



T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

PERDELENMİŞ ALAN VE Ψ^{α} –ETO YAKLAŞIMLARI KULLANILARAK
HİDROJEN MOLEKÜL İYONUNUN (H_2^+) İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ALİ BAĞCI

DANIŞMAN
PROF. DR. RAMAZAN AYDIN

ÇANAKKALE–2007

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

PERDELENMİŞ ALAN VE Ψ^{α} -ETO YAKLAŞIMLARI KULLANILARAK
HİDROJEN MOLEKÜL İYONUNUN (H_2^+) İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ALİ BAĞCI

DANIŞMAN
PROF. DR. RAMAZAN AYDIN

ÇANAKKALE-2007

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu araştırma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan :

Üye :

Üye :

Kod No:

Yukarıda imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZ	I
ABSTRACT	II
SİMGELER VE KISALTMALAR	III
ÇİZELGELER	V
ŞEKİLLER	IX
1. GİRİŞ	1
2. TEZİN KONUSU VE AMACI	5
3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	6
4. MATERYAL VE YÖNTEM	8
4.1 ÇOK ELEKTRONLU ATOMLAR VE MOLEKÜLLER İÇİN HARTREE-FOCK-ROOHTAAN YÖNTEMİ.....	8
4.1.1 Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	8
4.1.2 Perdelenmiş Alan Yaklaşımı.....	10
4.1.3 Elektronların Seçilmezliği İlkesi ve Pauli prensibi.....	14
4.1.4 Roothaan Lineer Varyasyon yöntemi ve HFR denklemleri.....	18
4.1.5 Ψ^{α} -Tam Ortonormal Fonksiyonlar Sistemi.....	21

4.2 HİDROJEN MOLEKÜL İYONUNUN HFR VE Ψ^{α} -ETO YAKLAŞIMI KULLANILARAK İNCELENMESİ.....	24
4.2.1 Hidrojen Molekül İyonunun Elektronik Yapısı.....	24
4.2.2 Moleküler Orbital Yöntemi.....	32
4.2.3 Matris Elemanlarının Hesaplanması.....	36
4.2.3.1 Örtme İntegrali.....	36
4.2.3.2 Kinetik Enerji İntegrali.....	39
4.2.3.3 Çekirdekle Etkileşim İntegrali.....	39
4.2.4 Hidrojen Molekül İyonunda İnversiyon Simetri Özellikleri.....	41
5. ARAŞTIRMA BULGULARI	43
5.1 HİDROJEN MOLEKÜL İYONUNUN MOLEKÜLER ORBİTALLERİNİN BULUNMASI.....	43
5.1.1 Minimal Baz Durumu.....	43
5.1.2 Çoklu-Zeta Baz Yaklaşımı.....	51
5.1.3 Genişletilmiş Baz Yaklaşımı.....	52
5.1.4 Hidrojen Molekülünün Uyarılmış Durum Enerjilerinin Hesaplanması.....	60
6. TARTIŞMA VE SONUÇ	73
7. ÖZET	75
8. SUMMARY	76
9. KAYNAKLAR	77

EKLER

I. Gaunt Katsayısı.....	80
II. Ortme İntegrali Tablosu.....	82
III. HFR Programı Akış Şeması.....	83
TEŞEKKÜR.....	86
ÖZGEÇMİŞ.....	.87

ÖZ

Bu çalışmada, hidrojen molekül iyonu (H_2^+) için, perdelenmiş alan yaklaşımı ve Ψ^α -Tam Ortonormal Fonksiyonlar Sistemi (Exponential Type Orbitals- ETOs), Slater Type Orbital (STOs) bazlarından faydalanılarak, moleküler yörüngemsilerin (orbital) bulunması, temel ve uyarılmış durum enerjileri ve doğrusal bileşim katsayılarının hesaplanması yapılmıştır. Moleküler yörüngemsilerin bulunması, temel ve uyarılmış durum enerjilerinin hesaplanması esnasında daha hassas değerler elde etmek için genişletilmiş, çoklu-zeta (multi-zeta) takımlarından faydalanılmıştır.

Hidrojen molekül iyonunun matris elemanlarının hesaplanmasında ve Hartree-Fock-Roothaan denklemlerinin çözümünde Mathematica program dili kullanılmış, sonuçlar literatürle karşılaştırılmıştır.

Anahtar kelimeler : Ψ^α -Tam Ortonormal Fonksiyonlar Sistemi, Slater Type Orbital, Hartree-Fock Yöntemi, Hartree-Fock-Roothaan Denklemleri, Moleküler Orbitaler, Genişletilmiş Baz Takımı, Çoklu-Zeta Baz Takım, Moleküler Yörüngemsiler.

ABSTRACT

In this work the orbital, ground and excited state energies, linear combination coefficients for hydrogen molecule ion(H_2^+) were calculated using New Complete Orthonormal Sets of Exponential-Type Orbitals ($\psi^\alpha - ETO_s$), Slater-Type Orbitals (STO_s) basis. To get more accurate representation of each molecular orbital, ground and excited state energies were utilized from extended basis, multi-zeta basis sets.

Mathematica programming language was used to calculate matrix elements of hydrogen molecule ion and solution of Hartree-Fock-Roothaan equations, moreover obtained results were compared with literature.

Keywords : Ψ^α -ETO New Complete Orthonormal sets of EXponential-Type Orbital, Slater Type Orbital, Hartree-Fock method, Hartree-Fock-Roothaan Equations, Moleküler Orbitals, Extended Basis Sets, Multi-Zeta Basis Sets, Molecular Orbitals.

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu tezde kullanılan simgeler ve kısaltmalar açıklamalarıyla birlikte aşağıda belirtilmektedir.

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
χ_p	Atom orbitali
U'_i	Moleküler orbital
N	Elektronların sayısı
C_{pi}	Doğrusal bileşim katsayıları
\hat{H}	Hamilton işlemcisi
\hat{L}^2	Açısal Momentum operatörü
\hat{L}_z	Açısal Momentum operatörü
ζ	Perdelenme sabiti
\hat{P}	Yer değiştirme operatörü
\hat{F}	Fock işlemcisi
ε	Orbital enerjisi
S_{pq}	Örtme integrali
\hat{J}_{kl}	Coulomb işlemcisi
\hat{K}_{kl}	Değiş-tokuş işlemcisi
I_{rs}^{pq}	Coulomb etkileşme integrali
K_{rs}^{pq}	Değiş-tokuş etkileşme integrali
STO	Slater Tipi Orbital

MO	Moleküler orbital
HF	Hartree-Fock
HFR	Hartree-Fock-Roothaan
SZ	Single-Zeta Baz Takımı
DZ	Double-Zeta Baz Takımı
TZ	Triple-Zeta Baz Takımı
ETO	Exponential Type Orbitals

ÇİZELGELER

<u>Çizelge No</u>	<u>Çizelgenin Adı</u>	<u>Çizelgenin Sayfası</u>
Çizelge 4.2.1	Açısal momentumun aldığı değerler ve simgeleri	30
Çizelge 4.2.2	$\lambda = m $ değerlerine göre bazı enerji seviyelerinin birleşmiş atom simgeleri	30
Çizelge 5.1.1	Temel durum enerjisi için çekirdekler arası uzaklığa bağlı yörüngemsi parametreleri	45
Çizelge 5.1.2	Temel durum için kinetik enerji ve örtme elemanlarının matris hesaplanması	46
Çizelge 5.1.3	Temel durum için çekirdekle etkileşim matris elemanlarının hesaplanması	47
Çizelge 5.1.4	Temel durum enerjileri ve doğrusal bileşim katsayıları	48
Çizelge 5.1.5	İlk uyarılmış durum enerjileri ve doğrusal bileşim katsayıları	49
Çizelge 5.1.6	Çoklu-Zeta baz yaklaşımı kullanılarak temel durum enerjisinin hesaplanması	51

Çizelge 5.1.7	Çoklu-Zeta ile bulunan doğrusal bileşim katsayıları	51
Çizelge 5.1.8	Temel durum enerjisi için çekirdekler arası uzaklığa N_{\max} baş kuantum sayısına göre yörüngemsi parametreleri	52
Çizelge 5.1.9	Çekirdekler arası uzaklığa N_{\max} baş kuantum sayısına göre STO tipli yörüngemsiler kullanılarak temel durum enerjisi	53
Çizelge 5.1.10	Çekirdekler arası uzaklığa N_{\max} baş kuantum sayısına göre $\psi^\alpha - ETO$ tipli yörüngemsiler kullanılarak temel durum enerjisi	53
Çizelge 5.1.11	Çekirdekler arası uzaklığa N_{\max} baş kuantum sayısına göre STO tipli yörüngemsiler kullanılarak temel durum elektronik enerjisi	54
Çizelge 5.1.12	Çekirdekler arası uzaklığa N_{\max} baş kuantum sayısına göre $\psi^\alpha - ETO$ tipli yörüngemsiler kullanılarak temel durum elektronik enerjisi	54

Çizelge 5.1.13	Temel durum enerjisi için N_{\max} baş kuantum sayısına göre doğrusal bileşim katsayıları	55
Çizelge 5.1.14	$\alpha = 1$ için N_{\max} baş kuantum sayısına göre doğrusal bileşim katsayıları	56
Çizelge 5.1.15	$\alpha = 0$ için N_{\max} baş kuantum sayısına göre doğrusal bileşim katsayıları	57
Çizelge 5.1.16	$\alpha = -1$ için N_{\max} baş kuantum sayısına göre doğrusal bileşim katsayıları	58
Çizelge 5.1.17	Doğrusal parametreler ve normalizasyon katsayıları	59
Çizelge 5.1.18	Aynı çekirdekli iki atomlu moleküllerin birleşmiş ayrı atom durumunda adlandırılması	60
Çizelge 5.1.19	$N_{\max} = 6$ ve $\lambda = 0$ için temel ve uyarılmış durum enerjilerinin yörüngemsi parametreleri	61

Çizelge 5.1.20	$N_{\max} = 6$ ve $\lambda = 0$ için temel ve uyarılmış durum enerjileri	62
Çizelge 5.1.21	$N_{\max} = 6$ ve $\lambda = 0$ için temel ve uyarılmış durum enerjileri	62
Çizelge 5.1.22	$N_{\max} = 6$ ve $\lambda = 1$ için uyarılmış durum enerjilerinin yörüngemsi parametreleri	63
Çizelge 5.1.23	$N_{\max} = 6$ ve $\lambda = 0$ için uyarılmış durum enerjilerinin yörüngemsi parametreleri	63
Çizelge 5.1.24	$N_{\max} = 6$ ve $\lambda = 0, \alpha = 1, 0, -1$ için temel ve uyarılmış durum enerjileri	64
Çizelge 5.1.25	$N_{\max} = 6$ ve $\lambda = 0, \alpha = 1, 0, -1$ için uyarılmış durum enerjileri	64
Çizelge 5.1.26	$N_{\max} = 6$ ve $\lambda = 1, \alpha = 1, 0, -1$ için uyarılmış durum enerjileri	65
Çizelge E1.1	Kuantum sayılarının bazı değerlerinde Gaunt katsayısı	81
Çizelge E2.1	Kuantum sayılarının bazı değerlerinde örtme integrali	82

ŞEKİLLER

<u>Şekil No</u>	<u>Şeklin Adı</u>	<u>Şeklin Sayfası</u>
Şekil 4.2.1	Hidrojen molekül iyonu için koordinat sistemi	25
Şekil 4.2.2	Elektron koordinatının çekirdeklerin bulunduğu eksene göre tersleme işlemi	31
Şekil 5.1.1	Temel ve ilk uyarılmış durum toplam enerjisi	50
Şekil 5.1.2	Temel ve ilk uyarılmış durum elektron yoğunluğu	50
Şekil 5.1.3	Çekirdekler arası uzaklığın küçük değerlerinde temel ve bazı uyarılmış durumların elektronik enerjisi	66
Şekil 5.1.4	R=4, R=8 değerlerinde elektron yoğunluğu	68
Şekil 5.1.5	R=2, R=1 değerlerinde elektron yoğunluğu	68
Şekil 5.1.6	R=0.4, R=0 değerlerinde elektron yoğunluğu	69
Şekil 5.1.7	Çekirdekler arası uzaklığın büyük değerlerinde temel ve uyarılmış durumların elektronik enerjisi	70
Şekil 5.1.8	Aynı çekirdekli iki atomlu moleküller için moleküler diagram	71
Şekil E3.1	HFR denklemleri akış şeması	84

1. GİRİŞ

Moleküller, elektronlar ve çekirdeklerden oluşan, değerlik elektronları ile sağlanan dengeli sistemlerdir. Moleküllerde kimyasal bağın iki elektron ile sağlandığı, ayrıca bağın oluşabilmesi için elektronların ters dönüş doğrultularında (zıt spinli) olmaları gerektiği bilinmektedir. Bununla birlikte tek elektronlu moleküllerde de kimyasal bağ oluşur ve tek elektronlu kimyasal bağ kimyada ve klasik fizikte açıklanamaz. Tek elektronlu kimyasal bağın yapısı yalnızca kuantum mekaniği ile açıklanabilir. Bu nedenle hidrojen molekül iyonunun (H_2^+) kuantum mekaniğin analizi diğer moleküler iyonların ve çok elektronlu kimyasal bağların açıklanabilmesi için temel oluşturmaktadır.

Tek elektronlu kimyasal bağ, birden fazla çekirdek ve elektrondan oluşan sistemlerin analizi için kuantum mekaniğin yöntemlerin kullanılması gerektiğini gösterir. Deneyle uyum sağlayan ve literatürde yaygın olarak kullanılan bu yöntemlerden biri öz uyumlu alan (SCF-self consistent field) yöntemidir.

Bilindiği gibi Schrödinger dalga denklemi sadece tek elektronlu sistemler için çözülebilir. Parçacık sayısı iki veya daha fazla olduğu durumda çözüm mümkün değildir. Bundan dolayı yaklaşım yöntemlerinden faydalanılır. Öz uyumlu alan yönteminde perdelenmiş alan yaklaşımı kullanılarak çok elektronlu problem tek elektronlu probleme indirgenir. Perdelenmiş alan yaklaşımında N elektronlu sistemin N-1 sayıda elektronunun çekirdeğin yükünü azalttığı varsayılarak tek elektron için denklem çözülür. Her bir elektron için bulunan sonuçlar kullanılarak N elektronlu sistem incelenir. Perdelenmiş alan yaklaşımından faydalanılarak, N elektronlu atomda veya molekülde, her bir yörüngesi (orbital) için bir denklem bulunur. Dalga fonksiyonu tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımıyla oluşturulur. Fakat bu yöntem seçilmezlik ilkesini sağlamamaktadır. Yöntem, elektronların spin özelliği de dikkate alınarak seçilmezlik ilkesine uygun şekilde geliştirilerek (Slater, 1930; Fock, 1930) ve Hatree-Fock (HF) kuramı olarak adlandırılmıştır.

