{\mu'=1}^{N'} \sum_{\nu'=0}^{\mu'-1} \sum_{\sigma'=-\nu'}^{\nu'} W_{q'p' q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; \vec{R}_{ha}, 0) V_{pq'}^{*\alpha N'}(\zeta, \zeta'; \vec{R}_{ga}), \quad (3.45)$$

ifadeleri elde edilir.

3.1.5. Çok Merkezli İntegral Çeşitleri

Bu taşıma formüllerinden faydalanarak çok merkezli integrallerin analitik ifadeleri aşağıda bulunmuştur.

Çok merkezli çekirdek integralleri aşağıdaki gibidir.

$$I_{p_1 p_1'}^{ac,b}(\zeta_1, \zeta_1') = \int \chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_{a1}) \chi_{p_1'}(\zeta_1', \vec{r}_{c1}) \frac{1}{r_{b1}} dv_1, \quad (3.46)$$

Burada $p_1 \equiv n_1 l_1 m_1$, $p_1' \equiv n_1' l_1' m_1'$

$$\chi_{nlm}(\zeta, \bar{r}) = [(2n)!]^{-1/2} (2\zeta)^{n+1/2} r^{n-1} e^{-\zeta r} S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.47)$$

$S_{lm}(\theta, \varphi)$ kompleks ($S_{lm} \equiv Y_{lm}$) gerçek küresel harmonik fonksiyonlar aşağıdaki gibidir.

$$S_{lm}(\theta, \varphi) = P_{|m|}(\cos\theta) \Phi_m(\varphi), \quad (3.48)$$

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} P_{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (3.49)$$

Burada $P_{|m|}$ normalleştirilmiş asosiyel Legendre fonksiyonudur (Gradshteyn ve ark., 1980)

$$P_{|m|}(x) = (1-x^2)^{\frac{\lambda}{2}} \sum_{k=0}^{E(\frac{l-\lambda}{2})} \left(\frac{2l+1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} B_{l\lambda}^k x^{l-\lambda-2k} \quad (3.50)$$

$$\text{Burada} \begin{cases} \frac{l-\lambda}{2} & \text{\textit{\textit{çift ise } } } l-\lambda \\ \frac{l-\lambda-1}{2} & \text{\textit{\textit{tek ise } } } l-\lambda, \end{cases} \quad (3.51)$$

$$B_{l\lambda}^k = \frac{(-1)^k F_k(\lambda+k) F_{l-k}(2l-2k) F_{l-\lambda-2k}(l-k)}{2^l \sqrt{F_\lambda(l) F_\lambda(l+\lambda)}} \quad (3.52)$$

Kompleks küresel harmonikler için

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad (3.53)$$

Gerçek küresel harmonik için

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi(1+\delta_{m0})}} \begin{cases} \cos|m|\varphi & \text{for } m \geq 0 \\ \sin|m|\varphi & \text{for } m < 0 \end{cases} \quad (3.54)$$

şeklinde verilmektedir.

Kompleks ve reel küresel fonksiyonların kartezyen koordinatlarla ifadesi

$$S_{lm}(x, y, z) = \left(\frac{2l+1}{2\pi(1+\delta_{m0})} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\sigma=0}^{\lambda} {}^{(2)}(-1)^{\frac{\sigma-1+\delta_{m\lambda}}{2}} F_{\sigma}(\lambda) \left(\frac{x}{r} \right)^{\lambda-\sigma} \left(\frac{y}{r} \right)^{\sigma} \times \sum_{k=0}^{E(\frac{l-\lambda}{2})} B_{l\lambda}^k \left(\frac{y}{r} \right)^{l-\lambda-2k}, \quad (3.55)$$

$$T_{lm}(x, y, z) = \left(\frac{2}{2l+1} \right)^{\frac{1}{2}} r^l \sum_{k=0}^{\frac{1}{2}((l-m)-\frac{1}{2}(1-(-1)^{l-m}))} \left(\frac{z}{r} \right)^{l-|m-2k|} \frac{1}{2^l} \left(\frac{(2l+1)}{2F_{|m|}(l)F_{|m|}(l+|m|)} \right)^{\frac{1}{2}} \times (-1)^k F_k(k+|m|) F_{l-k}(2l-2k) F_{l-|m-2k}(l-k) \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{x+iy}{r} \right)^{|m|} \quad m \geq 0 \text{ için} \\ \left(\frac{x-iy}{r} \right)^{|m|} \quad m < 0 \text{ için} \end{array} \right\} \quad (3.56)$$

şeklinde bulunur.

Üç merkezli çekirdek etkileşimi integrali

$$I_{p_1 p_1'}^{ac,b}(\zeta_1, \zeta_1') = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l W_{p_1 p_1' p}^{\alpha N}(\zeta_1, \zeta_1', z; \bar{R}_{ca}, 0) J_p(z, \bar{R}_{ab}) \quad (3.57)$$

$$I_{p_1 p_1'}^{ac,b}(\zeta_1, \zeta_1') = \left(\frac{2}{z} \right)^{1/2} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N W_{p_1 p_1' k}^{\alpha N}(\zeta_1, \zeta_1', z; \bar{R}_{ca}, \bar{R}_{ab}) 2^n n! [(2n)!]^{-1/2} \quad (3.58)$$

$$I_{p_1 p_1'}^{ac,b}(\zeta_1, \zeta_1') = \left(\frac{2}{z} \right)^{1/2} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N W_{p_1 p_1' k}^{\alpha N}(\zeta_1, \zeta_1', z; \bar{R}_{cb}, \bar{R}_{ab}) 2^n n! [(2n)!]^{-1/2}. \quad (3.59)$$

İki merkezli çekirdek etkileşimi integrali

$$I_{p_1 p_1'}^{aa,b}(\zeta_1, \zeta_1') = \sum_{\nu=|l_1-l_1'|}^{l_1+l_1'} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{p_1 p_1' q}(\zeta_1, \zeta_1', z) J_q(z, \bar{R}_{ab}) \quad (3.60)$$

$$I_{p_1 p_1'}^{ab,b}(\zeta_1, \zeta_1') = \left(\frac{2}{z} \right)^{1/2} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N W_{p_1 p_1' k}^{\alpha N}(\zeta_1, \zeta_1', z; 0, \bar{R}_{ab}) 2^n n! [(2n)!]^{-1/2}. \quad (3.61)$$

Bir merkezli çekirdek etkileşimi integrali

$$I_{p_1 p_1'}(\zeta_1, \zeta_1') \equiv I_{p_1 p_1'}^{aa,a}(\zeta_1, \zeta_1') = \delta_{l_1 l_1'} \delta_{m_1 m_1'} \frac{(n_1 + n_1' - 1)!}{[(2n_1)! (2n_1')!]^{1/2}} x_1^{n_1 + \frac{1}{2}} x_1'^{n_1' + \frac{1}{2}} z, \quad (3.62)$$

Burada $k \equiv n00$, $x_1 = \frac{2\zeta_1}{z}$, $x_1' = \frac{2\zeta_1'}{z}$ ve $z = \zeta_1 + \zeta_1'$. (3.61) ve (3.62) denklemlerindeki

$J_p(z, \vec{R}_{ab})$ ifadesi temel çekirdek etkileşim integralidir. STO bazındaki ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$J_{nlm}(z, \vec{R}_{ab}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int \chi_{nlm}^*(z, \vec{r}_{a1}) \frac{1}{r_{b1}} dv_1. \quad (3.63)$$

$$J_{nlm}(z, \vec{R}_{ab}) = 2^n \sqrt{\frac{2}{F_n(2n)z}} \delta_{l0} \delta_{m0} \quad \text{için } \vec{R}_{ab} = 0 \quad (3.64)$$

$$J_{nlm}(z, \vec{R}_{ab}) = 2^n \sqrt{\frac{2}{F_n(2n)z}} F_n(n+l+1)(l+1)! \\ \times \frac{1}{x^{l+1}} [1 - e^{-x} \sum_{k=0}^{n+l} \gamma_k(n, l) \frac{x^k}{k!}] \frac{\sqrt{4\pi}}{2l+1} S_{lm}^*(\Theta_{ab}, \Phi_{ab}) \quad \text{için } \vec{R}_{ab} \neq 0, \quad (3.65)$$

Burada $F_m(n) = (n!)/(m!(n-m)!)$, $x = z\vec{R}_{ab}$ ve

$$\gamma_k(n, l) = 1 - \frac{F_{2l+1}(k)}{F_{n-l}(n+l+1)}. \quad (3.66)$$

3.1.6. İki Elektronlu ve İki Merkezli İntegraller

İki elektronlu dört merkezli değişim integralini

$$I_{p_1 p_1', p_2 p_2'}^{ac, bd}(\zeta_1 \zeta_1', \zeta_2 \zeta_2') = \iint \chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_{a1}) \chi_{p_1'}(\zeta_1', \vec{r}_{c1}) \frac{1}{r_{21}} \chi_{p_2}(\zeta_2, \vec{r}_{b2}) \chi_{p_2'}^*(\zeta_2', \vec{r}_{d2}) dv_1 dv_2. \quad (3.67)$$

$$I_{p_1 p_1', p_2 p_2'}^{ac, bd}(\zeta_1 \zeta_1', \zeta_2 \zeta_2') = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=0}^{\mu-1} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{p_1 p_1' q}^{\alpha N}(\zeta_1 \zeta_1' z; \vec{R}_{ca}, 0) \\ \times \lim_{N' \rightarrow \infty} \sum_{\mu'=1}^{N'} W_{p_2 p_2' q'}^{\alpha N'}(\zeta_2 \zeta_2' z'; \vec{R}_{db}, \vec{R}_{ba}) j_{\mu\nu, \mu'\nu'}(z, z') \quad (3.68)$$

Üç merkezli değişim integrali

$$I_{p_1 p_1', p_2 p_2'}^{ac, ad}(\zeta_1 \zeta_1', \zeta_2 \zeta_2') \\ = \iint \chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_{a1}) \chi_{p_1'}(\zeta_1', \vec{r}_{c1}) \frac{1}{r_{21}} \chi_{p_2}(\zeta_2, \vec{r}_{a2}) \chi_{p_2'}^*(\zeta_2', \vec{r}_{d2}) dv_1 dv_2. \quad (3.69)$$

$$I_{p_1 p'_1, p_2 p'_2}^{ac, ad} \left(\zeta_1 \zeta'_1, \zeta_2 \zeta'_2 \right) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=0}^{\mu-1} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{p_1 p'_1 q}^{\alpha N} * \left(\zeta_1 \zeta'_1 z; \bar{R}_{ca}, 0 \right) \quad (3.70)$$

$$\times \lim_{N' \rightarrow \infty} \sum_{\mu'=1}^{N'} W_{p_2 p'_2 q'}^{\alpha N} \left(\zeta_2 \zeta'_2 z'; \bar{R}_{da}, 0 \right) j_{\mu\nu, \mu'\nu'}(z, z')$$

İki merkezli değişim integrali

$$I_{p_1 p'_1, p_2 p'_2}^{ac, ac} \left(\zeta_1 \zeta'_1, \zeta_2 \zeta'_2 \right) = \iint \chi_{p_1}^* \left(\zeta_1, \bar{r}_{a1} \right) \chi_{p'_1} \left(\zeta'_1, \bar{r}_{c1} \right) \frac{1}{r_{21}} \chi_{p_2} \left(\zeta_2, \bar{r}_{a2} \right) \chi_{p'_2}^* \left(\zeta'_2, \bar{r}_{c2} \right) dv_1 dv_2. \quad (3.71)$$

$$I_{p_1 p'_1, p_2 p'_2}^{ac, ac} \left(\zeta_1 \zeta'_1, \zeta_2 \zeta'_2 \right) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=0}^{\mu-1} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{p_1 p'_1 q}^{\alpha N} * \left(\zeta_1 \zeta'_1 z; \bar{R}_{ca}, 0 \right) \quad (3.72)$$

$$\times \lim_{N' \rightarrow \infty} \sum_{\mu'=1}^{N'} W_{p_2 p'_2 q'}^{\alpha N} \left(\zeta_2 \zeta'_2 z'; \bar{R}_{ca}, 0 \right) j_{\mu\nu, \mu'\nu'}(z, z')$$

Burada $q \equiv \mu\nu\sigma$ ve $q' \equiv \mu'\nu\sigma$.