HF denklemleri sadece sayısal olarak çözülebilir. Yani verilen koordinatların her bir değerinde yörüngemsilerin sayısal değerleri bulunur. Bu nedenle HF denklemleri yardımıyla moleküllerin fiziksel özelliklerini incelemek mümkün değildir.

Molekülün fiziksel özelliklerini incelemek amacı ile analitik çözümler bulmak için moleküler yörüngemsi (MY-MO) yaklaşımı önerilmiştir (Roothaan,1951). Bu yaklaşımda moleküler yörüngemsiler, analitik ifadeleri bilinen atom yörüngemsilerinin doğrusal bileşimi (kombinasyonu) şeklinde ifade edilmektedir. Moleküler yörüngemsi yaklaşımı dikkate alınarak varyasyon ilkesinin uygulanması ile doğrusal bileşim katsayıları ve Hartree-Fock-Roothaan (HFR) denklemleri elde edilir.

Bununla birlikte, iki atomlu moleküler sistemlerin özelliklerini anlaşılmasında bazı zorluklar ortaya çıkmaktadır. Bu zorlukların bazıları şunlardır;

- Atomun çekirdekleri birbirine çok yakın olduğunda oluşan birleşmiş atom durumunun hesaplanamaması.
- Temel durum enerjisi için HF denklemleri ile elde edilen sayısal çözümün HFR denklemleri ile elde edilen analitik çözümden daha iyi olması.
- HFR denklemlerinde ortaya çıkan matris elemanlarının hesaplanması.

Bu zorlukların ortadan kaldırılmasında, kullanılacak atom yörüngemsilerinin seçilmesi önem taşımaktadır. Literatürde yaygın olarak iki çeşit yörüngemsi kullanılır; Gaussian tipi yörüngemsiler (Gaussian-Type orbitals-GTO) ve Slater tipi yörüngemsiler (STO). Ancak "*STO tipi yörüngemsiler moleküler yapının HFR yöntemi ile hesaplanmasında GTO tipi yörüngemsilerden daha avantajlıdır*" (W. Jones & B. Etemadi, 1992). Bununla birlikte çok atomlu çok elektronlu moleküllerin HFR denklemlerinin çözümünde ortaya çıkan matris elemanları, STO tipi yörüngemsilerin kullanımını sınırlamaktadır.

Bu nedenle HFR denklemlerinin çözümünde Ψ^{α} -Tam Ortonormal Fonksiyonlar Sisteminin (Guseinov, 2002) kullanılması gerekmektedir.

Ayrıca temel durum enerjisinin HF denklemleri ile elde edilen sayısal çözüm ile uyum göstermesi de hesaplamalar açısından önemlidir. Bu amaçla literatürde önerilen genişletilmiş, Çoklu-Zeta (Multi-Zeta) vb. baz takımlarından faydalanılmalıdır.

“Birleşmiş atom durumunun hesaplanması ise halen güncelliğini koruyan bir problemdir” (Michele Battezzati & Valerio Magnasco, 2006). Bu problem HFR denklemlerinin çözümünde ortaya çıkan matris elemanlarının Guseinov tarafından önerilen[19–20–21–22] yöntemlerle hesaplanması sonucu ortadan kalkmaktadır. Guseinov tarafından önerilen yöntemler problemin çözümünü çok atomlu çok elektronlu moleküller için kolaylaştırmaktadır.

Bu çalışmada hidrojen molekülü için ortaya çıkan bu zorluklar, Guseinov’un yöntemleri kullanılarak HFR denklemlerinin çözülmesi ile giderilmiş ve literatürdeki sayısal sonuçlarla karşılaştırıldığında kullanılan yöntemin doğru olduğu görülmüştür. Bulunan sonuçlar, kullanılan yöntemin çok atomlu moleküllerin hesaplanmasında da kullanılabilceğini göstermiştir.

2. TEZİN KONUSU VE AMACI

Tezin amacı, hidrojen molekül iyonunun perdelenmiş alan ve Ψ^{α} –ETO yaklaşımları kullanılarak incelenmesidir.

H_2^+ iyonu çok atomlu moleküllerin incelenmesinde temel oluşturmaktadır. Bir elektron ve iki protondan oluşan molekülün elektronik yapısı hidrojen atomuna benzer olarak tam çözülebilir, hidrojen atomunda küresel koordinatlardaki Schrödinger dalga denkleminde yararlanılırken, H_2^+ iyonunda eliptik koordinatlarda ifade edilmiş Schrödinger dalga denklemleri kullanılır. Fakat H_2^+ için yapılan tam çözüm çok atomlu çok elektronlu moleküllerin incelenmesinde yararlı olmamaktadır. Bu moleküllerin incelenmesi için yaklaşım yöntemlerinden faydalanmak gerekir.

Tezde H_2^+ iyonu bu yöntemler kullanılarak hesaplanacak, elde edilecek sonuçlar literatürdeki tam çözümlerle karşılaştırılacaktır. Ayrıca, Ψ^{α} –ETO'nun yaklaşım yöntemleri ile elde edilen sonuçların, moleküllerin analitik çözümüne getirdiği avantajlar tartışılıp çok atomlu moleküllere uygulanabilirliği irdelenecektir.

3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Perdelenmiş alan yaklaşımı Hartree (1928) tarafından önerilmiştir. Perdelenmiş alan yaklaşımının hidrojen molekül iyonuna uygulanması Slater (1950) tarafından yapılmıştır. Slater'in hesaplamalarında elde ettiği sonuçlar deneylerle uyum içindedir. Daha sonra varyasyon metodu kullanılarak hidrojen molekül iyonu için yaklaşık dalga fonksiyonu (A. Dalgarno & J. Lewis, 1955), üç parametrelilik dalga fonksiyonu (G. Clark & E. Steward, 1968) kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Literatürde bu şekilde çok sayıda dalga fonksiyonu önerilmiştir. H_2^+ molekülünün Schrödinger denklemi ise sınırlı biçimde, hidrojen atomuna benzer olarak çözülmüştür (E. Teller & L. Sahlin, 1970). Hidrojen molekül iyonu için yapılan bu sayısal hesaplamalar deneylerle uyum sağlasa da çok atomlu moleküllerin incelenmesinde kullanışlı değildir.

Hidrojen molekül iyonu için eliptik dalga fonksiyonlarının baz takımı elde edilerek yapılan hesaplamalarda yaklaşım yöntemleri kullanılmış, hesaplamalarda temel ve uyarılmış durum enerjileri için sonuçların hassasiyeti artırılmış ve elde edilen baz takımının tek elektronlu moleküllere uygulanabileceği önerilmiştir. Benzer şekilde, çok atomlu çok elektronlu moleküller için GTO tipli baz fonksiyonları takımı önerilmiş ve hesaplamalar yapılmıştır (B. Wells & S. Wilson, 1985,1989).

Bu yöntemler küçük moleküllerin incelenmesinde avantajlı olmasına rağmen çok atomlu çok elektronlu moleküllerin fiziksel özelliklerinin anlaşılmasında yetersizdir. Bu moleküller için Slater tipi yörüngesiler kullanılarak baz takımı bulunmuş ve eliptik dalga fonksiyonlarının veya Gaussian tipi baz takımlarının kullanılması yapılan hesaplamalardan daha avantajlı olduğu gösterilmiştir [5]. Slater tipi yörüngesiler, Gaussian tipi yörüngesilerden çok atomlu çok elektronlu moleküllerin incelenmesinde daha avantajlı olmaktadır. Fakat bu moleküllerin incelenmesi sırasında ortaya çıkan çok merkezli integrallerin hesaplanması zorluklar içermektedir. Guseinov'un(2002) önerdiği Ψ^α -Tam Ortonormal Fonksiyonlar Sistemi, Slater tipi yörüngesilerde ortaya çıkan zorlukları gidermektedir.

Molekölün temel ve uyarılmış durum enerjilerinin hassas hesaplanabilmesi baz takımı seçimi ile ilgilidir. Bununla birlikte, moleköler yörüngemsilerin hesaplanabilmesi için, temel ve uyarılmış durum enerjilerinin yanında, birleşmiş ve ayrı atom durumunun da incelenmesi gerekir. Battezzatti ve Magnasgo problemin çözümünü sayısal yöntemlerle önermekle birlikte bu çözüm çok atomlu moleküllere uygulanamaz. Guseinov problemin çözümünün analitik yöntemlerle yapılmasını önermektedir. Bu nedenle Guseinov'un önerdiği yöntemler çok atomlu moleküllerin birleşmiş atom durumunun incelenmesinde de elverişlidir.

Guseinov'un önerdiği yöntemler ilk defa bu tezde tek elektronlu hidrojen molekölü için uygulanacaktır. Tez, tek elektronlu başka moleküllerin ve çok atomlu çok elektronlu moleküllerin incelenmesinde temel olacaktır.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 ÇOK ELEKTRONLU ATOMLAR VE MOLEKÜLLER İÇİN HARTREE-FOCK-ROOTHAAN YÖNTEMİ

4.1.1 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Sıfırıncı yaklaşımda, çekirdeklerin durgun kabul edilmesi ile bir başka değişle çekirdekler arasındaki uzaklığın sabit kabul edilmesi ile elektronun dalga fonksiyonu, elektronların ve çekirdeklerin koordinatına bağlı olacaktır. Hidrojen molekülü için tüm hareketin bir boyutta olduğunu düşünürsek,

Sistemin dalga fonksiyonu;

$$\Psi(x, X_1, X_2) = \psi(x, X_1, X_2)\chi(X_1, X_2) \quad (4.1.1)$$

X_j Çekirdeklerin koordinatı, x_i ise elektronların koordinatıdır. Atomik birimde sistemin Hamiltonian'ı;

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_x^2 - \sum_j \frac{1}{2}\nabla_{x_j}^2 + V(x, X_1, X_2) \quad (4.1.2)$$

Schrödinger denklemi ise,

$$H\Psi(x, X_1, X_2) = \varepsilon\Psi(x, X_1, X_2) \quad (4.1.3)$$

olur. (4.1.3) denkleminin çözümüne baktığımızda,

$$H\psi\chi = \underbrace{-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \chi}_{(1)} - \underbrace{\sum_j \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi}{\partial X_j^2} \psi}_{(2)} - \underbrace{\sum_j \frac{1}{2} \left(2 \frac{\partial \psi}{\partial X_j} \frac{\partial \chi}{\partial X_j} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial X_j^2} \chi \right)}_{(3)} + \underbrace{V(x + X_1 + X_2) \psi \chi}_{(4)}$$

(4.1.4)

(4.1.4) denklemini,

$$H\psi\chi = \varepsilon' \psi \chi - \sum_j \frac{1}{2} \left(2 \frac{\partial \psi}{\partial X_j} \frac{\partial \chi}{\partial X_j} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial X_j^2} \chi \right) \quad (4.1.5)$$

olarak yazılabilir. Dolayısı ile,

$$-\sum_j \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi}{\partial X_j^2} + E(X_1 + X_2) \chi = \varepsilon' \chi \quad (4.1.6)$$

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V(x, X_1 + X_2) \psi = E(X_1 + X_2) \psi \quad (4.1.7)$$

bulunur. Burada ε' (4.1.6) denkleminin öz-değeri, $E(X_1 + X_2)$ ise (4.1.7) denkleminin öz-değeridir. (4.1.4) denkleminde üçüncü terim $\varepsilon' \psi \chi$ ile karşılaştırıldığında çok küçüktür ve ihmal edilebilir. (4.1.6) ve (4.1.7) denklemleri çözülmesi gereken denklemler olarak kalır. (4.1.7) denklemini $V(x, X_1 + X_2)$ potansiyeline sahip elektronlar için Schrödinger denklemdir. (4.1.6) denklemini ise çekirdekler için Schrödinger denklemdir.

4.1.2 Perdelenmiş Alan Yaklaşımı

Hartree-Fock yönteminde tek bir elektron çekirdeğin veya çekirdeklerin elektrik alanında (Potansiel) ve öteki (N-1) sayıda diğer elektronların oluşturduğu ortalama elektrik alanda hareket ettiği varsayılır. (N-1) sayıda elektronun oluşturduğu ortalama elektrik alanı bulmak için Hartree'nin önerdiği Perdelenmiş Alan Yaklaşımı'ndan faydalanılır. Hartree'ye göre (N-1) sayıda elektronun oluşturduğu elektrik alanı sistemin simetrisine sahip olmalıdır. Atom durumunda potansiyel küresel, doğrusal molekülde ise eksensel simetriye sahiptir.

Varyasyon ilkesinin uygulanması ile ortalama potansiyeli içeren denklemler bulunur. Hartree (1929), Pauli ilkesini dikkate almadan ortalama potansiyeli içeren denklemler bulmuştur. Fock (1930), Hartree'nin önerdiği teoride Pauli ilkesini dikkate almış ve yeni denklemler bulmuştur. Çok elektronlu problem için elde edilen denklemler Pauli ilkesinin dikkate alınması ile tek elektronlu probleme indirilir.

Atom ve moleküllerde elektriksel etkileşmeler, magnetik etkileşmelerden (spin-spin, yörüngemsi-spin...) oldukça büyüktür. Bu durumda magnetik etkileşmeleri dikkate almadan sadece elektriksel etkileşmeleri göz önüne alınabilir.

Sadece elektriksel etkileşmelerin dikkate alındığı durumda Hamilton operatörü:

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - \sum_a^n \frac{Z_a e^2}{r_{a\mu}} \right) + \sum_{\mu < \nu}^N \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \quad (4.1.8)$$

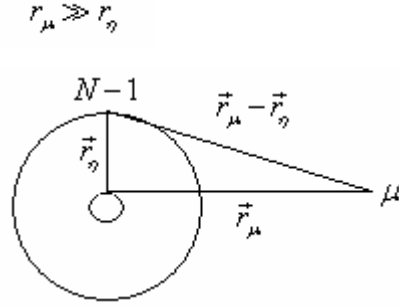
N=elektronların sayısı

n=çekirdeklerin sayısı

ile ifade edilir. Burada birinci terim kinetik enerji operatörü ikinci terim, elektronların çekirdek veya çekirdeklerle coulomb etkileşimi, üçüncü terim ise elektronlar arası etkileşme gösterir. Elektronlar arası etkileşme enerjisi, atom çekirdeği ile elektronlar arasında ki etkileşme enerjisine yakındır. Bu durumda pertürbasyon yöntemini uygulamak zordur. Bu yöntemi uygulamak için perdelenmiş alan yaklaşımından faydalanılır.

Perdelenmiş alan yaklaşımında iki limit durumu söz konusudur;

1) İncelenecek elektron çekirdeğe ve diğer (N-1) sayıda elektrona çok uzak olsun,



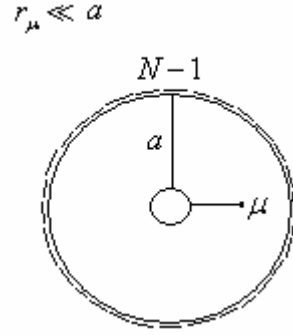
Şekil 4.1.1

Çok elektronlu herhangi bir atomda, μ numaralı elektronun diğer elektronlara göre atom çekirdeğinden çok uzakta olduğu durumu dikkate alırsak, bu elektronun diğer elektronlar tarafından perdelendiği durumdaki potansiyel enerji ifadesi

$$V(r_\mu) = -\frac{Z' e^2}{r_\mu} \quad Z' = Z - (N - 1) \quad (4.1.9)$$

olarak bulunur. Perdelenmiş alan yaklaşımında N-1 sayıdaki elektron, çekirdeğin yükünü azaltmaktadır. Z' , elektronların perdelemesi dikkate alındığında atom çekirdeğinin azalmış olan yüküdür.

2) $N-1$ sayıdaki elektronun yarıçapı a olan küre yüzeyine dağıldığını varsayalım;



Şekil 4.1.2

Gauss yasasından bilindiği gibi küre yüzeyinde $N-1$ sayıda elektronun kürenin içinde oluşturduğu elektrik alanı sabittir ve yarıçapı ile ifade edilir.

μ numaralı elektronun diğer elektronlara göre atom çekirdeğine çok yakın olduğu durumda etkileşme potansiyeli:

$$V(r_\mu) = -\frac{Z'(r_\mu)e^2}{r_\mu} \quad Z'(r_\mu) = (Z - r_\mu C) \quad (4.1.10)$$

olur. C sabiti yüzeydeki elektronlarla olan toplam etkileşmeyi göstermektedir. Burada perdelenmiş yük uzaklığa da bağlıdır. Potansiyelin ifadesi de perdelenmiş potansiyel olacaktır.

Benzer şekilde doğrusal ve doğrusal olmayan moleküller içinde perdelenmiş alan bulmak mümkündür.

Pertürbasyon teorisini uygulamak için (4.1.8) denklemine $V(r_\mu)$ terimini ekleyip çıkarttığımızda (4.1.8) denklemi şu şekilde yazılabilir,

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{\mu=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_\mu^2 + V(\vec{r}_\mu) \right)}_{1. \text{ Terim}} + \underbrace{\sum_{\mu=1}^N \left(-V(\vec{r}_\mu) - \sum_a^n \frac{Z_a e^2}{r_{a\mu}} \right)}_{2. \text{ Terim}} + \underbrace{\sum_{\mu < \nu}^N \frac{e^2}{r_{\mu\nu}}}_{3. \text{ Terim}} \quad (4.1.11)$$

(4.1.11) denklemi kısaca;

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W} \quad (4.1.12)$$

olarak yazılabilir. \hat{H}_0 Bağımsız elektronlar için Hamilton operatörünü, \hat{W} ise kalan etkileşmeleri göstermektedir. Kalan etkileşmeleri dikkate almadığımız $\hat{W} = 0$ durumunda bağımsız elektronlar modeli elde edilmiş olur. Bu modelde elektronların her biri diğer etkileşmeleri dikkate almadan atom çekirdeği ile etkileşir. Bağımsız elektronlar durumunda Schrödinger denklemi:

$$\hat{H}_0 \Psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N) = \sum_{\mu=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_\mu^2 + V(\vec{r}_\mu) \right) \Psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N) = E_0 \Psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (4.1.13)$$

şeklindedir. Denklemin çözümü için olasılığın çarpım teriminden faydalanılır.

$$\Psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N) = u(x_1) u(x_2) u(x_3) \dots u(x_N) \quad (4.1.14)$$

(4.1.13) denklemini (4.1.14) ifadesine böldüğümüzde ortaya çıkan her terim bir sabite eşit olmalıdır. Bu durum tüm terimler için geçerlidir.

$$\sum_{\mu=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 + V(\vec{r}_{\mu}) \right) u(x_{\mu}) = \epsilon_{\mu} u(x_{\mu}) \quad (4.1.15)$$

$$E_0 = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \dots + \epsilon_N = \sum_{\mu=1}^N \epsilon_{\mu} \quad (4.1.16)$$

(4.1.8) denklemi μ 'nün tüm değerlerinde aynıdır. Bu nedenle μ indisinin kaldırılmasında bir sakınca yoktur.

$$\sum_{\mu=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) u(x) = \epsilon u(x) \quad (4.1.17)$$

Böylece perdelenmiş alan yaklaşımında N elektronlu problem tek elektronlu probleme indirilmiş olur. Bu problemin çözülmesi durumunda simetri ile ilgili kuantum sayıları ortaya çıkar.

4.1.3 Elektronların Seçilmezliği İlkesi ve Pauli Prensibi

Tüm etkileşmeleri içeren (elektrik ve manyetik etkileşmeler) Hamilton operatörü, elektronların dört koordinatının (x, y, z) ve Spin koordinatının $(\sigma = \pm 1/2)$ yer değiştirmesine göre simetriktir. Elektronların spin koordinatı manyetik ve rölativistlik etkileşmelere dahildir. Bu nedenle elektrik kuvvetleri dikkate alınınca spin ve kartezyen koordinatlar bağımsızdırlar. Elektrik kuvvetleri dikkate alınınca kartezyen koordinata bağlı dalga fonksiyonu spin koordinatına bağlı dalga fonksiyonu ile olasılığın çarpım teoreminden faydalanılarak çarpılabilir.

Kuantum mekaniğine göre herhangi bir operatör hamilton operatörü ile komütatif ise bu operatörün öz-değeri de enerji gibi korunur ve operatörlerin öz-fonksiyonları da aynıdır.

N-elektronlu atomun tüm etkileşmeler dikkate alındığında dalga fonksiyonu;

$$\Psi(X_1, X_2, X_3 \dots X_N) \text{ ve } X = xyz\sigma, \quad \sigma = \pm 1/2 \text{ olarak yazılabilir.} \quad (4.1.18)$$

μ ve η numaralı elektronların dört koordinatının yer değiştirme operatörü

$\hat{P}_{\mu\eta}$ olsun. Bu durum da

$$\hat{P}_{\mu\eta} \Psi(\dots, X_\mu, X_\eta, \dots) = \Psi(\dots, X_\eta, X_\mu, \dots) \text{ 'dir.} \quad (4.1.19)$$

$$\hat{P}_{\mu\eta} \hat{H} = \hat{H} \hat{P}_{\mu\eta} \text{ olduğundan } \Psi \text{ fonksiyonu her iki operatörün öz fonksiyonudur.}$$

Operatörlerin öz-değerleri;

$$\begin{aligned} \hat{H} \Psi(\dots, X_\mu, X_\eta, \dots) &= E \Psi(\dots, X_\eta, X_\mu, \dots) \\ \hat{P}_{\mu\eta} \Psi(\dots, X_\mu, X_\eta, \dots) &= \lambda \Psi(\dots, X_\eta, X_\mu, \dots) \end{aligned} \quad (4.1.20)$$

Burada $E = sbt$ ise $\lambda = sbt$. Ve λ yer değiştirme operatörünün öz değeridir. λ 'yi bulmak için iki işlem gerçekleştirelim,

$$1) \hat{P}_{\mu\eta} \hat{P}_{\mu\eta} \Psi(X_\mu, X_\eta) = \hat{P}_{\mu\eta} \Psi(X_\eta, X_\mu) = \Psi(X_\mu, X_\eta) \quad (4.1.21)$$

$$2) \hat{P}_{\mu\eta} \hat{P}_{\mu\eta} \Psi(X_\mu, X_\eta) = \hat{P}_{\mu\eta} \lambda \Psi(X_\mu, X_\eta) = \lambda \lambda \Psi(X_\mu, X_\eta) \quad (4.1.22)$$

Bir ve iki işlemi birbiri ile karşılaştırıldığında $\lambda = \pm 1$ bulunur. Spini kesirli olan $(1/2, 3/2, \dots)$ parçacıklar için anti-simetrik ($\lambda = -1$) dalga fonksiyonu Ψ_a , spini tam ($\lambda = 1$) olan $(0, 1, 2, \dots)$ parçacıklar için Ψ_s dalga fonksiyonu geçerlidir.

Anti-simetrik dalga fonksiyonuna sahip parçacıklar Fermi-Dirac istatistiğine uyarlar. Spini tam olan parçacıklar ise Bose-Einstein istatistiğine uyarlar.

Özdeş parçacıklar sisteminin yer değiştirmelere göre simetri özellikleri pertürbasyon simetri grubunda incelenir. Grup kuramına göre böyle sistemin enerji seviyelerinden sadece iki tanesi yozlaşmaya (dejenereye) sahip değildir. Bunlardan biri için dalga fonksiyonu simetrik, diğeri anti-simetrik dalga fonksiyonu özelliğine sahiptir. Dalga fonksiyonunun olasılık özelliğinden faydalanılarak simetrik ve anti-simetrik dalga fonksiyonları incelenirse,

$$\left| \hat{P}_{\mu\nu} \Psi_s(\dots x_\mu, x_\nu, \dots) \right|^2 = \left| \pm \Psi_s(\dots x_\mu, x_\nu, \dots) \right|^2 = \left| \Psi_s(\dots x_\mu, x_\nu, \dots) \right|^2 \quad (4.1.23)$$

Yer değiştirmeden önce ve sonra olasılığın aynı olduğu görülür. Bu özellik özdeş parçacıkların seçilmezliği ilkesi diye adlandırılır. Koordinatlara göre yer değiştirme olursa fiziksel özellikler değişmez kalır. Özdeş parçacıklar kuantum mekaniğine göre seçilmezdirler. Tüm etkileşmeleri dikkate aldığımızda bile bu seçilmezlik ilkesi geçerlidir. Pauli ilkesi, seçilmezlik ilkesinin özel durumu olarak ortaya çıkar.

Pauli (1924) elektronlar sisteminin dalga fonksiyonunun anti-simetrik olması gerektiğini göstermiştir. Dalga fonksiyonunun anti-simetrik olması için spin koordinatını eklememiz gerekir. Hartree teorisinde spin koordinatı bulunmamaktadır. Sistemin dalga fonksiyonu tek elektronlu dalga fonksiyonunun çarpımından oluşur. Anti-simetrik dalga fonksiyonundan ilk defa Fock faydalanmıştır. Fock'a göre sistemin dalga fonksiyonu iki çarpandan oluşur.

$$\Psi = \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_{12}, \dots) S(\sigma_1, \sigma_2, \dots) \quad (4.1.24)$$

Bu çarpanlar simetrik/anti-simetrik, anti-simetrik/simetrik özelliğe sahiptir. Başka bir deyişle kartezyen koordinatlara göre yer değiştirme simetrik ise spin koordinatına göre anti-simetrik olacaktır.

Slater (1929), (4.1.24)'deki sistemin dalga fonksiyonunu determinant şeklinde ifade etmeği önermiştir. Dolayısı ile birbirinden bağımsız elektronlardan oluşan N elektronlu sistemin determinant dalga fonksiyonu;

$$U = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_{n_1}(x_1) & u_{n_2}(x_1) & \cdot & \cdot & \cdot & u_{n_N}(x_1) \\ u_{n_1}(x_2) & u_{n_2}(x_2) & \cdot & \cdot & \cdot & u_{n_N}(x_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ u_{n_1}(x_N) & u_{n_2}(x_N) & \cdot & \cdot & \cdot & u_{n_N}(x_N) \end{vmatrix} \quad (4.1.25)$$

Böylece Slater determinantının bir özelliği olarak iki elektronun kuantum sayısı aynı olduğu durumda ($n_1 \equiv n_2$), determinantın iki sütunu da aynı olacağı için determinantın değeri sifira eşit olacaktır. Bu durumun bulunma olasılığı da sifir olur. Bu durum özel olarak Pauli dışlama ilkesi olarak adlandırılır. Pauli ilkesini koordinatlara göre de söyleyebiliriz. İki elektronun koordinatları aynı ($x_1 \equiv x_2$) olduğu zaman determinantın iki satırı aynı olur ve bu durumda determinant yine sifira eşit olur. Pauli ilkesi elektronlar arası etkileşmenin olmadığı veya ihmal edilebildiği durumda geçerli olur.

Bağımsız elektronlar modelinde ($\hat{W} = 0$), (4.1.17) denklemi çözülür ve N=1 probleminden $N \geq 2$ problemine geri dönmek için (4.1.17) ifadesinin çözümünden bulunan yörüngemsilere spin fonksiyonunu eklenir. Bu durumda sistemin fonksiyonu Slater determinantı olur.

4.1.4 Roothaan Doğrusal Varyasyon Yöntemi ve HFR denklemleri

$\hat{W} \neq 0$ Durumunda birinci yaklaşımda enerjinin ifadesini bulmak için sıfırcı ($\hat{W} = 0$) yaklaşımdaki dalga fonksiyonundan ($\Psi^0 = U$) yararlanılır.

$$E = E^0 + E^1 = \int U^* \sum_{\mu}^N (-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r)) U d\tau \pm \int U^* \hat{W} U d\tau = \int U^* \hat{H} U d\tau \quad (4.1.26)$$

böylece birinci yaklaşımda sistemin beklenen değeri şu şekilde elde edilir.

$$\int U^* \hat{H} U d\tau = \int U^* \hat{F}^{(1)} U d\tau + \int U^* \hat{F}^{(2)} U d\tau \quad (4.1.27)$$

Determinant dalga fonksiyonuna göre tek ve çift elektronlu determinantların matris elemanlarını hesaplamak için Slater teoreminden faydalanır.