Üç merkezli hibrit integrali

$$I_{p_1 p'_1, p_2 p'_2}^{aa, bd} \left(\zeta_1 \zeta'_1, \zeta_2 \zeta'_2 \right) = \iint \chi_{p_1}^* \left(\zeta_1, \bar{r}_{a1} \right) \chi_{p'_1} \left(\zeta'_1, \bar{r}_{a1} \right) \frac{1}{r_{21}} \chi_{p_2} \left(\zeta_2, \bar{r}_{b2} \right) \chi_{p'_2}^* \left(\zeta'_2, \bar{r}_{d2} \right) dv_1 dv_2. \quad (3.73)$$

$$I_{p_1 p'_1, p_2 p'_2; q}^{aa, bd} \left(\zeta_1 \zeta'_1, \zeta_2 \zeta'_2 \right) = \sum_{\nu=0}^{\mu-1} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{p_1 p'_1 q}^{\alpha N} * \left(\zeta_1 \zeta'_1 z \right) \lim_{N' \rightarrow \infty} \sum_{\mu'=1}^{N'} W_{p_2 p'_2 q'}^{\alpha N} \left(\zeta_2 \zeta'_2 z'; \bar{R}_{db}, \bar{R}_{ba} \right) \quad (3.74)$$

$$\times j_{\mu\nu, \mu'\nu'}(z, z')$$

İki merkezli hibrit integrali

$$I_{p_1 p'_1, p_2 p'_2}^{aa, ad} \left(\zeta_1 \zeta'_1, \zeta_2 \zeta'_2 \right) = \iint \chi_{p_1}^* \left(\zeta_1, \bar{r}_{a1} \right) \chi_{p'_1} \left(\zeta'_1, \bar{r}_{a1} \right) \frac{1}{r_{21}} \chi_{p_2} \left(\zeta_2, \bar{r}_{a2} \right) \chi_{p'_2}^* \left(\zeta'_2, \bar{r}_{d2} \right) dv_1 dv_2. \quad (3.75)$$

$$I_{p_1 p'_1, p_2 p'_2; q}^{aa, ad} \left(\zeta_1 \zeta'_1, \zeta_2 \zeta'_2 \right) = \sum_{\nu=0}^{\mu-1} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{p_1 p'_1 q}^{\alpha N} * \left(\zeta_1 \zeta'_1 z \right) \quad (3.76)$$

$$\lim_{N' \rightarrow \infty} \sum_{\mu'=1}^{N'} W_{p_2 p'_2 q'}^{\alpha N} \left(\zeta_2 \zeta'_2 z'; \bar{R}_{da}, 0 \right) j_{\mu\nu, \mu'\nu'}(z, z')$$

İki merkezli Coulomb integrali

$$I_{p_1 p'_1, p_2 p'_2}^{aa, bb} \left(\zeta_1 \zeta'_1, \zeta_2 \zeta'_2 \right) = \iint \chi_{p_1}^* \left(\zeta_1, \bar{r}_{a1} \right) \chi_{p'_1} \left(\zeta'_1, \bar{r}_{a1} \right) \frac{1}{r_{21}} \chi_{p_2} \left(\zeta_2, \bar{r}_{b2} \right) \chi_{p'_2}^* \left(\zeta'_2, \bar{r}_{b2} \right) dv_1 dv_2. \quad (3.77)$$

$$I_{p_1 p_1', p_2 p_2'; q}^{aa, bb} \left(\zeta_1 \zeta_1', \zeta_2 \zeta_2' \right) = \sum_{\nu=0}^{\mu-1} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{p_1 p_1' q}^{\alpha N} \left(\zeta_1 \zeta_1' z \right) \lim_{N' \rightarrow \infty} \sum_{\mu'=1}^{N'} W_{p_2 p_2' q'}^{\alpha N} \left(\zeta_2 \zeta_2' z'; 0, \bar{R}_{ba} \right) \times j_{\mu\nu, \mu'\nu'} \left(z, z' \right) \quad (3.78)$$

Buradaki $q \equiv \mu\nu\sigma$ ve $\mu = n_1 + n_1' - 1$ ve $q' \equiv \mu'\nu\sigma$.

Bir merkezli Coulomb integrali

$$I_{p_1 p_1', p_2 p_2'}^{aa, aa} \left(\zeta_1 \zeta_1', \zeta_2 \zeta_2' \right) = \iint \chi_{p_1}^* \left(\zeta_1, \bar{r}_{a1} \right) \chi_{p_1'} \left(\zeta_1', \bar{r}_{a1} \right) \frac{1}{r_{21}} \chi_{p_2} \left(\zeta_2, \bar{r}_{a2} \right) \chi_{p_2'}^* \left(\zeta_2', \bar{r}_{a2} \right) dv_1 dv_2. \quad (3.79)$$

$$I_{p_1 p_1', p_2 p_2'}^{aa, aa} \left(\zeta_1 \zeta_1', \zeta_2 \zeta_2' \right) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=0}^{\mu-1} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{p_1 p_1' q}^{\alpha N} \left(\zeta_1 \zeta_1' z \right) \times \lim_{N' \rightarrow \infty} \sum_{\mu'=1}^{N'} W_{p_2 p_2' q'}^{\alpha N} \left(\zeta_2 \zeta_2' z' \right) j_{\mu\nu, \mu'\nu'} \left(z, z' \right) \quad (3.80)$$

Buradaki $q \equiv \mu\nu\sigma$ ve $\mu = n_1 + n_1' - 1$, $q' \equiv \mu'\nu\sigma$ ve $\mu' = n_2 + n_2' - 1$.

(3.70)-(3.80) denklemlerine dahil olan $j_{\mu\nu, \mu'\nu'} \left(z, z' \right)$ ifadesinin analitik ifadesi aşağıdaki gibidir (I.I. Guseinov, 1997).

$$j_{\mu\nu, \mu'\nu'} \left(z, z' \right) = \frac{2^{\mu+\mu'+1}}{z' \sqrt{zz'} x^{\nu+1}} \left[\frac{(2\nu+2) F_{\mu-\nu-1}(\mu+\nu+1)}{(2\nu+1) F_{\mu+\nu+1}(2\mu) F_{\mu'-\nu}(2\mu') F_{\mu'-\nu}(\mu'+\nu)} \right]^{1/2} \times \left(1 - \sum_{k=0}^{\mu+\nu} \gamma_k(\mu, \nu) F_k(\mu'-\nu+k) \frac{x^k}{(1+x)^{\mu'-\nu+k+1}} \right) \quad (3.81)$$

Burada $F_m(n) = (n!)/(m!(n-m)!)$, $x = \frac{z}{z'}$ ve

$$\gamma_k(n, l) = 1 - \frac{F_{2l+1}(k)}{F_{n-l}(n+l+1)}. \quad (3.82)$$

3.1.7. STO Bazında Örtme İntegrali

Çok merkezli integrallere dahil olan STO bazındaki lineer olmayan örtmenin integral ifadesi aşağıdaki gibidir.

$$S_{nlm, n'l'm'} \left(p, t; \theta, \varphi \right) = \int \chi_{nlm}^* \left(\zeta, \bar{r}_a \right) \chi_{n'l'm'} \left(\zeta', \bar{r}_b \right) dV \quad (3.83)$$

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

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = (2\zeta)^{n+\frac{1}{2}} [(2n)!]^{-\frac{1}{2}} r^{n-1} e^{-\zeta r} S_{lm}(\theta, \phi). \quad (3.84)$$

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

$$S_{nl\lambda, n'l'\lambda}(p, t; 0, 0) = S_{nl\lambda, n'l'\lambda}(p, t) = \int \chi_{nl\lambda}^*(\zeta, \vec{r}_a) \chi_{n'l'\lambda}(\zeta', \vec{r}_b) dV \quad (3.85)$$

Burada $\lambda = |m| = |m'|$. (3.85) denklemini eliptik koordinat sisteminden ve yardımcı fonksiyonlar faydalanılarak analitik ifadesi aşağıdaki gibi elde edilir.

$$S_{nl\lambda, n'l'\lambda}(p, t) = N_{m'}(p, t) \sum_{\alpha=-\lambda}^l {}^{(2)} \sum_{\beta=\lambda}^{l'} {}^{(2)} g_{\alpha\beta}^q(l\lambda, l'\lambda) \sum_{q=0}^{\alpha+\beta} F_q(\alpha + \lambda, \beta - \lambda) \times \sum_{m=0}^{n+n-\alpha-\beta} F_m(n - \alpha, n' - \beta) A_{n+n'-\alpha-\beta-m+q}(p) B_{m+q}(pt) \quad (3.86)$$

olarak elde edilir. (3.86) denklemindeki $A_n(p)$ ve $B_n(pt)$ yardımcı fonksiyonlardır (I.I. Guseinov ve Mamadov, 2005).

$$A_n(p) = \int_1^\infty \xi^n e^{-p\xi} d\xi = \frac{n! e^{-p}}{p^{n+1}} \sum_{s=0}^n \frac{p^s}{s!} \quad (3.87)$$

$$B_n(pt) = \int_1^{-1} \eta^n e^{-p\eta} d\eta = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1+(-1)^n}{n+1} & t=0 \\ (-1)^{n+1} A_n(-pt) - A_n(pt) & t>0 \end{array} \right\} \quad (3.88)$$

$$N_{m'}(p, t) = \frac{(p(1+t))^{n+\frac{1}{2}} (p(1-t))^{n'+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!(2n')!}} \quad (3.89)$$

$$F_k(n, s) = \sum_{\sigma=0}^s (-1)^\sigma F_{k-\sigma}(n) F_\sigma(s) \quad (3.90)$$

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

$$T_{lm,l'm'}^\lambda(\theta, \varphi) = \frac{2}{1 + \delta_{\lambda 0}} \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} {}^{(2)}C_{m,-m',m-m'}^{ll'L} C_{\lambda,-\lambda,0}^{ll'L} \left(\frac{4\pi}{2L+1} \right)^{\frac{1}{2}} Y_{L,m-m'}(\theta, \varphi), \quad (3.94)$$

Gerçek fonksiyonlar için dönme katsayısının ifadesi

$$T_{lm,l'm'}^\lambda(\theta, \varphi) = \frac{2(-1)^{\gamma+\gamma'}}{(1 + \delta_{\lambda 0})[(1 + \delta_{m0})(1 + \delta_{m'0})]^{\frac{1}{2}}} \sum_{i=-1}^1 {}^{(2)}\sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} {}^{(2)}(\varepsilon_{m0})^{\delta_{i,\varepsilon_{mm'}}} \\ \times C_{i\gamma,\gamma',i\gamma+\gamma'}^{ll'L} C_{\lambda,-\lambda,0}^{ll'L} \left[\frac{2\pi(1 + \delta_{M_i,0})}{2L+1} \right]^{\frac{1}{2}} S_{LM_i}(\theta, \varphi). \quad (3.95)$$

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

$\sum {}^{(2)}$ toplamın ikişer ikişer artığını gösterir. (3.94) ve (3.95) denklemindeki $C^{ll'L}$ katsayılar Clebsch-Cordan katsayılarıdır (I.I. Guseinov, 2005).

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

$$T_{lm,l'm'}^\lambda(\theta, \varphi) = \delta_{mm'} \delta_{\lambda|m'|} \begin{cases} 1 & \text{for } \theta = 0, \varphi = 0 \\ (-1)^{l+l'} & \text{for } \theta = \pi, \varphi = 0 \end{cases}. \quad (3.96)$$

$$\sum_{m=-l}^l T_{lm,lm}^\lambda(\theta, \varphi) = \frac{2}{1 + \delta_{\lambda 0}}, \quad (3.97)$$

$$\sum_{\lambda=0}^l T_{lm,lm'}^\lambda(\theta, \varphi) = \delta_{mm'}, \quad (3.98)$$

$$\sum_{m=-l}^l \sum_{m'=-l'}^{l'} T_{lm,l'm'}^{*\lambda}(\theta, \varphi) T_{lm,l'm'}^{\lambda'}(\theta, \varphi) = \frac{2}{1 + \delta_{\lambda 0}} \delta_{\lambda\lambda'}. \quad (3.99)$$

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

BÖLÜM-4**ARAŞTIRMALARI BULGULAR VE TARTIŞMALAR****4.1 Bazı Atom Ve Molekül Sistemlerinin Elektrik Yüküyle Etkileşimi**

Klasik mekanikten belli olduğu gibi yüklü iki cisimi birbirinden d kadar uzağa yaklaştırmak için bir enerji harcamak gerekir. Çünkü yükler birbirini iter veya çeker. Eğer yükler birbirini itiyorsa cisimleri sonsuz uzaklıktan getirip yaklaştırmak için bizim bir enerji harcamamız gerekir. Eğer çekiyorlarsa biz enerji harcamayız, bu işi yükler kendiliğinden yapar yani enerji verirler. Yük miktarları q_1 ve q_2 olan iki cisimi sonsuz uzaklıktan d uzaklığına getirmek istiyorsak yapılması gereken iş :

$$E_p = k \frac{q_1 q_2}{d} \quad (4.1)$$

formülünden bulunur. Yapılan iş potansiyel enerji olarak depolanacağından bu formül birbirinden d kadar uzaktaki q_1 ve q_2 yüklü cisimlerin potansiyel enerjisini verir.

Elektriksel Potansiyel ise noktasal bir q yükünün kendisinden d kadar uzaktaki bir noktada oluşturduğu yükün potansiyel

$$V = k \frac{q}{d} \quad (4.2)$$

bağlantısıyla elde edilir. Yani (4.1) denklemindeki q_2 yükünü $+1$ alırsak (4.2) denklemini buluruz. Biz çalışmamızda (4.1) denklemindeki $q_2 = +1$ kabul edersek potansiyel enerjimiz potansiyelin ifadesine eşit olur. Eğer $q_2 = -1$ olarak kabul edersek potansiyel enerjimiz $-V$ 'ye eşit olacaktır. Yapacağımız çalışmamızda yani atom ve molekül sistemleriyle etkileşen elektrik yükünün potansiyel enerjisini incelerken elektrik yükümüzü her yerde $+1$ yük olarak götüreceğiz. Yaptığımız incelemelerde ve hesaplamalarda kullanacağımız birim atomik birimdir.

Kuantum mekaniğine göre elektrik yükü, atom veya molekül sistemlerinin elektronlarıyla ve çekirdekleriyle etkileşim içindedir. Elektrik yükü pozitif yüklü ise sistemim pozitif yükleri (çekirdek) tarafından itilecek negatif yükleri (elektronlar) tarafından çekilecektir. Fakat elektrik yükü negatif yüklü ise tam tersi olarak sistemin pozitif yükleri (çekirdek) tarafından çekilecek negatif yükleri (elektronlar) tarafından itilecektir.

4.1.1. Atom-molekül sistemlerinin elektrik yükü ile etkileşimi

Kuantum mekaniğine göre bir g noktasındaki elektrik yükünün atom veya molekül sistemiyle etkileşim operatörü aşağıdaki gibidir:

$$\hat{\phi}(\vec{r}_{og}) = \hat{\phi}_N(\vec{r}_{og}) + \hat{\phi}_E(\vec{r}_{og}), \quad (4.3)$$

Buradaki birinci terim çekirdek ile elektrik yükü arası ikinci terim ise atomun veya molekülün elektronları ile elektrik yükü arasındaki etkileşimi göstermektedir.

Çekirdek-elektron yükünün etkileşimi:

$$\hat{\phi}_N(\vec{r}_{og}) = \sum_b \frac{Z_b}{|\vec{r}_{og} - \vec{R}_{ob}|} = \sum_b \frac{Z_b}{r_{bg}} \quad (4.4)$$

Elektronların-elektrik yükü ile etkileşimi:

$$\hat{\phi}_E(\vec{r}_{og}) = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{og} - \vec{r}_{oi}|} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{ig}}. \quad (4.5)$$

Burada z_b b çekirdeğine ait atom ağırlığıdır ($b \equiv a, c, \dots$). \vec{r}_{og} vektörü orijinden g noktasındaki elektrik yüküne olan uzaklıktır.

Sistemimizin dalga fonksiyonu u_i ise potansiyel enerjinin matris elemanı aşağıda gibi olur.

$$\phi(\vec{r}_{og}) = \int u_i^* \left(\sum_b \frac{Z_b}{r_{bg}} - \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{ig}} \right) u_i dv \quad (4.6)$$

Buradaki u_i moleküler orbitaller STO'lara bağlı lineer kombinasyonu aşağıdaki gibidir.

$$u_i = \sum_p \chi_p C_{pi} \quad (4.7)$$

Burada χ_p Slater orbitalleri ve C_{pi} 'ler ise lineer kombinasyon katsayılarıdır.

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = [(2n)!]^{-1/2} (2\zeta)^{n+1/2} r^{n-1} e^{-\zeta r} S_{lm}(\theta, \varphi), \quad (4.8)$$

$S_{lm}(\theta, \varphi)$ kompleks ($S_{lm} \equiv Y_{lm}$) veya gerçek küresel harmoniklerdir. u_i 'lerin (4.7) denklemindeki ifadesi (4.6) te yerine yazarsak

$$\varphi(\vec{r}_{og}) = \int \sum_p \chi_p^* C_{pi}^* \left(\sum_b \frac{Z_b}{r_{bg}} - \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{ig}} \right) \sum_{p'} \chi_{p'} C_{p'i} dv \quad (4.9)$$

ifadesini elde ederiz.

İntegralimizin çekirdekle elektrik yükünün etkileşimini inceleyelim:

$$\varphi_N(\vec{r}_{bg}) = \int \sum_p \chi_p^* C_{pi}^* \sum_b \frac{Z_b}{r_{bg}} \sum_{p'} \chi_{p'} C_{p'i} dv \quad (4.10)$$

Burada $\sum_b \frac{Z_b}{r_{bg}}$ sabit olduğu için integralin dışına çıkarabiliriz. Böylece (4.10) denkleminiz aşağıdaki gibi elde ederiz.

$$\varphi_N(\vec{r}_{bg}) = \sum_b \frac{Z_b}{r_{bg}} \int \sum_p \chi_p^* C_{pi}^* \sum_{p'} \chi_{p'} C_{p'i} dv \quad (4.11)$$

u_i moleküler orbitallerin ortanormal özelliklerini dikkate alırsak integralimiz aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\int u_i^* u_i' dv = \delta_{ii'} \quad (4.12)$$

$$\int \sum_p \chi_p^* C_{pi}^* \sum_{p'} \chi_{p'} C_{p'i} dv = \delta_{pp'} \delta_{pi, p'i} \quad (4.13)$$

Böylece çekirdek ile elektrik yükünü etkileşimi aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\varphi_N(\vec{r}_{bg}) = \sum_b \frac{Z_b}{r_{bg}} \quad (4.14)$$

Şimdi (4.9) denkleminde elektronlar ile elektrik yükünün integralini inceleyelim:

$$\varphi_E(\vec{r}_{og}) = - \int \sum_p \chi_p C_{pi}^* \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{ig}} \sum_{p'} \chi_{p'} C_{p'i} dv \quad (4.15)$$

(3.28) ifadesinden yararlanarak (4.15) ifadesini aşağıdaki gibi elde ederiz.

$$\varphi_E(\vec{r}_{og}) = -2 \sum_{i=1}^{\kappa} f_i I_i^g, \quad (4.15)$$

$\kappa = \kappa_c + \kappa_0$ açık ve kapalı kabukların sayısıdır. Kapalı (κ_c) ve açık (κ_0) kabuk, f_i ise açık ve kapalı kabuklarda elektronların bulunma olasılığıdır.

$$f_i = \frac{N_i}{N_{0i}} \quad (4.16)$$

Burada N_i orbital de bulunan elektron sayısı N_{0i} ise orbitalin maksimum aldığı elektron sayısıdır.

$$I_i^g = \int u_i^*(\vec{r}_1) u_i(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{g1}} dv_1, \quad (4.17)$$

$$I_i^g = \sum_{p_1 p_1'} C_{p_1 i}^* C_{p_1' i} I_{p_1 p_1'}^{ac,g}(\zeta_1, \zeta_1'), \quad (4.18)$$

$$I_{p_1 p_1'}^{ac,g}(\zeta_1, \zeta_1') = \int \chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_{a1}) \chi_{p_1'}(\zeta_1', \vec{r}_{c1}) \frac{1}{r_{g1}} dv_1. \quad (4.19)$$