Dolayısı ile kapalı sistemler için enerji ifadesi şu şekilde elde edilir.

$$E = 2 \sum_i^N h_i + \sum_{ik}^n (2J_{kk}^{ii} - K_{kk}^{ii}) \quad (4.1.28)$$

Burada, J_{kk}^{ii} coulomb ve K_{kk}^{ii} Exchange interalleridir. \hat{h}_i İse tek elektronlu operatördür.

$$J_{kk}^{ii} = \iint u_i^*(x_1) u_k^*(x_2) f(x_{21}) u_i(x_1) u_k(x_2) dV_1 dV_2 \quad (4.1.29)$$

$$\rho_i(x_1) = u_i(x_1) u_i^*(x_1) , \rho_k(x_2) = u_k^*(x_2) u_k(x_2) \Rightarrow \quad (4.1.30)$$

$$J_{kk}^{ii} = \iint \rho_i^*(x_1) f(x_{21}) \rho_k(x_2) dV_1 dV_2 \quad (4.1.31)$$

$$\text{Ve } K_{kk}^{ii} = \iint u_i^*(x_1) u_k^*(x_2) f(x_{21}) u_k(x_1) u_i(x_2) dV_1 dV_2 \quad (4.1.32)$$

$$\rho_{ik}(x_1) = u_i(x_1)u_k^*(x_1) \Rightarrow \quad (4.1.33)$$

$$K_{kk}^{ii} = \iint \rho_{ik}^*(x_1) f(x_{21}) \rho_{ik}(x_2) dV_1 dV_2 \quad (4.1.34)$$

$$h_i = \int u_i^*(x_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_a \frac{Z_a}{r_{a1}} \right) u_i(x_1) dV_1 \quad (4.1.35)$$

Coloumb ve Exchange integralleri Coulomb ve Exchange operatörleri ile yazılırsa,

$$J_{kk}^{ii} = \int u_i^*(x_1) \hat{J}_{kk}(x_1) u_i(x_1) dV_1 = \int u_k^*(x_2) \hat{J}_{ii}(x_2) u_k(x_2) dV_2 \quad (4.1.36)$$

$$\hat{J}_{kk}(x_1) = \int u_k^*(x_2) f(x_{12}) u_k(x_2) dV_2 \quad (4.1.37)$$

$$\hat{J}_{ii}(x_2) = \int u_i^*(x_1) f(x_{12}) u_i(x_1) dV_1 \quad (4.1.38)$$

$$K_{kk}^{ii} = \int u_i^*(x_1) \hat{K}_{kk}(x_1) u_i(x_1) dV_1 = \int u_k^*(x_2) \hat{K}_{ii}(x_2) u_k(x_2) dV_2 \quad (4.1.39)$$

$$\hat{K}_{kk}(x_1) = \int u_k^*(x_2) f(x_{12}) u_k(x_2) dV_2 \quad (4.1.40)$$

$$\hat{K}_{ii}(x_2) = \int u_i^*(x_1) f(x_{12}) u_i(x_1) dV_1 \quad (4.1.41)$$

(4.1.28) denklemi için varyasyon prensibinden faydalanıldığında, elde edilen denklemde varyasyonların bir kısmının bağımlı olduğu görülür. Bağımlı varyasyonları kaldırmak için Lagrange'nin belirsiz çarpanlar yönteminden faydalanılır. Dolayısı ile

$$\hat{F}u_i = \sum_k u_k \varepsilon_{ki}, \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (4.1.42)$$

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_k (2\hat{J}_{kk} - \hat{K}_{kk}) \quad (4.1.43)$$

$$\hat{G} = \sum_k (2\hat{J}_{kk} - \hat{K}_{kk}) \quad (4.1.44)$$

$$\hat{F} = \hat{h} + \hat{G} \quad (4.1.45)$$

elde edilir. (4.1.42) denklemi öz-değer veya öz fonksiyon denklemi değildir. Bu denklemi öz-değer denklemine dönüştürmek için yörüngemsilerin birim (üniter) dönüşümünden faydalanılırsa, ε yörüngemsi enerjisi ve u yörüngemsi fonksiyonu olmak üzere,

$$\hat{F}_i u_i = \varepsilon_i u_i \quad (4.1.46)$$

Hartree-Fock denklemler sistemi elde edilir. Hartree-Fock denklemler sistemi sadece sayısal olarak çözülebilir. Bu durumda koordinatların her değerinde yörüngemsilerin sayısal değeri bulunur. Dolayısı ile oluşturulan verilerle sistemin fiziksel özellikleri incelenememektedir. Bu nedenle Hartree-Fock denklemler sisteminin analitik çözümü önem taşımaktadır. Roothaan (1951) u_i yörüngemsilerini atom yörüngemsilerinin doğrusal bileşimi olarak yazmayı önermiş ve varyasyon yönteminden faydalanarak katsayılar bulmuştur.

$$u_i = \sum_{q=1}^m \chi_q c_{qi} \quad (4.1.47)$$

burada c_{qi} katsayıları bilinmemektedir. Varyasyon ilkesini katsayılarla uyguladığımızda ($\delta E(c) = 0$),

$$\sum_{q=1}^m (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0, 1 \leq p \leq m, 1 \leq i \leq m \quad (4.1.48)$$

$$F_{pq} = \int \chi_p^* (\hat{h} + \sum_{j=1}^n (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)) \chi_q dV \quad (4.1.49)$$

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q dV \quad (4.1.50)$$

elde edilen (4.1.48) denkleminde kapalı kabuklu sistemler için Hartree-Fock-Roothaan denklemler sistemi denir. Burada F_{pq} Fock matrisi olarak adlandırılır. S_{pq} ise örtme matrisidir. \hat{h} tek elektronlu etkileşme operatörü, \hat{J}_j, \hat{K}_j ise elektronlar arası etkileşme operatörleridir.

Roothaan (1960), enerjinin kapalı kabuklu sistemdeki ifadesini geliştirerek açık kabuklu sistemler için enerjinin ifadesini ön doğru şekilde önermiştir. Roothaan'ın önerdiği formüldeki eksiklikler Guseinov (1998), tarafından giderilmiştir. Roothaan'ın önerdiği yöntem tek açık kabuklu sistemler için geçerlidir, ancak Guseinov'un önerdiği yöntemle keyfi açık kabuklu atom ve molekül sistemlerini incelemek mümkündür.

4.1.5 Ψ^α -Tam Ortonormal Fonksiyonlar Sistemi

Atom-molekül ve çekirdek sistemleri incelenirken atomun özelliklerini daha iyi temsil etmesinden dolayı STO baz fonksiyonlarından faydalanılır. Ancak STO bazında, çok merkezli integrallerin hesaplanması problemi ile karşılaşmaktadır. STO bazında çok merkezli integrallerin hesaplanmasında ortaya çıkan zorluklar aşılamadığından baz fonksiyonu olarak tam ortonormal fonksiyonlar sistemine ihtiyaç duyulmuştur. Guseinov (2002), Ψ^α -ETO tam ortonormal fonksiyonlar sistemini önermiştir, Ψ^α -ETO tam ortonormal fonksiyonlar sistemi Laguerre polinomlarından, exponansiyal fonksiyonlardan ve küresel harmoniklerden oluşur.

Hartree-Fock-Roothaan denklemlerinde bulunan çok merkezli tek ve iki elektronlu integrallerin çözümü için genellikle Laplace açılımından faydalanılır. Laplace açılımında uzayın iki bölgeye bölünmesinden(iki bölge addition teorem) dolayı ortaya çıkan zorluklar, Ψ^α -ETO'nun özelliklerinden faydalanılarak, STO ve Ψ^α -ETO'lar için tek bölge addition teoremlerinin elde edilmesi ile giderilebilmiştir.

$$\Psi_{nlm}^\alpha(\zeta, \vec{r}) = R_{nl}^\alpha(\zeta, r) S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (4.1.51)$$

$$R_{nl}^\alpha(\zeta, \vec{r}) = (-1)^\alpha \left[\frac{(2\zeta)^3 (n-l-1)!}{(2n)^\alpha [(n+l+1)!]^3} \right]^{\frac{1}{2}} (2\zeta r)^l e^{-\zeta r} L_{n+l+1-\alpha}^{2l+2-\alpha}(2\zeta r) \quad (4.1.52)$$

Burada $(1 \leq n < \infty)$, $(0 \leq l \leq n-1)$, $(-l \leq m \leq l)$, $\alpha = 1, 0, -1, -2, -3, \dots$ ve $S_{lm}(\theta, \varphi)$ kompleks veya gerçekte küresel harmonik, L_q^p genelleşmiş Laguerre polinomu, ζ perdelenme katsayısıdır $(0 < \zeta < \infty)$.

$$L_p^q(x) = \sum_{i=0}^{q-p} \beta_{qi}^p x^i \quad (4.1.53)$$

$$\beta_{qi}^p = (-1)^{p+i} (q-i)! F_i(q) F_{p+i}(q) \quad (4.1.54)$$

$$S_{lm}(\theta, \varphi) = P_{|m|}(\cos \theta) \Phi_m(\varphi) \quad (4.1.55)$$

Reel küresel harmonik için:

$$S_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi(1+\delta_{m0})}} P_{|m|}(\cos \theta) \begin{cases} \cos |m| \varphi & m \geq 0 \\ \sin |m| \varphi & m < 0 \end{cases} \quad (4.1.56)$$

Kompleks küresel harmonik için:

$$S_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} P_{l|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (4.1.57)$$

Ψ^α -ETO'nun STO bazında ifadesi ise,

$$\Psi_{nlm}^\alpha(\zeta, \vec{r}) = \sum_{n'=l+1}^n \omega_{nn'}^{\alpha l} \chi_{n'lm}(\zeta, \vec{r}) \quad (4.1.58)$$

STO'nun Ψ^α -ETO bazında ifadesi,

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = \sum_{n'=l+1}^n \bar{\omega}_{nn'}^{\alpha l} \Psi_{n'lm}^\alpha(\zeta, \vec{r}) \quad (4.1.59)$$

(4.1.58) ve (4.1.59) ifadelerindeki $\omega_{nn'}^{\alpha l}$, $\bar{\omega}_{nn'}^{\alpha l}$ katsayıları,

$$\omega_{nn'}^{\alpha l} = (-1)^{n'-l-1} \left[\frac{(n'+l+1)!}{(2n)^\alpha (n'+l+1-\alpha)!} F_{n'+l+1-\alpha}(n+l+1-\alpha) \times F_{n'-l-1}(n-l-1) \right. \\ \left. \times F_{n'-l-1}(2n') \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.1.60)$$

$$\bar{\omega}_{nn'}^{\alpha l} = (-1)^{n'-l-1} \left[\frac{(2n')^\alpha (n+l+1-\alpha)!}{(n+l+1)! F_{n-l-1}(2n)} F_{n'+l+1-\alpha}(n+l+1-\alpha) \times F_{n'-l-1}(n-l-1) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.1.61)$$

olarak tanımlanır ve $F_m(n)$ binomial katsayılarıdır.

$$F_m(n) = \begin{cases} n!/(m!(n-m)!) & 0 \leq m \leq n \\ 0 & m < 0, m > n \end{cases} \quad (4.1.62)$$

4.2 HİDROJEN MOLEKÜL İYONUNUN HFR VE Ψ^α -ETO YAKLAŞIMI KULLANILARAK İNCELENMESİ

4.2.1 Hidrojen Molekül İyonunun Elektronik Yapısı

Tüm moleküller içinde en basit molekül, iki proton ve bir elektrondan oluşan hidrojen molekül iyonudur (H_2^+). Born-Oppenheimer yaklaşımından faydalanılarak çekirdeklerin durgun kabul edilmesi halinde atomik birimde elektronik Schrodinger denklemi şu şekilde yazılır:

$$\hat{H}U' = (\hat{H}_{el} + V_{NN})U' = EU' \quad (4.2.1)$$

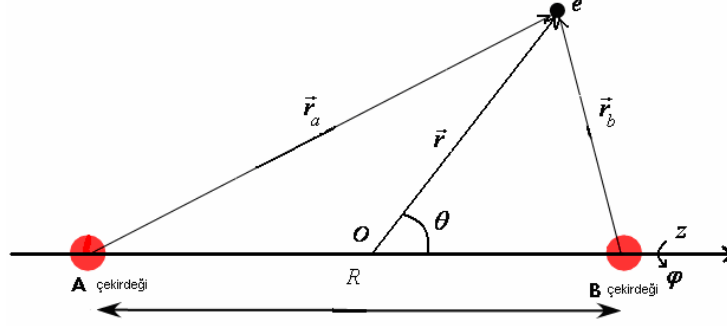
Burada \hat{H}_{el} çekirdekler arası etkileşimin ihmal edildiği elektronik Hamilton operatörüdür. V_{NN} çekirdekler arası Coulomb etkileşimidir. \hat{H}_{el} , V_{NN} ifadeleri sırasıyla:

$$\hat{H}_{el} = -\sum_{\mu} \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu} \sum_a \frac{Z_a}{r_{a\mu}} + \sum_{\eta} \sum_{\mu > \eta} \frac{1}{r_{\mu\eta}} \quad (4.2.2)$$

$$V_{NN} = \sum_b \sum_{a > b} \frac{1}{r_{ab}} \quad (4.2.3)$$

olarak yazılır.

Dolayısıyla ile H_2^+ molekülü dikkate alındığında Shrödinger denklemi:



Şekil 4.2.1 Hidrojen molekül iyonu için koordinat sistemi

$$\hat{H}U' = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right) U' = EU' \quad (4.2.4)$$

olarak yazılır. Burada, R çekirdekler arası uzaklık, r_a, r_b sırası ile elektronun A ve B çekirdeklerine olan uzaklığıdır. İlk terim kinetik enerji operatörüdür, ikinci ve üçüncü terimler sırası ile elektronlar ve çekirdekler arasındaki Coulomb etkileşimleridir.

Şekil 4.2.1'de çekirdekler aynı eksende bulunmaktadır, koordinat merkezi bu eksenin orta noktasıdır. Dolayısıyla ile küresel koordinatlarda H_2^+ 'nın Schrodinger denklemi değişkenlerine ayrılamaz.