(4.19) denklemini çok merkezli çekirdek etkileşim integralidir. (3.31) ve (3.32) denklemlerinden faydalanırsak (4.19) ifademiz aşağıdaki gibi elde edilir.

$$I_{p_1 p_1'}^{aa,g}(\zeta_1, \zeta_1') = \sum_{l=|l_1-l_1'|}^{l_1+l_1'} \sum_{m=-l}^l W_{p_1 p_1' p}(\zeta_1, \zeta_1', z) J_p(z, \vec{R}_{ag}) \quad (4.20)$$

$$I_{p_1 p_1'}^{ac,g}(\zeta_1, \zeta_1') = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l W_{p_1 p_1' p}^{\alpha N}(\zeta_1, \zeta_1', z; \vec{R}_{ca}, 0) J_p(z, \vec{R}_{ag}). \quad (4.21)$$

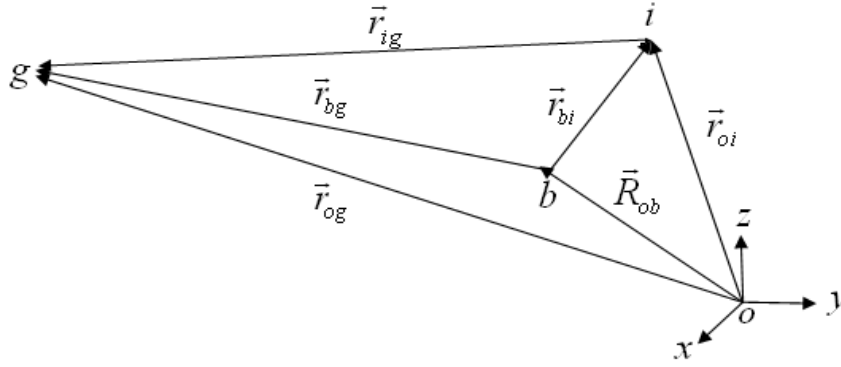
Buradaki;

$$J_p(z, \vec{R}_{ag}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int \chi_p^*(z, \vec{r}_{a1}) \frac{1}{r_{g1}} dv_1 = J_{nl}(z, R_{ag}) S_{lm}(\theta_{ag}, \varphi_{ag}) \quad (4.22)$$

$$J_{nl}(z, R_{ab}) = \frac{2^n (2/F_n(2n)z)^{1/2} F_n(n+l+1)(l+1)!}{(2l+1)(zR_{ag})^{l+1}} [1 - e^{-zR_{ag}} \sum_{k=0}^{n+l} \gamma_k(n, l) \frac{(zR_{ag})^k}{k!}] \quad (4.23)$$

(4.14), (4.20), (4.21) ve (4.23) denklemleri (4.9) denkleminde kullanılarak atom ve molekül sistemlerini elektrik yükü ile etkileşim potansiyeli için analitik ifadesi aşağıdaki gibi bulunur.

$$\begin{aligned} \varphi(\vec{r}_{og}) = & \sum_b \frac{Z_b}{r_{bg}} - 2 \sum_{i=1}^K f_i \sum_{p_1 p_1'} C_{p_1 i}^* C_{p_1' i} \sqrt{4\pi} \\ & \times \begin{cases} \sum_{l=|l_1-l_1'|}^{l_1+l_1'} \sum_{m=-l}^l W_{p_1 p_1' p}(\zeta_1, \zeta_1', z) J_{nl}(z, R_{ag}) S_{lm}^*(\theta_{ag}, \varphi_{ag}) & \text{for } c \equiv a \\ \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{l=0}^{N-1} \sum_{m=-l}^l \left[\sum_{n=l+1}^N W_{p_1 p_1' p}^{\alpha N}(\zeta_1, \zeta_1', z; \vec{R}_{ca}, 0) \right] J_{nl}(z, R_{ag}) S_{lm}^*(\theta_{ag}, \varphi_{ag}) & \text{for } c \neq a \end{cases} \end{aligned} \quad (4.24)$$



Şekil 4. Atom veya molekül ile g noktasındaki elektrik yükünün etkileşimi

4.1.2. Moleküller ile elektrik yükü arasındaki etkileşimler

İki atom veya iki molekül sistemleriyle elektrik yükü arasındaki etkileşimler aşağıdaki gibidir

$$V = V_{mm'} + V_{ne'} + V_{en'} + V_{ee'} \quad (4.25)$$

Burada çekirdekler arasındaki etkileşim operatörü

$$V_{mm'} = \sum_b \sum_{b'} \frac{Z_b Z_{b'}}{R_{bb'}} \quad (4.26)$$

Elektrik yükü ile molekülün çekirdeğinin etkileşimi operatörü

$$V_{ne'} = -2 \sum_b \sum_i^K Z_b f_{i'} \int \frac{1}{r_{b1}} u_{i'}^*(\vec{r}_1) u_{i'}(\vec{r}_1) dv_1, \quad (4.27)$$

ve elektronlar arası etkileşim operatörü

$$V_{ee'} = 4 \sum_i^{\kappa} \sum_{i'}^{\kappa'} f_i f_{i'} \int u_i^*(\vec{r}_1) \left[\int u_i^*(\vec{r}_2) u_{i'}(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{21}} dv_2 \right] u_i(\vec{r}_1) dv_1 \quad (4.28)$$

u_i moleküler orbitallerine (4.26)-(4.28) denklemindeki operatörler uygulanarak, açık kabuklu ve kapalı kabuklu atomların ve moleküllerin elektrik yüküyle etkileşimi için ortalama değeri aşağıdaki gibi elde edilir.

$$V_{nn'} = \sum_b \sum_{b'} \frac{Z_b Z_{b'}}{R_{bb}} \quad (4.29)$$

$$V_{ne'} = -2 \sum_b \sum_{i'}^{\kappa'} Z_b f_{i'} \sum_{p'q'} C_{p'i}^* C_{q'i} J_{p'q'}^{b,a'd'}(\zeta', \eta') \quad (4.30)$$

$$V_{en'} = -2 \sum_i^{\kappa} \sum_{b'} f_i Z_{b'} \sum_{pq} C_{pi}^* C_{qi} J_{pq}^{ad,b'}(\zeta, \eta) \quad (4.31)$$

$$V_{ee'} = 4 \sum_i^{\kappa} \sum_{i'}^{\kappa'} f_i f_{i'} \sum_{pq} C_{pi}^* C_{qi} \sum_{p'q'} C_{p'i}^* C_{q'i} J_{pq;p'q'}^{ad;a'd'}(\zeta, \eta; \zeta', \eta') \quad (4.32)$$

(4.30)-(4.32) denklemlerine $J_{p'q'}^{b,a'd'}(\zeta', \eta')$, $J_{pq}^{ad,b'}(\zeta, \eta)$ ve $J_{pq;p'q'}^{ad;a'd'}(\zeta, \eta; \zeta', \eta')$ ifadeleri (3.32) ifadesinden faydalanarak aşağıdaki gibi analitik ifadeleri bulunmuştur.

$$J_{p'q'}^{ba'd'}(\zeta', \eta') = \lim_{N' \rightarrow \infty} \sum_{u=1}^{N'} \sum_{v=0}^{u-1} \sum_{s=-v}^{v'} W_{p'q'k'}^{\alpha N'}(\zeta', \eta', z'; \vec{R}_{d'a'}, 0) J_k(z', \vec{R}_{ba'}) \quad (4.33)$$

$$J_{pq}^{adb'}(\zeta, \eta) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{u=1}^N \sum_{v=0}^{u-1} \sum_{s=-v}^v W_{pqk}^{\alpha N}(\zeta, \eta, z; \vec{R}_{da}, 0) J_k(z, \vec{R}_{ab'}) \quad (4.34)$$

$$J_{pq;p'q'}^{ad;a'd'}(\zeta, \eta; \zeta', \eta') = \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ N' \rightarrow \infty}} \sum_{u=1}^N \sum_{v=0}^{u-1} \sum_{s=-v}^v \sum_{u'=1}^{N'} \sum_{v'=0}^{u'-1} \sum_{s'=-v'}^{v'} W_{pqk}^{\alpha N}(\zeta, \eta, z; \vec{R}_{da}, 0) W_{p'q'k'}^{\alpha N'}(\zeta', \eta', z'; \vec{R}_{d'a'}, 0) K_{kk'}(z, z'; \vec{R}_{aa'}), \quad (4.35)$$

burada; $\alpha = 1, 0, -1, -2, \dots$ ve

$J_k(z', \vec{R}_{ba'})$, $J_k(z, \vec{R}_{ab'})$ ve $K_{kk'}(z, z'; \vec{R}_{aa'})$ katsayılar iki merkezli temel integrallerdir.

$$J_{k'}(z', \bar{R}_{ba'}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int \frac{1}{r_{b1}} \chi_{k'}^*(z', \bar{r}_{a'1}) dV_1 \quad (4.36)$$

$$J_k(z, \bar{R}_{ab'}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int \chi_k^*(z, \bar{r}_{a1}) \frac{1}{r_{b1}} dV_1 \quad (4.37)$$

(4.38) ve (4.37) denklemlerinin analitik ifadesi (4.23) denkleminde verilmiştir.

$$K_{kk'}(z, z'; \bar{R}_{aa'}) = \frac{1}{4\pi} \int \chi_k^*(z, \bar{r}_{a1}) \frac{1}{r_{21}} \chi_{k'}(z', \bar{r}_{a'2}) dV_1 dV_2 . \quad (4.38)$$

(4.38) denklemindeki a' merkezini a 'ya taşımak için (3.40) denkleminde faydalanmamız gerekir.

$$K_{kk'}(z, z'; \bar{R}_{aa'}) = \sum_{n'=\nu+1}^N V_{nlm, n'\nu\sigma}^{aN}(z, z'; \bar{R}_{aa'}) K_{n'\nu\sigma n\mu\nu\sigma}(z, z'). \quad (4.39)$$

Burada, $k = nlm$ ve $k' = \mu\nu\sigma$ ve

$$K_{n'\nu\sigma, \mu\nu\sigma}(z, z') = \frac{2^{n'+\mu+1}}{z' \sqrt{zz'} x^{\nu+1}} \left[\frac{(2\nu+2) F_{n'-\nu-1}(n'+\nu+1)}{(2\nu+1) F_{n'+\nu+1}(2n') F_{\mu-\nu}(2\mu) F_{\mu-\nu}(\mu-\nu)} \right]^{\frac{1}{2}} \times \left[1 - \sum_{k=0}^{n'+\nu} \gamma_k(n', \nu) F_k(\mu-\nu+k) \frac{x^k}{(1-x)^{\mu-\nu+k+1}} \right] \quad (4.40)$$