Küresel simetriğe sahip hidrojen atomu düşünüldüğünde açısal momentum operatörlerinin (\hat{L}^2, \hat{L}_z) her ikisi Hamilton operatörü ile komutatiftir.

$$\hat{L}_z S(\theta, \varphi) = bS(\theta, \varphi) \quad (4.2.5)$$

$$\hat{L}^2 S(\theta, \varphi) = cS(\theta, \varphi) \quad (4.2.6)$$

burada b,c öz-değerlerdir. \hat{L}_z operatörü (4.2.5)' de yerine konursa:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} S(\theta, \varphi) = bS(\theta, \varphi) \quad (4.2.7)$$

yazılabilir. Küresel fonksiyon değişkenlerine ayrılabilir, dolayısı ile

$$S(\theta, \varphi) = \mathcal{G}(\theta)\mathcal{T}(\varphi) \quad (4.2.8)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} [\mathcal{G}(\theta)\mathcal{T}(\varphi)] = b\mathcal{G}(\theta)\mathcal{T}(\varphi) \quad (4.2.9)$$

$$-i\hbar \mathcal{G}(\theta) \frac{d\mathcal{T}(\varphi)}{d\varphi} = b\mathcal{G}(\theta)\mathcal{T}(\varphi) \quad (4.2.10)$$

$$\frac{d\mathcal{T}(\varphi)}{d\mathcal{T}(\varphi)} = \frac{ib}{\hbar} d\varphi \quad (4.2.11)$$

(4.2.7) denkleminde yararlanarak bulunur. $\mathcal{T}(\varphi)$ ise,

$$\mathcal{T}(\varphi) = \mathcal{T}(2\pi + \varphi) = Ae^{ib\varphi/\hbar} \quad (4.2.12)$$

olarak elde edilir. Burada $e^{ib\varphi/\hbar}$ bire eşit olmalıdır.

$$e^{ib2\pi/\hbar} = 1 \text{ ve } e^{i\sigma} = \cos \sigma + i \sin \sigma = 1 \Rightarrow \sigma = 2\pi m \quad (4.2.13)$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \text{ ve } b = m\hbar \quad (4.2.14)$$

olduğundan açısal momentumun z bileşeninin kesikli değerlere sahip olduğu(kuantlandığı) görülür.

(4.2.11) ifadesinde A katsayısı ortonormallik şartından bulunur.

$$\mathcal{T}(\varphi) = (2\pi)^{-1/2} e^{im\varphi} \quad (4.2.15)$$

(4.2.6) ifadesi ise:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (4.2.16)$$

(4.2.8) ve (4.2.15) ifadeleri kullanılarak:

$$\frac{d^2 \mathcal{G}(\theta)}{d\theta^2} + \cot \theta \frac{d\mathcal{G}(\theta)}{d\theta} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \mathcal{G}(\theta) = -\frac{c}{\hbar^2} \mathcal{G}(\theta) \quad (4.2.17)$$

(4.2.17) denkleminin çözümünden:

$$c = \hbar^2 (k + |m|)(k + |m| + 1) \quad , \quad k = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (4.2.18)$$

$$l = k + |m| \Rightarrow c = l(l+1)\hbar^2 \quad (4.2.19)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots \quad , \quad -l \leq m \leq l \quad (4.2.20)$$

elde edilir.

Ancak H_2^+ küresel simetriye sahip değildir, bu nedenle $[\hat{L}^2, \hat{H}] \neq 0$ yani \hat{L}^2 açısal momentum operatörü Hamilton operatörü ile komutatif değildir. Bununla birlikte H_2^+ 'nın eksensel simetriye sahip olmasından dolayı \hat{L}_z , Hamilton operatörü ile komutatiftir.

Bu nedenle H_2^+ 'nın Schrodinger denkleminin çözümü için eliptik koordinatlardan faydalanılmalıdır. φ koordinatı küresel koordinatlardaki gibi elektronun z eksenini boyunca dönmesini temsil eder. ξ ve η koordinatları ise:

$$\xi = \frac{r_a + r_b}{R}, \quad \eta = \frac{r_a - r_b}{R} \quad (4.2.21)$$

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi, \quad 1 \leq \xi \leq \infty, \quad -1 \leq \eta \leq 1 \quad (4.2.22)$$

$$r_a = \frac{1}{2}R(\xi + \eta), \quad r_b = \frac{1}{2}R(\xi - \eta) \quad (4.2.23)$$

şeklinde ifade edilir. (4.2.23) ifadeleri ve Laplacian (∇^2)'ın ifadesinin elde edilmesi ile H_2^+ 'nın Schrodinger denklemi eliptik koordinatlardan faydalanılarak çözülebilmektedir.

$$dS_\xi = \frac{R}{2} \left(\frac{\xi^2 - \eta^2}{\xi^2 - 1} \right)^{1/2} d\xi \quad (4.2.24)$$

$$dS_\eta = \frac{R}{2} \left(\frac{\xi^2 - \eta^2}{1 - \eta^2} \right)^{1/2} d\eta \quad (4.2.25)$$

$$dS_\varphi = \frac{R}{2} [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{1/2} d\varphi \quad (4.2.26)$$

$$dV = dS_\xi dS_\eta dS_\varphi \quad (4.2.27)$$

$$dV = \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \quad (4.2.28)$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{a^2 (\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right\} + \frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right\} + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (4.2.29)$$

Schrodinger denklemi ise:

$$\left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right\} + \frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right\} + \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right. \quad (4.2.30)$$

$$\left. - \left(\frac{R^2 V}{4} + D^2 \right) (\xi^2 - \eta^2) \right] U' = 0$$

$$D = -\frac{ER^2}{4} \quad (4.2.31)$$

$$V = -\frac{8}{R} \left[\frac{\xi}{\xi^2 - \eta^2} \right] \quad (4.2.32)$$

U' dalga fonksiyonu ξ, η, φ koordinatlarına göre yazıldığında (4.2.30) denklemi değişkenlerine ayrılabilir.

$$U'(\xi, \eta, \varphi) = L(\xi)M(\eta)\Phi(\varphi) \quad (4.2.33)$$

(4.2.30) denkleminin φ koordinatına bağlı kısmı:

$$\Phi(\varphi) = (2\pi)^{-1/2} e^{im\varphi} \quad (4.2.34)$$

Burada,

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4.2.35)$$

$$\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} + m^2\Phi(\varphi) = 0 \quad (4.2.36)$$

Denklemin ξ, η 'ya bağlı kısmından bulunan enerji $|m|$ 'e bağlıdır ve $m = 0$ dışında elektronik seviyeler $+|m|$ ve $-|m|$ bağlı olarak iki katkı yozlaşmaya (dejenere) sahip olur.

Açısal momentum, elektronun eliptik koordinatlardaki bileşenlerine bağlı olarak $|m|$ değerleri ile belirlenir. Hidrojen atomundaki s, p, d, f seviyelerine benzer olarak doğrusal molekülün seviyeleri $\lambda = |m|$ değeri ile bulunur.

Çizelge 4.2.1. Açısal momentum bileşeninin aldığı değerler ve simgeleri.

λ	0	1	2	3	4
<i>simge</i>	σ	π	δ	ϕ	γ

λ ile terimlerin gösterilmesi birleşmiş atom durumundan faydalanılarak yapılır. λ 'nın değerine karşılık gelen harf birleşmiş atomun enerji seviyeleri ($1s, 2s, 2p, \dots$)' nin sağında yazılır.

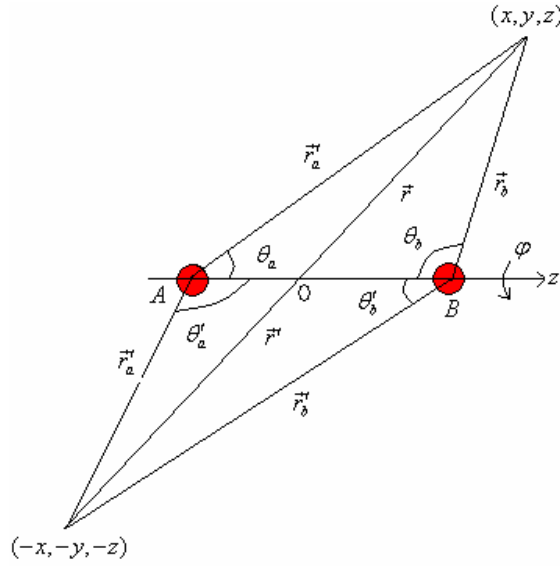
Çizelge 4.2.2 $\lambda = |m|$ değerlerine göre enerji seviyelerinin birleşmiş atom simgeleri.

$$\lambda = 0 \Rightarrow 1s\sigma, 2s\sigma, 2p\sigma, 3d\sigma, \dots$$

$$\lambda = 1 \Rightarrow 2p\pi, 3p\pi, 3d\pi, \dots$$

$$\lambda = 2 \Rightarrow 3d\delta, 4d\delta, 4f\delta, \dots$$

Bununla birlikte tek elektronlu atomun Hamilton operatörü için, kinetik enerji operatörü tersleme (inversiyon) simetrisi altında değişmemektedir, $V(r)$ potansiyelinin ise r etrafında simetrik olması, yani $V(r) = V(-r)$ olmasının sonucu olarak Hamiltonian $r \rightarrow -r$ tersleme işlemi altında değişmemektedir. Bu nedenle r 'nin tek ve çift fonksiyonlarına bağlı iki tür dalga fonksiyonu meydana gelmektedir.



Şekil 4.2.2 H_2^+ için elektronun koordinatının çekirdeklerin bulunduğu eksene göre tersleme işlemi. $r'_a = r_a$, $r'_b = r_b$, $r' = r$ ve $\varphi' = \varphi + \pi$.

Şekil 4.2.2'de H_2^+ için z eksenine göre tersleme işlemi yapıldığında kinetik enerji operatörü hidrojen atomuna benzer olarak tersleme işlemine göre değişmezdir. Elektronun koordinatları tersleme işleminden sonra $\varphi \rightarrow \varphi + \pi$, $\vec{r}_a \rightarrow \vec{r}_b$, $\vec{r}_b \rightarrow \vec{r}_a$ olarak dönüşmektedir. Dolayısı (4.2.4) denkleminde potansiyel de tersleme işlemine göre değişmezdir. Hamilton operatörü ($\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$), tersleme işlemi gerçekleştiren operatörle komütatifliğinden, H_2^+ dalga fonksiyonu, tek (u-ungrade) ve çift (g-grade) olacak şekilde iki katlı yozlaşmaya sahiptir.

H_2^+ Born-Oppenheimer yaklaşımı ve eliptik koordinatlardan faydalanılarak tam olarak çözülebilmektedir. Ancak H_2^+ dışında moleküller için benzer şekilde sayısal çözüm elde etmek mümkün değildir. Bunun için yaklaşım yöntemlerinin kullanılması gerekmektedir. Yaklaşım yöntemlerinin uygulanabilmesi için moleküllerin elektron dizgesinin bilinmesi gerekir. Hidrojen atomunun çözümü ile atomların elektron dizgesinin elde edilmesine benzer olarak H_2^+ 'nin sayısal çözümünü doğrusal moleküllerin elektron dizgesini vermektedir.

4.2.2 Moleküler Yörüngemsi Yöntemi

Moleküllerin kuantum mekaniksel incelenmesinde genel olarak iki yöntem kullanılmaktadır: Bunlar, Valans bağları ve moleküler yörüngemsi yöntemleridir. Valans bağları yöntemi, kimyaya daha yakındır. London ve Heitler tarafından ileri sürülmüş, Pauling tarafından geliştirilmiştir. Moleküler yörüngemsi yöntemi ise iki atomlu molekülün bant spektroskopisi ile ilgili araştırmalara dayanır. Moleküllerin teorik olarak yapılarının incelenmesinde daha yaygın olarak moleküler yörüngemsi yöntemi kullanılmaktadır. Moleküler yörüngemsi yönteminde atom yörüngemlerinin doğrusal bileşiminden faydalanılır.

MO-LCAO (Molecular Orbitals-Linear Combination of Atomic Orbitals, Atom Yörüngemlerinin Doğrusal Bileşimi) çok atomlu karmaşık moleküllerin incelenmesi için kullanılan yaklaşım yöntemlerinden biridir. Bu yöntem moleküllerin fiziksel özelliklerinin anlaşılmasında avantajlar sağlamaktadır. MO-LCAO atomun kuantum mekaniğinden genelleştirme yolu ile bulunmuştur. Atomda olduğu gibi moleküler yörüngemiler kuantum sayıları ile belirlenir. Bu yöntemde molekülün tek elektronlu dalga fonksiyonu ayrı ayrı atomların atom yörüngemlerinin doğrusal bileşiminden faydalanılır.

$$U'_i = \sum_q \chi_q C_{qi} \quad (4.2.37)$$

Burada χ_q atomların tek elektronlu dalga fonksiyonları, C_{qi} doğrusal bileşim katsayılarıdır. Bu fonksiyonlar atomun çekirdekleri olan noktalardan çıkan yarıçap vektörlerine bağlıdır.

Dolayısı ile hareket eden elektron A atomunun yakınında ise diğer atomdan uzak olacaktır. (Şekil 4.2.1) ve (4.2.37) formülünde moleküler yörüngemsi $U'_i \approx \chi_q(\vec{r}_a)$, B atomunun yakınında ise $U'_i \approx \chi_q(\vec{r}_b)$ gibi belirlenir, elektron hangi atoma yakın ise o atoma aitmiş gibi davranır, dolayısı ile diğer atomun dalga fonksiyonuna dahil olan doğrusal katsayıları sıfıra yakın olur.

Elektron hangi atoma yakın ise Hamilton operatörü yaklaşık o atomun Hamilton operatörüne eşit olacaktır. Elektronun herhangi bir atoma yakın olması durumunda, belirlenen dalga fonksiyonları çekirdekler arası uzaklığın orta noktasına göre simetrik değildir, fakat fonksiyonların doğrusal bileşimleri simetriği oluşturabilmektedir.