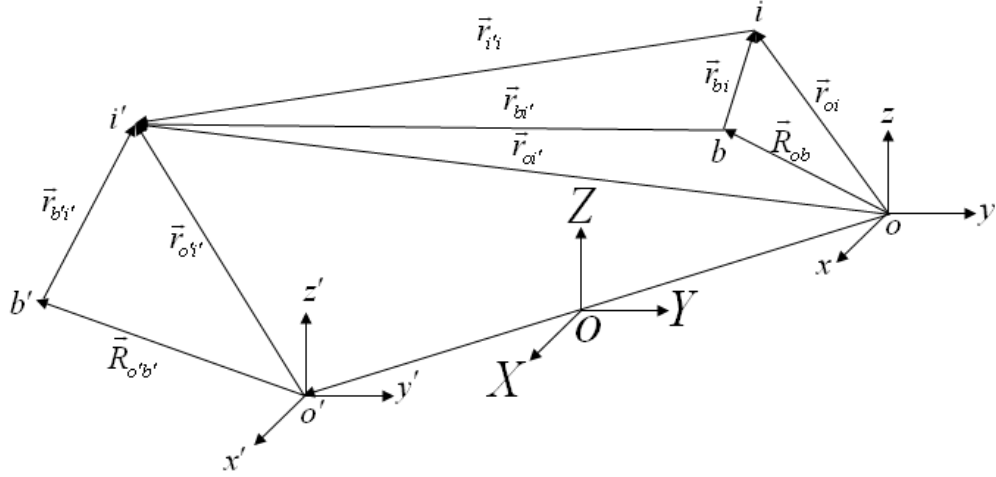
şeklinde dir. Burada $F_m(n) = (n!)/(m!(n-m)!)$, $z = \zeta_1 + \zeta'_1$, $z' = \zeta_2 + \zeta'_2$, $x = \frac{z}{z'}$, ve

$\gamma_k(n', \nu)$ ifadesi (3.66) da verilmiştir.

Böylece iki atom veya iki molekül sistemleriyle elektrik yükü arasındaki etkileşimler aşağıdaki gibi elde edilmiştir.

$$V = \sum_b \sum_{b'} \frac{Z_b Z_{b'}}{R_{bb'}} - 2 \sum_b \sum_{i'}^{k'} Z_b f_{i'} \sum_{p'q'} C_{p'i}^* C_{qi} J_{p'q'}^{b,a'd'}(\zeta', \eta') - 2 \sum_i \sum_{b'}^k f_i Z_{b'} \sum_{pq} C_{pi}^* C_{qi} J_{p'q'}^{ad,b'}(\zeta, \eta) \quad (4.41)$$

$$\times 4 \sum_i \sum_{i'}^{k'} f_i f_{i'} \sum_{pq} C_{pi}^* C_{qi} \sum_{p'q'} C_{p'i}^* C_{q'i} J_{pq;p'q'}^{ad;a'd'}(\zeta, \eta; \zeta', \eta')$$



Şekil 5. Birden fazla sistemlerin elektrik yükü ile etkileşimi

4.1.3. Bazı Sistemler İle Elektrik Yükünün Etkileşimine Örnekler

Elektrik yükü (pozitif yük) atomun çekirdeği tarafından itilecek elektronları tarafından ise çekilecektir. Biz çalışmamızda açık kabuklu ve kapalı kabuklu atomların elektrik yükü ile R uzaklığına bağlı hesaplamalar ve incelemeler yaptık. R uzaklığının belirli bir değerinde potansiyel enerjinin minimum olduğunu grafikler çizerek gösterdik. Örnek olarak kapalı kabuklu argon atomu inceleyelim.

Ar atomunun HFR denklemlerinin çözümünden bulunan (4.7) denklemdeki C_{pi} matrisi ve perdelenme sabitleri aşağıdaki gibidir (Clemeti ve Roetti, 1974).

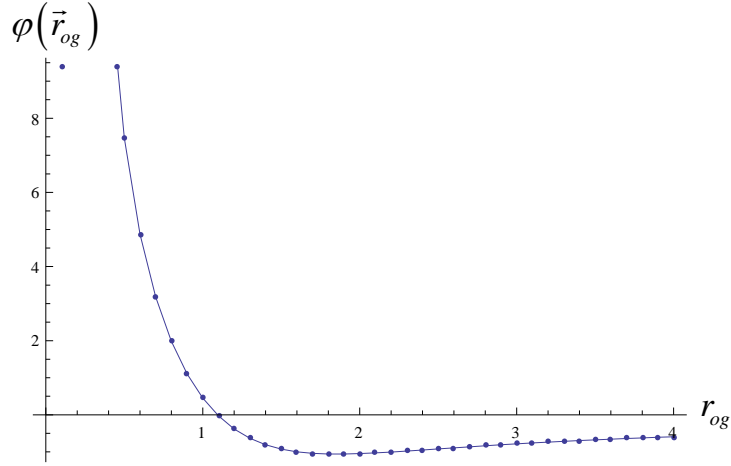
$$C_{pi} = \begin{pmatrix} -0.9974766 & -0.3179617 & 0 & 0 & 0 & 0.10744903 & 0 & 0 & 0 \\ -0.002781 & -0.0371055 & 0 & 0 & 0 & 1.3347942 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.9854007 & 0 & 0 & 0 & -0.3362162 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.9854007 & 0 & 0 & 0 & -0.3362162 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.9854007 & 0 & 0 & 0 & -0.3362162 \\ 0.0097492 & 1.0711504 & 0 & 0 & 0 & -0.8759832 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.0485266 & 0 & 0 & 0 & 1.0400486 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.0485266 & 0 & 0 & 0 & 1.0400486 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.0485266 & 0 & 0 & 0 & 1.0400486 \end{pmatrix} \quad (4.42)$$

$$\zeta_{1s} = 17.5075, \zeta_{2s} = 6.1152, \zeta_{2p_x} = \zeta_{2p_y} = \zeta_{2p_z} = 7.0041, \zeta_{3s} = 2.5856, \\ \zeta_{3p_x} = \zeta_{3p_y} = \zeta_{3p_z} = 2.2547 \text{ ve } z=18. \quad (4.43)$$

(4.24), (4.42) ve (4.43) ifadelerinden yararlanarak Ar atomu için $\theta = \pi/3$ ve $\varphi = \pi/6$ değerlerinde $\varphi(\vec{r}_{og})$ potansiyel enerjinin R'ye bağlı değerleri ve grafiği aşağıdaki gibi elde edilmiştir.

Çizelge 1. r uzaklığına bağlı olarak Ar atomuyla elektrik yükünün etkileşim potansiyel enerjisi $\theta = \pi/3$ ve $\phi = \pi/6$

\bar{r}_{og}	0.1	0.4	0.7	1.0	1.3	1.6	1.9	2.2	2.5	2.8	3.1
$\varphi(\bar{r}_{og})$	123.33	11.94	3.17	0.45	-0.63	-0.99	-1.05	-1.00	-0.91	-0.83	-0.75



Şekil 6. Argon atomunun elektrik yükü ile etkileşim potansiyel grafiği
 $\theta = \pi/3$ ve $\phi = \pi/6$ ve $r = 0.1, 0.3, 0.7, \dots, 4.0$ (au)

Açık kabuklu atom örnek olarak Al atomunu inceleyelim:

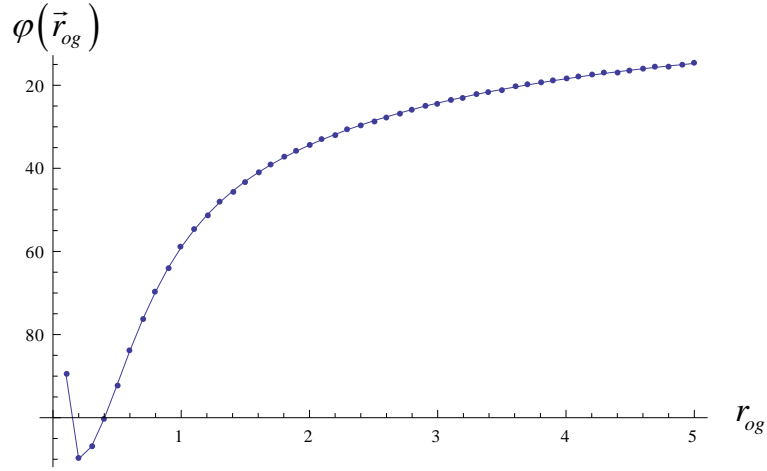
Al atomunun HFR denklemlerinin çözümünden bulunan (4.7) denklemindeki C_{pi} matrisi ve perdelenme sabitleri aşağıdaki gibidir (Clemeti ve Roetti, 1974).

$$C_{pi} = \begin{pmatrix} 0.99715 & 0.29212 & 0.06461 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0.01031 & -1.03804 & -0.25127 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -0.00151 & -0.00474 & 1.02775 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.98155 & 0 & 0 & 0.26618 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.98155 & 0 & 0 & 0.26618 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0.98155 & 0 & 0 & 0.26618 \\ 0 & 0 & 0 & 0.08301 & 0 & 0 & -1.01361 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.08301 & 0 & 0 & -1.01361 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.08301 & 0 & 0 & -1.01361 \end{pmatrix} \quad (4.44)$$

$$\begin{aligned} \zeta_{1s} &= 12.59100, \zeta_{2s} = 4.10672, \zeta_{2p_x} = \zeta_{2p_y} = \zeta_{2p_z} = 4.48186, \zeta_{3s} = 1.37236, \\ \zeta_{3p_x} = \zeta_{3p_y} = \zeta_{3p_z} &= 1.35545, f_1 = f_2 = f_3 = f_4 = f_5 = f_6 = 1, f_7 = \frac{1}{6} \text{ ve } z=13. \end{aligned} \quad (4.45)$$

Çizelge 2. r uzaklığına bağlı olarak Al atomuyla elektrik yükünün etkileşim potansiyel enerjisi $\theta = \pi/3$ ve $\phi = \pi/6$

z	0.1	0.4	0.7	1.0	1.3	1.6	1.9	2.2	2.5	2.8	3.1
$\varphi(\vec{r}_{og})$	-89.26	-100.17	-76.30	-58.98	-48.16	-41.00	-35.83	-31.82	-28.57	-25.86	-23.56



Şekil 7. Alüminyum atomunun elektrik yükü ile etkileşim potansiyel grafiği
 $\theta = \pi/3$ ve $\phi = \pi/6$ ve $r = 0.1, 0.3, 0.7, \dots, 4.0$ (a.u)

Lineer moleküle örnek olarak N_2 molekülünü inceleyelim:

N_2 molekülünün HFR denklemlerinin çözümünden bulunan (4.7) denklemindeki koordinatları, C_{pi} matrisi ve perdelenme sabitleri aşağıdaki gibidir (Ransil, 1960).

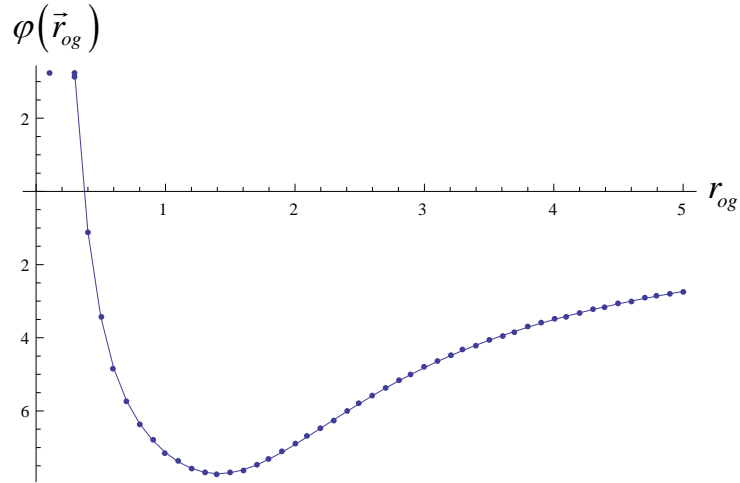
$$\begin{array}{ccc}
 & x & y & z \\
 N_1 & 0 & 0 & 0 \\
 N_2 & 0 & 0 & 1.094
 \end{array}$$

$$\zeta_{1s} = 6.70, \zeta_{2s} = 1.95, \zeta_{2p_x} = \zeta_{2p_y} = \zeta_{2p_z} = 1.95 \text{ ve } z=7.$$

$$C_{pi} = \begin{pmatrix} 0.70447 & 0.00842 & 0.00182 & 0.70447 & 0.00842 & 0.00182 & 0 & 0 \\ -0.70437 & -0.01972 & -0.00857 & 0.70437 & 0.01972 & 0.00857 & 0 & 0 \\ 0.16890 & -0.48828 & -0.23970 & 0.16890 & -0.48828 & -0.23970 & 0 & 0 \\ 0.16148 & -0.74124 & 0.26578 & -0.16148 & 0.74124 & -0.26578 & 0 & 0 \\ -0.06210 & 0.40579 & -0.60324 & -0.06210 & 0.40579 & -0.60324 & 0 & 0 \\ -0.10969 & 1.20696 & 1.21625 & 0.10969 & -1.20696 & -1.21625 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0.62450 & -0.62450 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.83452 & -0.83452 \end{pmatrix} \quad (4.46)$$

Çizelge 3. r uzaklığına bağlı olarak N_2 molekülüyle elektrik yükünün etkileşim potansiyel enerjisi $\theta = \pi/4$ ve $\phi = \pi/2$

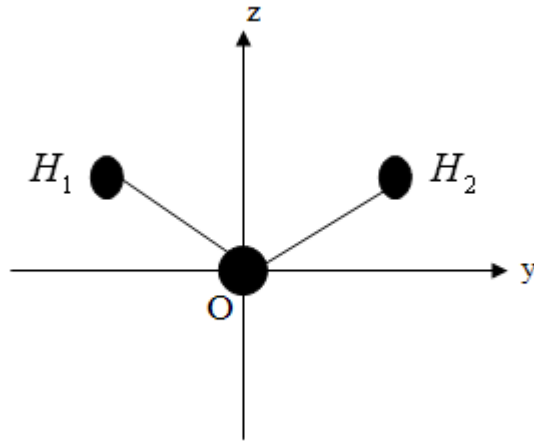
\vec{r}_{og}	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
$\varphi(\vec{r}_{og})$	44.65	-3.42	-7.13	-7.59	-6.91	-5.79	-4.81	-4.06	-3.50	-3.07	-2.73



Şekil 8. N_2 molekülünün elektrik yükü ile etkileşim potansiyel grafiği

$$\theta = \pi/4 \text{ ve } \phi = \pi/2, \alpha = 0, N = 5 \text{ ve } r = 0.1, 0.5, 1.0, \dots, 5.0 \text{ (a.u)}$$

H_2O molekülünün geometrik yapısı ve HFR denklemlerinin çözümünden bulunan (4.7) denklemindeki koordinatları, C_{pi} matrisi, perdelenme sabitleri ve geometrik şekli aşağıdaki gibidir.

Şekil 9. H_2O molekülünün geometrisi

H_2O molekülünün koordinatları aşağıdaki gibidir.

	x	y	z
H_1	0	1.430456	1.107118
H_2	0	-1.430456	1.107118
O	0	0	0

$$\zeta_{H_1 1s} = \zeta_{H_2 1s} = 1.186, \quad \zeta_{O 1s} = 7.6579, \quad \zeta_{O 2s} = 2.2458,$$

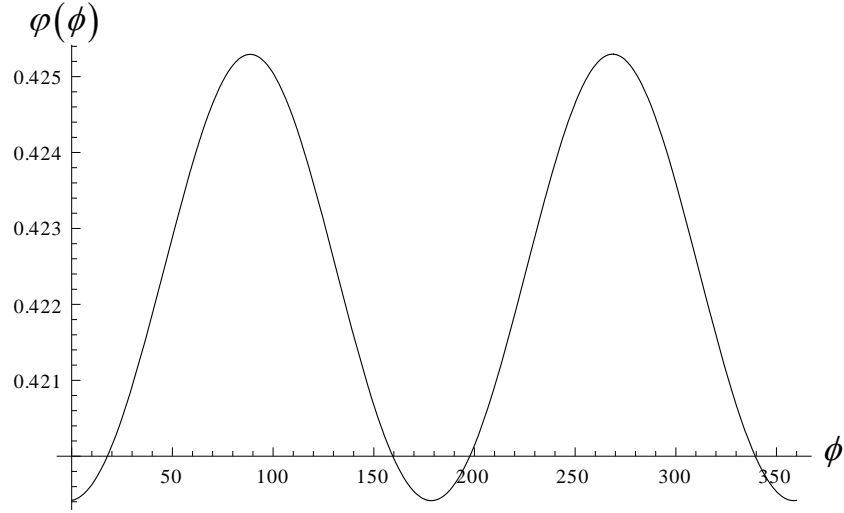
$$\zeta_{O 2p_x} = \zeta_{O 2p_y} = \zeta_{O 2p_z} = 2.2266, \quad z_{H_1} = z_{H_2} = 1 \text{ ve } z_O = 8.$$

H_2O molekülünün C_{pi} matrisi

$$C_{pi} = \begin{pmatrix} 0.003625 & 0.146971 & -0.447927 & 0.275161 & 0 & 0.797767 & 0.860081 \\ 0.003627 & 0.146932 & 0.448031 & 0.274904 & 0 & 0.798754 & -0.859201 \\ -0.996828 & -0.221775 & 0.000020 & 0.094458 & 0 & 0.120192 & 0.000069 \\ -0.015224 & 0.843259 & -0.000108 & -0.533135 & 0 & -0.892857 & -0.000508 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0.000001 & -0.000051 & -0.609715 & -0.000023 & 0 & 0.000605 & -0.993860 \\ -0.003141 & 0.134035 & 0.000060 & 0.781634 & 0 & -0.734437 & -0.000509 \end{pmatrix} \quad (4.47)$$

Çizelge 4. ϕ açısına bağlı olarak H_2O molekülüyle elektrik yükünün etkileşim potansiyel enerjisi $\theta = \pi/2$ ve $r = 10$, (a.u.) $\alpha = 0$, $N = 5$ ve $0 \leq \phi \leq 2\pi$

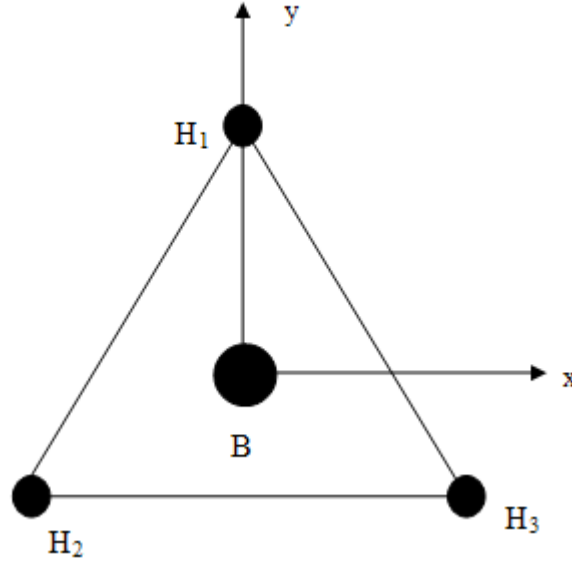
ϕ	$\varphi(\phi)$
0	0.419418
30	0.420916
60	0.423855
90	0.425289
120	0.423601
150	0.420677
180	0.419419
210	0.420918
240	0.423858
270	0.425291
300	0.423603
330	0.420678
360	0.419418



Şekil 10. H_2O molekülünün elektrik yükü ile etkileşim potansiyel grafiği

$$\theta = \pi/2 \text{ ve } r = 10, \text{ (a.u.) } \alpha = 0, N = 5 \text{ ve } 0 \leq \phi \leq 2\pi$$

BH_3 molekülünün geometrik ve HFR denklemlerinin çözümünden bulunan (4.7) denklemindeki koordinatlar C_{pi} matrisi, perdelenme sabitleri ve geometrik şekli aşağıdaki gibidir.