(4.2.4) denklemi MO-LCAO yaklaşımı ile incelendiğinde:

$$\text{LCAO} \rightarrow U'_i = \sum_q \chi_q C_{qi}, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (4.2.38)$$

$$\hat{H} \left(\sum_q \chi_q C_{qi} \right) = E_i \left(\sum_q \chi_q C_{qi} \right) \quad (4.2.39)$$

(4.2.39) ifadesi (χ_p^*) ile çarpılıp elektron koordinatına göre integrallendiğinde:

$$\sum_q \left(\underbrace{\int \chi_p^* \hat{H} \chi_q dV}_{H_{pq}} - E_i \underbrace{\int \chi_p^* \chi_q dV}_{S_{pq}} \right) C_{qi} = 0 \quad (4.2.40)$$

$$\chi_p = \chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (4.2.47)$$

$$\chi_q = \chi_{n'l'm'}(\zeta', \vec{R} - \vec{r}) = \frac{(2\zeta')^{n'+1/2}}{\sqrt{(2n')!}} r^{n'-1} e^{-\zeta'|\vec{R}-\vec{r}|} S_{l'm'}(\theta', \varphi') \quad (4.2.48)$$

İki çekirdek ve bir elektrondan oluşan H_2^+ molekülü dikkate alınırsa:

$$p, q = 1, 2 \Rightarrow \left. \begin{aligned} (H_{11} - ES_{11})C_{11} + (H_{12} - ES_{12})C_{21} &= 0 \\ (H_{21} - ES_{21})C_{11} + (H_{22} - ES_{22})C_{21} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.2.49)$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (4.2.50)$$

$$\chi_1 = \chi_{100}(\zeta, \vec{r}_a), \quad \chi_2 = \chi_{100}(\zeta, \vec{r}_b) \quad (4.2.51)$$

$$S_{11} = \int \chi_{100}^*(\zeta, \vec{r}_a) \chi_{100}(\zeta, \vec{r}_a) dV, \quad S_{22} = \int \chi_{100}^*(\zeta, \vec{r}_b) \chi_{100}(\zeta, \vec{r}_b) dV \quad (4.2.52)$$

$$S_{12} = \int \chi_{100}^*(\zeta, \vec{r}_a) \chi_{100}(\zeta, \vec{r}_b) dV, \quad S_{21} = \int \chi_{100}^*(\zeta, \vec{r}_b) \chi_{100}(\zeta, \vec{r}_a) dV \quad (4.2.53)$$

$$H_{11} = \int \chi_{100}^*(\zeta, \vec{r}_a) \hat{H} \chi_{100}(\zeta, \vec{r}_a) dV, \quad H_{22} = \int \chi_{100}^*(\zeta, \vec{r}_b) \hat{H} \chi_{100}(\zeta, \vec{r}_b) dV \quad (4.2.54)$$

$$H_{12} = \int \chi_{100}^*(\zeta, \vec{r}_a) \hat{H} \chi_{100}(\zeta, \vec{r}_b) dV, \quad H_{21} = \int \chi_{100}^*(\zeta, \vec{r}_b) \hat{H} \chi_{100}(\zeta, \vec{r}_a) dV \quad (4.2.55)$$

(4.2.4) denklemini göz önüne alınırsa:

$$\begin{aligned}
H_{11} = & \int \chi_{100}^*(\zeta, \vec{r}_a) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \chi_{100}(\zeta, \vec{r}_a) dV - \int \chi_{100}^*(\zeta, \vec{r}_a) \left(\frac{1}{r_a} \right) \chi_{100}(\zeta, \vec{r}_a) dV \\
& - \int \chi_{100}^*(\zeta, \vec{r}_a) \left(\frac{1}{r_b} \right) \chi_{100}(\zeta, \vec{r}_a) dV + \int \chi_{100}^*(\zeta, \vec{r}_a) \left(\frac{1}{R} \right) \chi_{100}(\zeta, \vec{r}_a) dV
\end{aligned} \tag{4.2.56}$$

elde edilir. H_{22}, H_{12}, H_{21} ifadeleri de benzer şekilde yazılabilir.

(4.2.4) denkleminde Hamilton operatöründe birinci terim kinetik enerji, ikinci ve üçüncü terimler elektronun çekirdeklerle, dördüncü terim ise çekirdeklerin kendi aralarındaki Coulomb etkileşimini ifade eder.

4.2.3 Matris Elemanlarının Hesaplanması

Matris elemanlarını oluşturan moleküler integraller eliptik koordinatlardan faydalanılarak hesaplanabilir. Çekirdekler arası uzaklığın çok küçük olduğu birleşmiş atom durumunda integraller hesaplanırken seri açılımdan yararlanmak gerekir. Çok merkezli integrallerin hesaplanmasında ortaya çıkan zorluklar ise Ψ^α –ETO tam ortonormal fonksiyonlar sisteminden faydalanılarak aşılr. Ψ^α –ETO bazında yapılacak hesaplamalar için Ψ^α –ETO'nun STO bazındaki ifadesi kullanılır.

4.2.3.1 Örtme İntegrali

Doğrusal koordinat sisteminde iki merkezli örtme intregalinin ifadesi:

$$S_{nl\lambda, n'l'\lambda}(p, t) = \int \chi_{nlm}^*(\zeta, \vec{r}_a) \chi_{n'l'm}(\zeta', \vec{r}_b) dV \tag{4.2.57}$$

$$\text{sınırlar,} \quad 0 \leq \lambda \leq l, m = \pm\lambda, p = \frac{R}{2}(\zeta + \zeta'), t = (\zeta - \zeta')/(\zeta + \zeta'), \vec{R} = \vec{r}_a - \vec{r}_b$$

şeklinde ifade edilir.

Yardımcı fonksiyonların kullanılması ile örtme integrali:

$$S_{nl\lambda, n'l'\lambda}(p, t) = N_{m'}(p, t) \sum_{\alpha=-\lambda}^l {}^{(2)} \sum_{\beta=\lambda}^{l'} {}^{(2)} g_{\alpha\beta}^0(l\lambda, l'\lambda) \sum_{q=0}^{\alpha+\beta} F_q(\alpha+\lambda, \beta-\lambda) \quad (4.2.58)$$

$$\times \sum_{m=0}^{n+n'-\alpha-\beta} F_q(n-\alpha, n'-\beta) A_{n+n'-\alpha-\beta-m+q}(p) B_{m+q}(pt).$$

olarak yazılır. Denklemden A_k, B_k yardımcı fonksiyonlardır.

$$A_k(p) = \int_1^{\infty} \xi^k e^{-p\xi} d\xi, \quad B_k(pt) = \int_{-1}^1 \eta^k e^{-p\eta} d\eta \quad (4.2.59)$$

$N_{m'}(p, t)$ ve $F_m(N, N')$ katsayıları:

$$N_{m'}(p, t) = \frac{[p(1+t)]^{n+1/2} [p(1-t)]^{n'+1/2}}{\sqrt{(2n)!(2n')!}} \quad (4.2.60)$$

$$F_m(N, N') = \sum_{\sigma=\frac{1}{2}[(m-n)+|m-n|]}^{\min(m, N')} (-1)^\sigma F_{m-\sigma}(N) F_\sigma(N') \quad (4.2.61)$$

$g_{\alpha\beta}^0(l\lambda, l'\lambda)$ katsayısı ise eliptik koordinatlarda normalleşmiş iki Legendre polinomunun çarpımını ifade eden açılım katsayısıdır.

$$g_{\alpha\beta}^0(l\lambda, l'\lambda) = \left[\sum_{i=0}^{\lambda} (-1)^i F_i(\lambda) D_{\alpha+2\lambda-2i}^{l\lambda} \right] D_{\beta}^{l'\lambda} \quad (4.2.62)$$

$$D_{\beta}^{l\lambda} = \frac{(-1)^{(l-\beta)/2}}{2^l} \left[\frac{2l+1}{2} \frac{F_l(l+\lambda)}{F_\lambda(l)} \right]^{1/2} F_{(l-\beta)/2}(l) F_{\beta-\lambda}(l+\beta) \quad (4.2.63)$$

p 'nin küçük veya sıfır değerinde örtme integralinin yakınsaklığı bozulmaktadır. Bu nedenle seri açılımdan faydalanmak gerekir.

$$\frac{1}{x^n} \left(1 - e^{-x} \sum_{s=0}^{n-1} \frac{x^s}{s!} \right) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-x)^k}{(n-1)!k!(n+k)} \quad (4.2.64)$$

$$B_k(x) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1 + (-1)^{k+s}}{s!(k+s+1)} (-x)^s \quad (4.2.65)$$

$$B_k(0) = \frac{[1 + (-1)^k]}{k+1} \quad (4.2.66)$$

(4.2.65) ifadesinden faydalanılarak,

$$A_k^{s'}(p) = p^{s'} A_k(p), \quad s' \geq k+1 \quad (4.2.67)$$

$$A_k^{s'}(p) = k! e^{-p} \sum_{s=s'-(k+1)}^{s'-1} \frac{p^s}{(s-s'+k+1)!} \quad (4.2.68)$$

$$A_k^{s'}(0) = \begin{cases} k! & s' = k+1 \\ 0 & s' > k+1 \end{cases} \quad (4.2.69)$$

elde edilir.

4.2.3.2 Kinetik Enerji İntegrali

$$\int \chi_{nlm}^*(\zeta, \vec{r}_a) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \chi_{n'l'm}(\zeta', \vec{r}_b) dV \quad (4.2.70)$$

$$= \int \chi_{nlm}^*(\zeta, \vec{r}_a) \left[-\frac{1}{2} \zeta'^2 \left(\chi_{n'l'm}(\zeta', \vec{r}_b) - 2 \left(\frac{2n'}{2n'-1} \right)^{1/2} \chi_{n'-1l'm}(\zeta', \vec{r}_b) \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{(4n'+l')(n'-l'-1)}{[2n'(2n'-1)(2n'-2)(2n'-3)]^{1/2}} \chi_{n'-2l'm}(\zeta', \vec{r}_b) \right) \right] \quad (4.2.71)$$

$$= -\frac{1}{2} \zeta'^2 \left[S_{nlm, n'l'm}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) - 2 \left(\frac{2n'}{2n'-1} \right)^{1/2} S_{nlm, n'-1l'm}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) \right. \\ \left. + \frac{(4n'+l')(n'-l'-1)}{[2n'(2n'-1)(2n'-2)(2n'-3)]^{1/2}} S_{nlm, n'-2l'm}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) \right] \quad (4.2.72)$$

(4.2.73) kinetik enerji integralinin örtme integrali ile ifadesidir.

4.2.3.3 Çekirdekle Coulomb Etkileşim İntegrali

$$U_{nlm, n'l'm}^{(A)}(\zeta, \zeta'; R) = \int \chi_{nlm}^*(\zeta, \vec{r}_a) \left(\frac{1}{r_a} \right) \chi_{n'l'm}(\zeta', \vec{r}_b) dV \quad (4.2.73)$$

$$U_{nlm, n'l'm}^{(B)}(\zeta, \zeta'; R) = \int \chi_{nlm}^*(\zeta, \vec{r}_a) \left(\frac{1}{r_b} \right) \chi_{n'l'm}(\zeta', \vec{r}_b) dV \quad (4.2.74)$$

$$J_{nlm, n'l'm}(\zeta, \zeta'; R) = \int \chi_{nlm}^*(\zeta, \vec{r}_a) \left(\frac{1}{r_b} \right) \chi_{n'l'm}(\zeta, \vec{r}_a) dV \quad (4.2.75)$$

(4.2.73) ve (4.2.74) formundaki integraller dalga fonksiyonunun radyal kısmından faydalanılarak örtme integraline indirgenir.

$$U_{nlm,n'l'm}^{(A)}(\zeta, \zeta', R) = \frac{2\zeta}{[2n(2n-1)]^{1/2}} S_{n-1lm,n'l'm}(\zeta, \zeta', R) \quad (4.2.76)$$

$$U_{nlm,n'l'm}^{(B)}(\zeta, \zeta', R) = \frac{2\zeta'}{[2n'(2n'-1)]^{1/2}} S_{nlm,n'-1l'm}(\zeta, \zeta', R) \quad (4.2.77)$$

(4.2.75) formundaki integral ise dalga fonksiyonlarının çarpımından elde edilen açılımdan faydalanılarak çözülür.

$$J_{nlm,n'l'm}(\zeta, \zeta'; R) = N_{nn'}(1, t) \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} C^L(lm, l'm) I_{NL}(\zeta, \zeta'; R) \quad (4.2.78)$$

Burada $C^L(lm, l'm)$ Gaunt katsayısıdır. $I_{NL}(\zeta, \zeta'; R)$ ifadesi ise,

$$I_{NL}(\zeta, \zeta'; R) = \frac{(\zeta + \zeta')(N+L+1)!}{(2p)^{L+1}} \left[1 - e^{-2p} \sum_{s=0}^{N+L} \gamma_s^L(N) (2p)^s \right] \quad (4.2.79)$$

ile verilir. Burada R 'nin küçük ve sıfır değerleri için (4.2.64) ifadesinden faydalanılır. $\gamma_s^L(N)$ katsayısı:

$$\gamma_s^L(N) = \frac{1}{s!} \left[1 - \frac{F_{s-2L-1}(N-L)}{F_{N+L+1-s}(N+L+1)} \right] \quad (4.2.80)$$

4.2.4 Hidrojen Molekül İyonunda Tersleme simetri özellikleri

Çekirdeklerin bulunduğu eksene göre tersleme (inversiyon) işleminin yapıldığı durum (Şekil 4.2.2) dikkate alınırsa A ve B noktasında merkezleşmiş STO'lar eliptik koordinat sisteminde:

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}_a) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} \left[\frac{R}{2} (\xi + \eta) \right]^{n-1} e^{-\zeta \frac{R}{2} (\xi + \eta)} \frac{1}{\sqrt{\pi(1 + \delta_{m0})}} P_{l|m|} \left(\frac{1 + \xi\eta}{\xi + \eta} \right) \begin{cases} \cos |m| \varphi & m \geq 0 \\ \frac{m}{|m|} \sin |m| \varphi & m < 0 \end{cases} \quad (4.2.81)$$

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}_b) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} \left[\frac{R}{2} (\xi - \eta) \right]^{n-1} e^{-\zeta \frac{R}{2} (\xi - \eta)} \frac{1}{\sqrt{\pi(1 + \delta_{m0})}} P_{l|m|} \left(\frac{1 - \xi\eta}{\xi - \eta} \right) \begin{cases} \cos |m| \varphi & m \geq 0 \\ \frac{m}{|m|} \sin |m| \varphi & m < 0 \end{cases} \quad (4.2.82)$$

tersleme işleminden sonra $\xi' = \xi$, $\eta' = -\eta$, $\varphi' = \pi + \varphi$ olarak değişmektedir. \hat{I} tersleme işlemi olmak üzere,

$$\hat{I} \chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}_a) = (-1)^m \chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}_b) \quad (4.2.83)$$

$$\hat{I} \chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}_b) = (-1)^m \chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}_a) \quad (4.2.84)$$

elde edilir.

Tersleme işleminin moleküler yörüngemsilere uygulandığı durumda ise.

$$\hat{IU}'_i = IU'_i \quad (4.2.85)$$

$$\begin{aligned} \hat{IU}'_i &= \sum_q^{N/2} \{ \chi_q + \mu_{im} \chi_q \} (-1)^m C_{qi} \\ &= I \sum_q^{N/2} \{ \chi_q + \mu_{im} \chi_q \} C_{qi} \end{aligned} \quad (4.2.86)$$

Şeklinde yazılabilir. Burada $\mu_{im} = I(-1)^m$, $I = \mp 1$ olacağından moleküler yörüngemsi:

$$U'_i = \sum_q^{N/2} [\chi_q + I(-1)^m \chi_q] C_{qi} \quad (4.2.87)$$

biçiminde yazılır.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1 HİDROJEN MOLEKÜL İYONUNUN MOLEKÜLER YÖRÜNGEMSİLERİNİN BULUNMASI

HFR yöntemi ile atom ve moleküllerin incelenmesinde hesaplanan yörüngemsi enerjilerinin hassasiyetinin artırılması için bazı yaklaşımlardan faydalanmak gereklidir. Bunlardan yaygın olarak kullanılanları Çoklu-Zeta ve genişletilmiş baz yaklaşımlarıdır. Çoklu-Zeta yaklaşımında doğrusal bileşime dahil olan her yörüngemsi farklı perdeleme katsayılarına sahip birden fazla yörüngemsi ile temsil edilir. Genişletilmiş baz yaklaşımında ise yörüngemsi aynı perdeleme katsayısında birden fazla yörüngemsi ile temsil edilir.