Şekil 11. BH_3 molekülünün geometrik yapısı

BH_3 molekülünün koordinatları aşağıdaki gibidir (I.I. Guseinov ve ark. 2009).

$$\zeta_{H_1 1s} = \zeta_{H_2 1s} = \zeta_{H_3 1s} = 1.186, \quad \zeta_{B 1s} = 4.67939, \quad \zeta_{B 2s} = 1.28808,$$

$$\zeta_{B 2p_x} = \zeta_{B 2p_y} = \zeta_{B 2p_z} = 1.2.066, \quad z_{H_1} = z_{H_2} = 1 \text{ ve } z_B = 5.$$

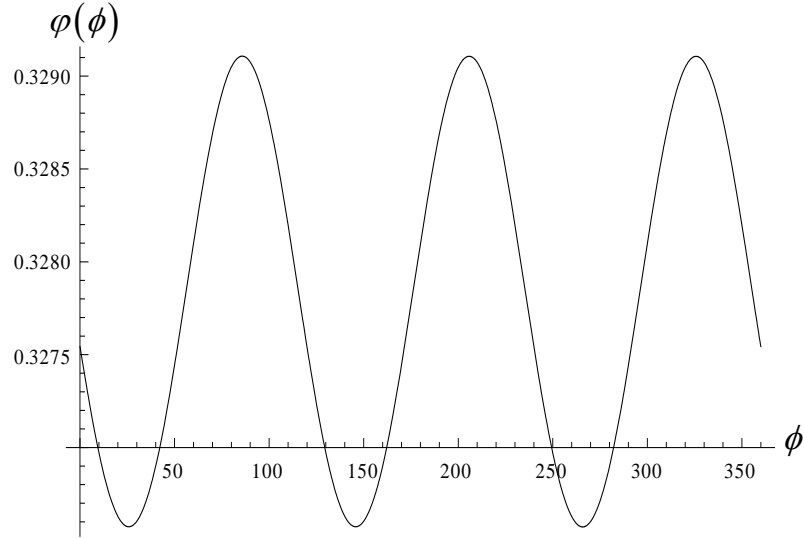
	x	y	z
H_1	0	2.26014	0
H_2	1.95734	-1.13007	0
H_3	1.95734	-1.13007	0
B	0	0	0

BH_3 molekülünün C_{pi} matrisi

$$C_{pi} = \begin{pmatrix} 0.00370 & -0.24290 & -0.85513 & 0 & 0.44504 & 0 & 1.18377 & 0 \\ 0.00370 & -0.24290 & -0.85513 & 0.38544 & -0.22252 & 1.02516 & -0.59188 & 0 \\ 0.00370 & -0.24290 & -0.85513 & -0.38544 & -0.22252 & -1.02516 & -0.59188 & 0 \\ -0.99670 & 0.18782 & -0.16559 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -0.01919 & -0.59633 & 1.64208 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0.56649 & 0 & 1.33484 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.56649 & 0 & -1.33483 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.48)$$

Çizelge 5. ϕ açısına bağlı olarak BH_3 molekülüyle elektrik yükünün etkileşim potansiyel enerjisi $\theta = \pi/2$ ve $r = 10$, (a.u.) $\alpha = 0$, $N = 5$ ve $0 \leq \phi \leq 2\pi$

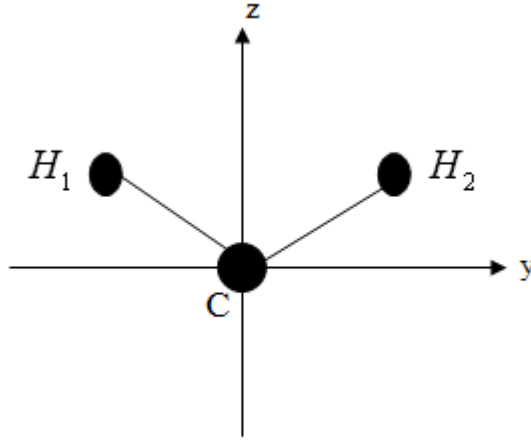
ϕ	$\varphi(\phi)$
0	0.327543
30	0.326603
60	0.328099
90	0.329075
120	0.327544
150	0.326603
180	0.328099
210	0.329074
240	0.327542
270	0.326602
300	0.328098
330	0.329074
360	0.327543



Şekil 12. BH_3 molekülünün elektrik yükü ile etkileşim potansiyel grafiği

$$\theta = \pi/2 \text{ ve } r = 10, \text{ (a.u.) } \alpha = 0, N = 5 \text{ ve } 0 \leq \phi \leq 2\pi$$

Açık kabuklu CH_2 molekülünün geometrik yapısı ve HFR denklemlerinin çözümünden bulunan (4.7) denklemiindeki koordinatları, C_{pi} matrisi, perdelenme sabitleri ve geometrik şekli aşağıdaki gibidir (I.I. Guseinov ve ark. 2010).

Şekil 13. CH_2 molekülün geometrik yapısı

CH_2 molekülünün koordinatları ve f_i ise açık ve kapalı kabuklarda elektronların bulunma olasılığı aşağıdaki gibidir.

	x	y	z
H_1	0	-1.87080	0.82512
H_2	0	1.87080	0.82512
C	0	0	0

$$\zeta_{H_1 1s} = \zeta_{H_2 1s} = 1.186, \quad \zeta_{C 1s} = 5.6727, \quad \zeta_{C 2s} = 1.6083,$$

$$\zeta_{C 2p_x} = \zeta_{C 2p_y} = \zeta_{C 2p_z} = 1.5679, \quad z_{H_1} = z_{H_2} = 1 \text{ ve } z_C = 6,$$

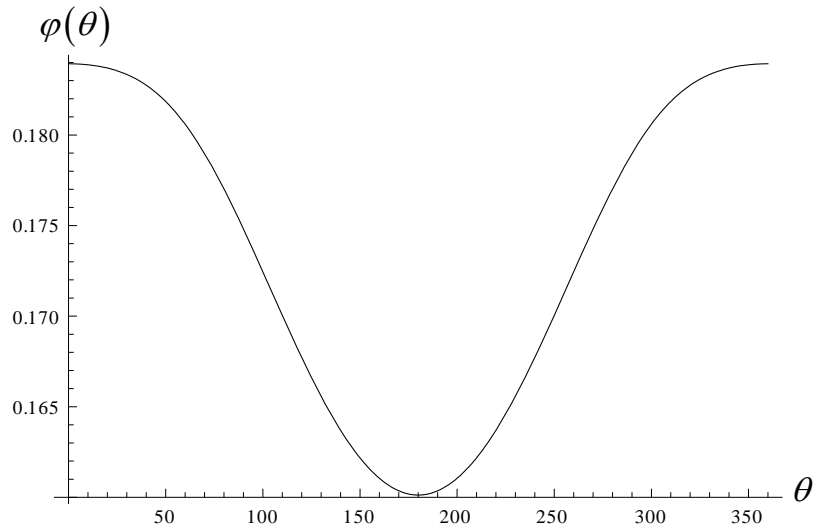
$$f_1 = f_2 = f_3 = 1, \quad f_4 = f_5 = 1/2.$$

CH_2 molekülünün C_{pi} matrisi

$$C_{pi} = \begin{pmatrix} -0.05139 & -0.39548 & -0.37507 & 0.05985 & 0 & 1.00681 & -0.92331 \\ -0.05139 & 0.39548 & 0.37507 & 0.05987 & 0 & -1.00681 & 0.92331 \\ 0.98565 & 0.17461 & 0 & 0.05082 & 0 & 0 & -0.23585 \\ 0.08929 & -0.50158 & 0 & -0.25954 & 0 & 0 & 1.38258 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.59130 & 0 & 0 & 1.27727 & 0 \\ 0.02801 & 0.00866 & 0 & 0.95562 & 0 & 0 & 0.50373 \end{pmatrix} \quad (4.49)$$

Çizelge 6. θ açısına bağlı olarak CH_2 molekülüyle elektrik yükünün etkileşim potansiyel enerjisi $\phi = \pi/2$ ve $r = 10$, (a.u.) $\alpha = 0$, $N = 5$ ve $0 \leq \theta \leq 2\pi$

θ	$\varphi(\theta)$
0	0.183929
30	0.183339
60	0.180597
90	0.174817
120	0.167719
150	0.162178
180	0.160128
210	0.162179
240	0.167719
270	0.174818
300	0.180597
330	0.183339
360	0.183929

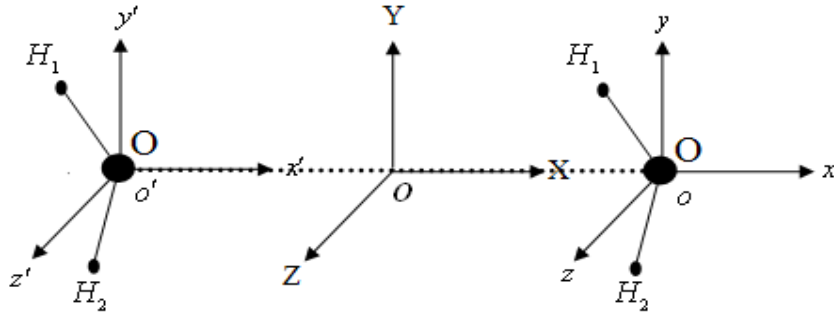


Şekil 14. CH_2 molekülünün elektrik yükü ile etkileşim potansiyel grafiği

$$\phi = \pi/2 \text{ ve } r = 10, (\text{a.u.}) \alpha = 0, N = 5 \text{ ve } 0 \leq \theta \leq 2\pi$$

İki tane H_2O molekülünün elektrik yüküyle etkileşimini (4.41) ve (4.47) ifadelerinden yararlanarak inceleyelim.

İki tane H_2O molekülünün geometrik şekli aşağıdaki gibidir.

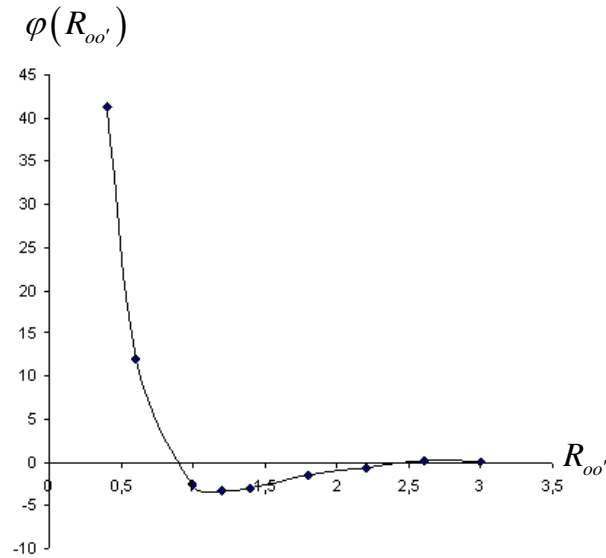


Şekil 15. İki tane H_2O molekülün geometrik yapısı

İki tane H_2O molekülünün elektrik yüküyle etkileşim hesaplamaları ve grafiği aşağıdaki gibi elde edilmiştir.

Çizelge 7. $R_{oo'}$ uzaklığına bağlı olarak iki tane H_2O molekülüyle elektrik yükünün etkileşim potansiyel enerjisi

$R_{oo'}$	0.4	0.6	1.2	1.8	2.2	2.6	3.0
$V(R_{oo'})$	41.28	12.11	-3.29	-1.47	-0.63	-0.20	0.05



Şekil 16. İki tane H_2O molekülün potansiyel enerjisinin $R_{oo'}$ uzaklığına göre değişimi

BÖLÜM 5**SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

Bu çalışmada atom-molekül sistemlerinin elektrik yüküyle etkileşim potansiyel enerjisi incelenmiştir. Ar ve Al atomları ile elektrik yükünün etkileşimleri literatürle yapılan çalışmalarla (Murselov ve ark., 2005) uyum sağladığı görülmüştür. Bildiğimiz kadarıyla literatürde yapılan çalışmalarda kabalı kabuklu atomlar ile elektrik yükünün etkileşimi incelenmiştir açık kabuklu atomlar için incelenmemiştir. Bizim çalışmamızda kapalı kabuklu ve açık kabuklu atomlar ile elektrik yükü arasındaki etkileşim genelleştirilerek incelenmiştir.