5.1.1 Minimal Baz Durumu

Minimal bazlar her atom için gerekli minimum baz sayısını içerir. (4.2.50) H_2^+ molekülünün minimal bazdaki katsayılar determinantıdır. Determinanta dahil olan matris elemanları:

$$S_{11} = S_{22} = 1, S_{12} = S_{21} = S \text{ ve } H_{11} = H_{22}, H_{12} = H_{21} \quad (5.1.1)$$

olarak elde edilir.

Katsayılar determinantının sıfıra eşit olmasından dolayı:

$$H_{11} - E = \mp(H_{12} - ES) \quad (5.1.2)$$

bulunur. (4.2.49) denklem sistemi göz önüne alınırsa:

$$C_{11} = \mp C_{21}, U'_1 = C_{11}(\chi_1 + \chi_2), U'_2 = C_{11}(\chi_1 - \chi_2) \quad (5.1.3)$$

C_{11} , C_{21} katsayıları normallik şartından bulunur.

$$C_{11}^2 \int (\chi_1 + \chi_2)^2 = 1$$

$$C_{11}^2 (1+1+2S) = 1$$

$$C_{11} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}, C_{11} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \quad (5.1.4)$$

(5.1.2) denkleminde:

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1+S}, U_1' = \frac{\chi_1 + \chi_2}{\sqrt{2(1+S)}} \quad (5.1.5)$$

$$E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1-S}, U_2' = \frac{\chi_1 - \chi_2}{\sqrt{2(1-S)}} \quad (5.1.6)$$

enerjinin bulunan değerleri ve dalga fonksiyonlarıdır.

Elektron yoğunluğu (5.1.5) ve (5.1.6)'da dalga fonksiyonlarının çarpımı ile elde edilir.

$$\rho_1 = U_1'^* U_1'$$

$$\rho_1 = U_2'^* U_2' \quad (5.1.7)$$

Çizelge 5.1.1 Temel durum enerjisi için çekirdekler arası uzaklığa bağlı olarak eniyilemiş (optimize edilmiş) yörüngemsi parametreleri

R	Temel Durum Yörüngemsi Parametreleri	İlk Uyarılmış Durum Yörüngemsi Parametreleri
	$\zeta = \zeta'$	$\zeta = \zeta'$
0.001	2.00001	0.40092
0.01	1.99974	0.40192
0.1	1.97994	0.41990
0.2	1.93740	0.44125
0.4	1.83273	0.48837
0.6	1.72619	0.54116
0.8	1.62694	0.59848
1.0	1.53794	0.65810
1.2	1.45977	0.71708
1.4	1.39186	0.77248
1.6	1.33314	0.82210
1.8	1.28245	0.86482
2.0	1.23870	0.90044
2.2	1.20091	0.92940
2.4	1.16828	0.95245
2.6	1.14010	0.97046
2.8	1.11580	0.98428
3.0	1.09488	0.99470
3.5	1.05481	1.01004
4.0	1.02831	1.01583
4.5	1.01168	1.01671
5.0	1.00203	1.01529
5.5	0.99708	1.01298
6.0	0.99509	1.01050
6.5	0.99477	1.00822
7.0	0.99528	1.00627
7.5	0.99610	1.00468
8.0	0.99695	1.00343
8.5	0.99770	1.00248
9.0	0.99832	1.00177
9.5	0.99879	1.00125
10.0	0.99915	1.00087
12.0	0.99981	1.00000
14.0	0.99996	1.00004
15.0	0.99998	1.000003
20.0	1.00000	0.999999

Çizelge 5.1.2 Temel durum için kinetik enerji ve örtme matris elemanlarının hesaplanması

Temel Durum Örtme ve Kinetik Enerji İntegralleri				
R	$\int \chi_1^* \chi_2 dV$	$\int \chi_1^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \chi_1 dV$	$\int \chi_1^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \chi_2 dV$	$\zeta = \zeta'$
0.001	0.999 999 333 327	2.000 020 000 050	2.000 013 343 907	2.00001
0.01	0.999 933 357 258	1.999 480 033 800	1.998 824 280 772	1.99974
0.1	0.993 524 066 484	1.960 081 201 800	1.905 363 674 560	1.97994
0.2	0.975 743 258 728	1.876 759 380 000	1.703 727 883 280	1.93740
0.4	0.918 677 468 527	1.679 449 626 450	1.253 794 643 315	1.83273
0.6	0.849 550 047 646	1.489 865 958 050	0.887 507 656 006	1.72619
0.8	0.779 927 741 328	1.323 466 881 800	0.625 495 572 383	1.62694
1.0	0.714 579 198 778	1.182 629 721 800	0.444 476 589 385	1.53794
1.2	0.654 792 019 114	1.065 464 226 450	0.319 550 307 348	1.45977
1.4	0.600 421 779 769	0.968 637 129 800	0.232 250 224 325	1.39186
1.6	0.550 880 009 840	0.888 631 129 800	0.170 183 335 635	1.33314
1.8	0.505 513 065 086	0.822 339 001 250	0.125 263 530 374	1.28245
2.0	0.463 737 827 666	0.767 188 845 000	0.092 212 887 073	1.23870
2.2	0.425 084 055 362	0.721 092 414 050	0.067 546 260 454	1.20091
2.4	0.389 160 729 673	0.682 439 079 200	0.048 916 434 487	1.16828
2.6	0.355 680 030 612	0.649 914 005 000	0.034 718 928 444	1.14010
2.8	0.324 407 229 075	0.622 504 820 000	0.023 830 248 750	1.11580
3.0	0.295 172 747 663	0.599 381 107 200	0.015 453 023 221	1.09488
5.0	0.095 895 532 962	0.502 032 060 450	-0.007 892 597 127	1.00203
7.0	0.022 758 381 640	0.495 291 139 200	-0.003 833 772 434	0.99528
9.0	0.004 622 476 578	0.498 321 411 200	-0.001 056 673 898	0.99832
12.0	0.000 375 526 109	0.499 810 018 050	-0.000 107 679 082	0.99981
15.0	0.000 027 844 453	0.499 980 000 200	-0.000 009 026 051	0.99998
20.0	0.000 000 318 104	0.500 000 000 000	-0.000 000 115 768	1.00000

Çizelge 5.1.3 Temel durum için çekirdekle etkileşim matris elemanlarının hesaplanması

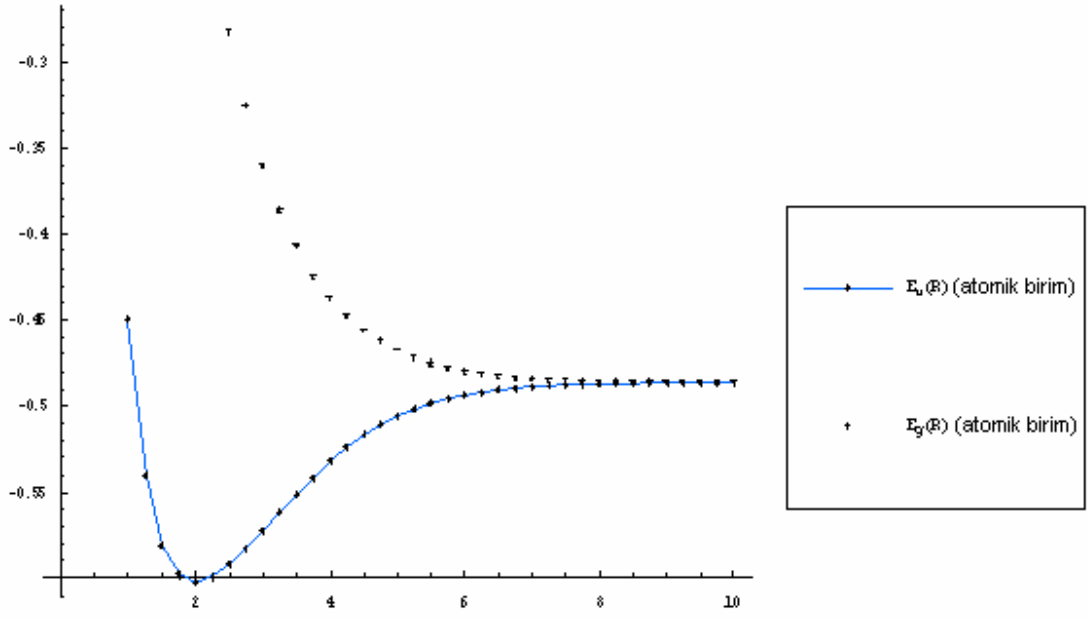
Temel Durum Çekirdekle Etkileşim İntegralleri				
R	$\int \chi_1^* \left(\frac{1}{r_b} \right) \chi_1 dV$	$\int \chi_1^* \left(\frac{1}{r_a} \right) \chi_1 dV$	$\int \chi_1^* \left(\frac{1}{r_a} \right) \chi_2 dV$	$\zeta = \zeta'$
0.001	2.000 004 677 240	2.000 010 000 000	2.000 006 005 269	2.00001
0.01	1.999 217 408 972	1.999 740 000 000	1.999 345 446 778	1.99974
0.1	1.937 323 411 533	1.979 940 000 000	1.945 893 067 876	1.97994
0.2	1.803 785 743 684	1.937 400 000 000	1.824 591 306 168	1.93740
0.4	1.499 986 171 573	1.832 730 000 000	1.525 957 001 120	1.83273
0.6	1.239 147 329 686	1.726 190 000 000	1.247 384 906 443	1.72619
0.8	1.036 981 608 239	1.626 940 000 000	1.018 909 184 253	1.62694
1.0	0.882 876 608 493	1.537 940 000 000	0.838 497 723 214	1.53794
1.2	0.764 325 960 845	1.459 770 000 000	0.696 827 431 362	1.45977
1.4	0.671 534 103 222	1.391 860 000 000	0.584 714 736 935	1.39186
1.6	0.597 513 298 055	1.333 140 000 000	0.494 856 100 007	1.33314
1.8	0.537 388 381 804	1.282 450 000 000	0.421 822 791 872	1.28245
2.0	0.487 743 051 673	1.238 700 000 000	0.361 659 300 447	1.23870
2.2	0.446 148 849 616	1.200 910 000 000	0.311 489 743 703	1.20091
2.4	0.410 850 961 549	1.168 280 000 000	0.269 194 820 168	1.16828
2.6	0.380 555 952 711	1.140 100 000 000	0.233 207 930 565	1.14010
2.8	0.354 295 083 183	1.115 800 000 000	0.202 343 890 028	1.11580
3.0	0.331 329 825 572	1.094 880 000 000	0.175 703 265 683	1.09488
5.0	0.199 946 524 567	1.002 030 000 000	0.040 168 492 833	1.00203
7.0	0.142 856 131 813	0.995 280 000 000	0.007 473 527 383	0.99528
9.0	0.111 111 093 695	0.998 320 000 000	0.001 248 903 310	0.99832
12.0	0.083 333 333 292	0.999 810 000 000	0.000 080 027 833	0.99981
15.0	0.066 666 666 666	0.999 979 999 999	0.000 004 895 715	0.99998
20.0	0.050 000 000 000	1.000 000 000 000	0.000 000 043 284	1.00000

Çizelge 5.1.4 Temel durum enerjileri ve doğrusal bileşim katsayıları

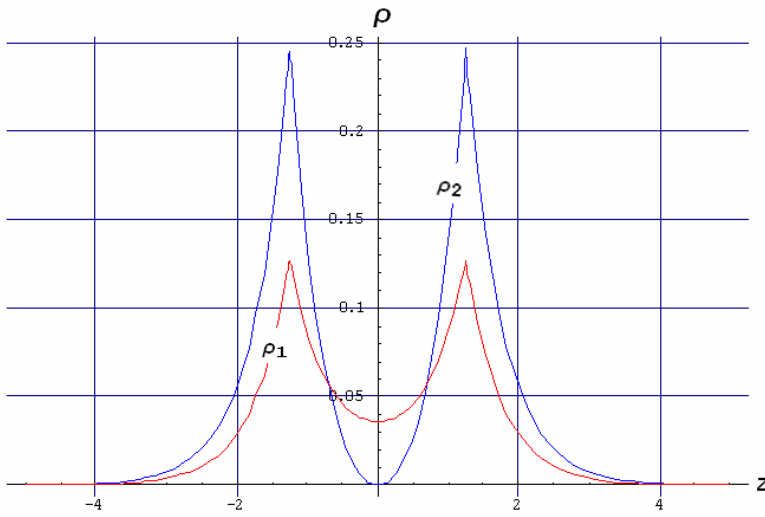
R	Temel Durum			
	E_g			
	Kaynak[24]	Sonuçlar	$C_{11} = C_{21}$	$\zeta = \zeta'$
0.01	-	98.00026	0.500008	1.99974
0.1	8.02176	8.021792	0.500811	1.97994
0.2	3.071379	3.071671	0.503059	1.93740
0.4	0.699245	0.701164	0.510486	1.83273
0.6	-0.004818	-0.000081	0.519938	1.72619
0.8	-0.304480	-0.296567	0.530009	1.62694
1.0	-0.451786	-0.440998	0.540015	1.53794
1.2	-0.528975	-0.515921	0.549684	1.45977
1.4	-0.569984	-0.555339	0.558943	1.39186
1.6	-0.590937	-0.575319	0.567800	1.33314
1.8	-0.600254	-0.584176	0.576292	1.28245
2.0	-0.602634	-0.586505	0.584458	1.23870
2.2	-0.600839	-0.584971	0.592331	1.20091
2.4	-0.596553	-0.581176	0.599941	1.16828
2.6	-0.590833	-0.576112	0.607304	1.14010
2.8	-0.584356	-0.570403	0.614433	1.11580
3.0	-0.577562	-0.564448	0.621328	1.09488
3.5	-0.560855	-0.549956	0.637526	1.05481
4.0	-0.546084	-0.537334	0.652089	1.02831
4.5	-0.533940	-0.527107	0.664795	1.01168
5.0	-0.524420	-0.519205	0.675461	1.00203
8.0	-0.502570	-0.501734	0.703467	0.99695
10.0	-0.500579	-0.500298	0.706391	0.99915
12.0	-0.500168	-0.500049	0.706974	0.99981
14.0	-0.500069	-0.500008	0.707083	0.99996
15.0	-	-0.500003	0.707097	0.99998
20.0	-	-0.500000	0.707107	1.00000

Çizelge 5.1.5 İlk uyarılmış durum enerjileri ve doğrusal bileşim katsayıları

R	İlk Uyarılmış Durum			
	E_u			
	Kaynak[24]	Sonuçlar	$C_{11} = -C_{21}$	$\zeta = \zeta'$
0.01	-	99.59871	430.9450	0.40192
0.1	-	9.586919	41.25801	0.41990
0.2	4.497322	4.573286	19.64489	0.44125
0.4	1.989216	2.044475	8.904881	0.48837
0.6	1.142356	1.180646	5.394657	0.54116
0.8	0.707254	0.732557	3.701164	0.59848
1.0	0.435186	0.451294	2.739536	0.65810
1.2	0.244730	0.254781	2.144650	0.71708
1.4	0.102205	0.108473	1.756923	0.77248
1.6	-0.008617	-0.004651	1.494605	0.82210
1.8	-0.096675	-0.094103	1.311573	0.86482
2.0	-0.167534	-0.165814	1.180341	0.90044
2.2	-0.225013	-0.223818	1.083894	0.92940
2.4	-0.271909	-0.271036	1.011425	0.95245
2.6	-0.310345	-0.309667	0.955876	0.97046
2.8	-0.341971	-0.341404	0.912542	0.98428
3.0	-0.368085	-0.367573	0.878198	0.99470
3.5	-0.415495	-0.414996	0.818502	1.01004
4.0	-0.445550	-0.445001	0.781662	1.01583
4.5	-0.464829	-0.464235	0.757813	1.01671
5.0	-0.477291	-0.476679	0.741881	1.01529
8.0	-0.498606	-0.498241	0.710654	1.00343
10.0	-0.499901	-0.499702	0.707814	1.00087
12.0	-0.500058	-0.499951	0.707239	1.00000
14.0	-0.500052	-0.499992	0.707130	1.00004
15.0	-	-0.499997	0.707117	1.000003
20.0	-	-0.499999	0.707107	0.999999



Şekil 5.1.1 Temel ve ilk uyarılmış durum toplam enerji grafiği.