Molekül ile elektrik yükü arasındaki etkileşim potansiyeli için literatürde kapalı kabuklu ve lineer moleküller için hesaplamalar yapılmıştır (Faisal,1970). Çalışmamızda kapalı kabuklu ve açık kabuklu moleküller için incelemeler yapılmıştır. Hem kapalı kabuklu hem de açık kabuklu lineer veya lineer olmayan moleküllerin elektrik yüküyle etkileşim potansiyeli genelleştirilerek incelenmiştir. İncelediğimiz kapalı kabuklu N₂ molekülü literatürle uyum sağladığı görülmüştür (Faisal, 1970).

İncelediğimiz kapalı ve açık kabuklu lineer ve lineer olmayan moleküllerin elektrik yüküyle etkileşim potansiyel enerjisinin simetriye uyumlu olup olmadığına bakılmıştır. Yapılan hesaplamalardan ve çizilen grafiklerden simetriye uyumlu olduğu görüldü..

İki tane atom-atom, atom –molekül ve molekül-molekül sistemleri ile elektrik yükü arasındaki etkileşimler için analitik ifade elde edilmiştir. Örnek olarak iki tane H₂O molekülüyle elektrik yükü arasındaki etkileşim incelenmiş ve literatürle uyumluluk sağladığı görülmüştür. (Sanit ve ark. 1990) ve (Hodges ve ark. 2003).

Enerji ihtiyacımız doğayı kirleten fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil yakıtların yakın gelecekte bitecek olması bilim insanlarını çevreyi kirletmeyen alternatif enerji kaynaklarına yönelmelerine sebep olmuştur. Bunların en başında gelen hidrojen enerjisidir. Dünyamız hidrojenle çok zengindir. Çünkü dünyamızın yüzde yetmişini oluşturan suyun yapısında hidrojen bulunmaktadır. Su molekülünün elektrolizi sonucu ortaya hidrojen ve oksijen açığa çıkar. Hidrojeni ve oksijeni depo edip, sonrada ikisini birleştirdiğimizde su molekülü artı çevreyi kirletmeyen enerji açığa çıkar. Fakat elektroliz olayını başlatmak için verilen enerji, elde edilen enerjiden çoktur. Bunun sebebi ise anot ve katotta kullanılan metallerin elektrik yükünü kolay alıp kolayca verememesinden kaynaklanmaktadır.

Yaptığımız bu çalışma sayesinde kuantum kimyasal hesaplamalar yaparak bu metallerin hangilerinin elektrik yükünü daha kolay alıp kolay vereceğini veya metallerin nerelerinde potansiyel enerjinin minimum olduğunu önceden söyleyebileceğiz. Deneysel çalışmalarda bu özellikler dikkate alındığında çok azda olsa hidrojen enerjisi elde edilmesine katkıda bulunacaktır.

Yine barajlarda ve rüzgar gülleriyle üretilen enerjileri depolamak çok zor veya kapasitesi düşük akülerle depolanabilmektedirler. Yaptığımız kuantumsal hesaplamalar deneysel çalışan bilim insanlarına bu enerjilerin depolanmasında katkı sağlayabileceğini söyleyebiliriz.

KAYNAKLAR

- Argon S., 1982. Lectures on Exponential Decay of Solutions of Second-Order Elliptic Equations: *Bound on Eigenfunctions of N-Body Schrödinger Operators* (Princeton University, Princeton, NJ,).
- Bardsley, J. N., ve Mandl, F., 1968. *Resonant Scattering of Electrons by Molecules*. *Rep. Prog. Phys.*, 31; 471-531.
- Barnett M. P., 2002. Digital Erosion in the Evaluation of Molecular Integrals. *Theor. Chem. Acc.*, 107; 241.
- Bernard J. Ransil, 1960. Studies in Molecular Structure. II. LCAO-MO-SCF Wave Functions for Selected First-Row Diatomic Molecules, *Reviews of Modern Physics*, 32: 245-254.
- Burge P.G ve Sinfailam A.L., 1970. Electron-Molecule Interactions II. Scattering by Closed-Shell Diatomic Molecules, School Physics and Applied Mathematics, *The Queen's University Belfast MS. Received 20th January*, 461-659.
- Chen, J. C.Y. 1964. Theory of Subexcitation Electron Scattering by Molecules. I. Formalism and the Compound Negative-Ion States. *J. Chem. Phys.*, 40; 3507-12.
- Clementi ve Rossetti, 1974. *Atomic Data and Nuclear Tables*, 14;177-478.
- Ehrhardt H. ve Willmann, K., 1967. Angular Dependence of Low-Energy Resonance Scattering of Electrons by N₂. *Z.Phys.* 204, 462-473.
- Faisal F.H.M., 1970. Electron-molecule Interactions I. Sing-Centre Wave Functions and Potential, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* 3: 636-640.
- Faisal F.H.M., 1970. Theoretical Phys. Division, Atomic Energy Research Establishment, *Harwell, Didcot, Berks. Ms. Received 20th January* .
- Fernandez Rico, J., Fernandez, J. J., Ema, I., Lopez, R. ve Ramirez, G., 2000 (a). Three-Center One-Electron Integrals Involving Cartesian GTO, STO and BTO. *Int J Quantum Chem*, 78: 83-93.

- Fisk J.B., 1936. Theory of the Scattering of Slow Electrons by Diatomic Molecules. *Physical Review*, 49; 167-173.
- Fock, V., 1930. Self Consistent Field. Mit Austausch für Natrium, *Z. Phys*, 61: 126-148.
- Gradshteyn I.S. ve Ryzhik I.M., 1980. Tables of Integrals, Sums, Series and Products, 4th edn. (Academic Press, New York, 1980).
- Hartree D. R., 1928. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24: 426-437.
- Herzenberg, A. ve Mandl, F., 1962. Vibrational Excitation of Molecules by Resonance Scattering of Electrons. *Proc. R. Soc. A*, 270; 48-71.
- Hylleraas E. A., 1930 (b). Über den Grundterm der Zweielektronenprobleme von H^- , He, Li^+ , Be^{++} usw. *Z Phys*, 65: 209.
- Hylleraas E. A., 1929. Neue Berechnung der Energie Des Heliums im Grundzustande, Sowie Des Tiefsten Terms Von Ortho-Helium . *Z Phys*, 54: 347-366.
- Hylleraas E. A., 1930 (a). Die Elektronenaffinität Des Wasserstoffatoms Nach der Wellenmechanik. *Z. Phys*, 60: 624.
- I.I. Guseinov ve Mamedov B.A., 1999. Computation of Molecular Integrals over Slater Type Orbitals I. Calculations of Overlap Integrals Using Recurrence Relations, *J. Mol. Struct.(Theochem)*, 1; 465.
- I.I. Guseinov, 2007. Expansion Formulae for Two-Center Integer and Noninteger n STO Charge Densities and Their Use in Evaluation of Multi-Center Integrals. *Journal of Mathematical Chemistry* 42: 415-422.
- I.I. Guseinov, 1997. Evaluation of Multielectron Molecular Integrals over Slater-Type Orbitals Using Binomial Coefficients. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 417; 117.
- I.I. Guseinov, 2002. New Complete Orthonormal Sets of Exponential-Type Orbitals and Their Application to Translation of Slater Orbitals. *Int. J. Quantum Chem*, 90: 114-118.

- I.I. Guseinov, 2008. One-Range Addition Theorems in Term of Ψ^α -ETOs for STOs and Coulomb-Yukawa Like Correlated Interaction Potentials of Integer and Noninteger Indices. *Chin, Phys. Lett.*, 25:4240-4243.
- I.I. Guseinov, 2006. Combined Open Shell Hartree-Fock Theory of Atomic-Molecular and Nuclear Systems. *J. Math. Chem*, 42: 177-189.
- I.I. Guseinov. 2002. New Complete Orthonormal Sets of Exponential-Type Orbitals and Their Application to Translation of Slater Orbitals. *International Journal of Quantum Chemistry* 90: 114-118.
- I.I. Guseinov. 1970. *Analytical Evaluation of Two-Centre Coulomb, Hybrid and One-Electron Integrals for Slater-Type Orbitals*. *J.Phys. B. Atom. Molec. Phys*, 3; 1399-1412.
- I.I. Guseinov., Mamedov. B. A. ve Andıç, Z., 2010. Application of Combined Open Shell Hartree-Fock-Roothaan Theory to Molecules Using Symmetrical One-Range Addition Theorems of Slater Type Orbitals, *J. Math. Chem* 47: 295-304.
- I.I. Guseinov., Mamedov. B. A., Andıç, Z. ve S., Çicek, 2009, Use of Unsymmetrical One-Range Addition Theorems of Slater Type Orbitals in Molecular Electronic Structure Determination. *J. Math. Chem*, 45: 702-708.
- Kato T., 1957. On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics (p 151-177) *Commun. Pure. Appl. Math.*, 10:151.
- Matthew P. Hodges, Richard J. Wheatley, Gregory K. Schenter ve Allan H. Harvey, 2004. Intermolecular Potential and Second Virial Coefficient of Water-Hydrogen Complex, *Journal of Chemical Physics*, 120; 710-720.
- Mursalov T.M., Akhundov I.S. ve Bairamova D.B., 2005. Calculation of the Potential Energy of electron-Atom Interaction in the Basis of the Slater Functions, *Russian Physics Journal*, 48; 200-202.
- Neal. F. Lane ve Ronald J.M. Henry, 1968. *Physical Review*, 17; 183-190.
- Prosen E. J. R. ve R.G. Sachs, The Interaction between a Molecule a Metal Surface. 1942. *Phys. Rev.*, 61; 65-73.

- Roald Hoffmann, C.C. Wan ve Victor Neagu, 1970. The Interaction of Sulphur Atoms with Ethylene. *Molecular Phys.*, 1; 113-120.
- Roothaan, C. C. J., 1951. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev Mod Phys*, 23: 69-89.
- Sanit-Martin H., Medina-Lianos C. ve Ortega-Blake I., 1990. Nonadditivity in an Analytical Intermolecular Potential: The Water-Water Interaction, *J. Chem. Phys*, 93; 6448-6452.
- Schulz, G. J., 1962. Vibrational Excitation of Nitrogen by Electron Impact *Phys. Rev.*, 125; 229-232.
- Schulz, G. J., 1964. Vibrational Excitation of N. CO and H. by Electron Impact. *Phys. Rev.*, 135; A988-994.
- Slater, J. C., 1930. Atomic Shielding Constants. *Phys Rev*, 36: 57-64.
- Stier, H., 1932. Zur Deutung des Ramsauereffektes bei Symmetrischen, Zweiatomigen Molekülen. *Z. Phys.*, 76; 430-470.
- Weatherford C.A. ve Jain B.I., 1980. An Analytic Approach to Electron-Molecule Potentials Using STOs, *International J. of Quantum Chem. Symposium*, 14; 493-502.