Şekil 5.1.2 Temel ve ilk uyarılmış durum için elektron yoğunlukları

5.1.2 Çoklu-Zeta Baz Yaklaşımı

Çoklu-Zeta yaklaşımında doğrusal bileşime dahil edilecek her yörüngemsi farklı perdelenme katsayısına sahip birden fazla baz ile temsil edilecek şekilde hesaplamalar yapılır.

Her yörüngemsi farklı perdelenme katsayısına sahip iki baz ile temsil edilirse:

$$U'_1 = C_{11}\chi_1(r_1, \zeta) + C_{21}\chi_1(r_1, \zeta') + C_{31}\chi_2(r_2, \zeta'') + C_{41}\chi_2(r_2, \zeta''') \quad (5.1.8)$$

$(\zeta = \zeta''; \zeta' = \zeta''')$, $(C_{11} = \mp C_{31}; C_{21} = \mp C_{41})$ olarak yazılabilir. Benzer şekilde yörüngemsiyi temsil edecek baz sayısı istenildiği kadar artırılabilir.

Çizelge 5.1.6 Çoklu-zeta baz yaklaşımı kullanılarak temel durum enerjisi

Baz Serisi	E_g	Yörüngemsi Parametreleri
İkili-Zeta	-0.588997	1.3015-3.5537
Üçlü-Zeta	-0.590594	1.3978-1.5100-1.2767
Dörtlü-Zeta	-0.590859	2.3772-2.2218-1.6724-0.4520
Beşli-Zeta	-0.590894	4.7616-3.1297-2.4128-1.5978-0.3551

Çizelge 5.1.7 Çoklu-zeta baz yaklaşımı ile bulunan doğrusal bileşim katsayıları

Yörüngemsi Katsayıları	İkili-Zeta	Üçlü-Zeta	Dörtlü-Zeta	Beşli-Zeta
C_{11}	-0.60624	6.09913	-2.93993	0.03287
C_{21}	0.02767	-3.32943	1.57512	-0.00426
C_{31}	-	-2.19788	1.93256	-0.37982
C_{41}	-	-	0.00560	-1.07186
C_{51}	-	-	-	0.84977

5.1.3 Genişletilmiş Baz Yaklaşımı

Genişletilmiş baz yaklaşımında molekülün her bir çekirdeğini temsil eden yörüngemsiler atom merkezli olarak seçilirler[5-13]

Atom merkezli baz takımı, STO tipli fonksiyonlar için,

$$\chi_q = K \sum_{N=1}^{N_{\max}} \sum_{L=0}^{N-1} C_{NL} \chi_{NL\lambda} \quad (5.1.9)$$

($\lambda = |m|$) olarak yazılabilir. Burada, C_{NL} doğrusal parametreler, N_{\max} en yüksek baş kuantum sayısı, K ise normalizasyon sabitleridir ve ortonormallik şartından bulunurlar.

Çizelge 5.1.8 Temel durum enerjisi için çekirdekler arası uzaklığa ve N_{\max} baş kuantum sayısına göre yörüngemsi parametreleri

R	N_{\max}					
	1	2	3	4	5	6
0.2	1.94	2.12	2.50	2.50		
1.0	1.54	1.91	1.93	2.11	2.20	2.30
2.0	1.24	1.58	1.70	1.76	1.93	2.00
3.0	1.09	1.34	1.56	1.57	1.68	1.80
20.0	1.00	1.00	0.98	0.97	1.00	1.00
50.0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

Çizelge 5.1.9 Çekirdekler arası uzaklığa ve N_{\max} baş kuantum sayısına göre STO tipli yörüngemsiler kullanılarak temel durum enerjileri

R	$N_{\max} = 1$	$N_{\max} = 2$	$N_{\max} = 3$	$N_{\max} = 4$	$N_{\max} = 5$	$N_{\max} = 6$	Kaynak[12]
0.2	3.071675	3.071464	3.071595	3.071390	-	-	3.071380
1.0	-0.440996	-0.450865	-0.451700	-0.451780	-0.451784	-0.451786	-0.451786
2.0	-0.586505	-0.590296	-0.602579	-0.602624	-0.602633	-0.602634	-0.602634
3.0	-0.564433	-0.566573	-0.577521	-0.577555	-0.577562	-0.577563	-0.577563
20.0	-0.500000	-0.499999	-0.500014	-0.500014	-0.500014	-0.500014	-
50.0	-0.500000	-0.500000	-0.500000	-0.500000	-0.500000	-0.500000	-

Çizelge 5.1.10 Çekirdekler arası uzaklığa ve N_{\max} baş kuantum sayısına göre Ψ^α - Tam Ortonormal Fonksiyonlar Sistemi kullanılarak $\alpha = 1, 0, -1$ değerlerinde temel durum enerjileri

$\alpha = 1, 0, -1$							
R	$N_{\max} = 1$	$N_{\max} = 2$	$N_{\max} = 3$	$N_{\max} = 4$	$N_{\max} = 5$	$N_{\max} = 6$	Kaynak[12]
0.2	3.071675	3.071464	3.071595	3.071390	-	-	3.071380
1.0	-0.440996	-0.450865	-0.451700	-0.451780	-0.451784	-0.451786	-0.451786
2.0	-0.586505	-0.590296	-0.602579	-0.602624	-0.602633	-0.602634	-0.602634
3.0	-0.564433	-0.566573	-0.577521	-0.577555	-0.577562	-0.577563	-0.577563
20.0	-0.500000	-0.499999	-0.500014	-0.500014	-0.500014	-0.500014	-
50.0	-0.500000	-0.500000	-0.500000	-0.500000	-0.500000	-0.500000	-

Çizelge 5.1.11 Çekirdekler arası uzaklığa ve N_{\max} baş kuantum sayısına göre STO tipli yörüngemsiler kullanılarak temel durum elektronik enerjileri

R	$N_{\max} = 1$	$N_{\max} = 2$	$N_{\max} = 3$	$N_{\max} = 4$	$N_{\max} = 5$	$N_{\max} = 6$	Kaynak[5]
0.2	-1.928324	-1.928535	-1.928567	-1.928609	-	-	-1.928620
1.0	-1.440996	-1.451530	-1.451700	-1.451780	-1.451784	-1.451785	-1.451786
2.0	-1.086505	-1.102184	-1.102579	-1.102624	-1.102633	-1.102634	-1.102634
3.0	-0.897767	-0.909963	-0.910855	-0.910888	-0.910895	-0.910896	-0.910896
20.0	-0.550000	-0.550012	-0.550014	-0.550014	-0.550014	-0.550014	-0.550014
50.0	-0.520000	-0.520000	-0.520000	-0.520000	-0.520000	-0.520000	-0.520000

Çizelge 5.1.12 Çekirdekler arası uzaklığa ve N_{\max} baş kuantum sayısına göre Ψ^α - Tam Ortonormal Fonksiyonlar Sistemi kullanılarak $\alpha = 1, 0, -1$ değerlerinde temel durum elektronik enerjileri

$\alpha = 1, 0, -1$							
R	$N_{\max} = 1$	$N_{\max} = 2$	$N_{\max} = 3$	$N_{\max} = 4$	$N_{\max} = 5$	$N_{\max} = 6$	Kaynak[5]
0.2	-1.928324	-1.928535	-1.928567	-1.928609	-	-	-1.928620
1.0	-1.440996	-1.451530	-1.451700	-1.451780	-1.451784	-1.451785	-1.451786
2.0	-1.086505	-1.102184	-1.102579	-1.102624	-1.102633	-1.102634	-1.102634
3.0	-0.897767	-0.909963	-0.910855	-0.910888	-0.910895	-0.910896	-0.910896
20.0	-0.550000	-0.550012	-0.550014	-0.550014	-0.550014	-0.550014	-0.550014
50.0	-0.520000	-0.520000	-0.520000	-0.520000	-0.520000	-0.520000	-0.520000

Çizelge 5.1.13 Temel durum enerjisi için N_{\max} baş kuantum sayısına göre doğrusal bileşim katsayıları.

$N_{\max} = 1$	$N_{\max} = 2$	$N_{\max} = 3$	$N_{\max} = 4$	$N_{\max} = 5$	$N_{\max} = 6$
0.584583	-0.362879	0.324394	0.305474	-0.266329	0.251743
	-0.216821	0.194047	0.194438	-0.188106	0.187775
	-0.067284	0.042329	0.034305	-0.026150	0.023904
		0.062145	0.063881	-0.102532	0.100775
		0.036417	0.045877	-0.041639	0.038607
		0.014891	0.014573	-0.008131	0.006634
			0.018482	-0.018228	0.041300
			0.004138	-0.014439	0.019348
			0.003985	-0.012353	0.013505
			0.004219	-0.004749	0.004107
				-0.019351	0.007809
				-0.004110	0.005872
				0.001289	-0.000248
				0.000188	0.001220
				-0.001056	0.001929
					0.008917
					0.001677
					0.000973
					-0.000116
					-0.000713
					0.000285

Çizelge 5.1.14 $\alpha = 1$ için N_{\max} baş kuantum sayısına göre doğrusal bileşim katsayıları.

$\alpha = 1$					
$N_{\max} = 1$	$N_{\max} = 2$	$N_{\max} = 3$	$N_{\max} = 4$	$N_{\max} = 5$	$N_{\max} = 6$
0.584583	0.488060	-0.456079	0.441058	0.412161	-0.400092
	-0.125181	0.151337	-0.162033	-0.189589	0.197917
	0.067284	-0.068924	0.069829	0.064873	-0.063656
		-0.019652	0.029573	0.052010	-0.061110
		0.016286	-0.022990	-0.029581	0.032916
		-0.014891	0.017768	0.017272	-0.017713
			-0.003124	-0.009976	0.013901
			0.000903	0.004852	-0.007491
			-0.001506	-0.003949	0.005529
			0.004219	0.004590	-0.005058
				0.001723	-0.002767
				-0.000448	0.001083
				-0.000214	-0.000296
				0.000062	0.000345
				0.001056	-0.001307
					0.000414
					-0.000091
					0.000075
					0.000015
					-0.000215
					-0.000285

Çizelge 5.1.15 $\alpha = 0$ için N_{\max} baş kuantum sayısına göre doğrusal bileşim katsayıları

$\alpha = 0$					
$N_{\max} = 1$	$N_{\max} = 2$	$N_{\max} = 3$	$N_{\max} = 4$	$N_{\max} = 5$	$N_{\max} = 6$
0.584583	0.550651	-0.531747	0.522075	-0.506955	0.498926
	-0.108410	0.142408	-0.157399	0.194218	-0.206554
	0.067284	-0.075573	0.079215	-0.076950	0.077038
		-0.016045	0.026059	-0.048576	0.058326
		0.014867	-0.021439	0.029430	-0.033739
		-0.014891	0.018300	-0.018669	0.019654
			-0.002469	0.008977	-0.012706
			0.000782	-0.004448	0.007052
			-0.001409	0.003598	-0.005293
			0.004219	-0.004570	0.005165
				-0.001335	0.002402
				0.000375	-0.000951
				0.000192	0.000298
				-0.000059	-0.000319
				-0.001056	0.001245
					-0.000315
					0.000073
					-0.000064
					-0.000014
					0.000206
					0.000285

Çizelge 5.1.16 $\alpha = -1$ için N_{\max} baş kuantum sayısına göre doğrusal bileşim katsayıları

$\alpha = -1$					
$N_{\max} = 1$	$N_{\max} = 2$	$N_{\max} = 3$	$N_{\max} = 4$	$N_{\max} = 5$	$N_{\max} = 6$
0.715965	-0.751065	0.751952	-0.750706	-0.758224	-0.757309
	0.108410	-0.153754	0.175826	0.228566	0.247949
	-0.075226	0.091927	-0.099285	-0.100748	-0.103074
		0.014647	-0.025535	-0.050692	-0.062309
		-0.014867	0.021890	0.031998	0.037868
		0.016084	-0.020342	-0.021634	-0.023406
			0.002138	0.008719	0.012731
			-0.000731	-0.004390	-0.007205
			0.001409	0.003502	0.005453
			-0.004475	-0.004826	-0.005594
				-0.001117	-0.002239
				0.000335	0.000904
				0.000182	-0.000322
				-0.000059	0.000314
				-0.001108	-0.001241
					0.000258
					-0.000064
					0.000059
					0.000013
					-0.000206
					-0.000297

Çizelge 5.1.17 Doğrusal parametreler ve normalizasyon katsayıları.

Orbital	$N_{\max} = 2$	$N_{\max} = 3$	$N_{\max} = 4$	$N_{\max} = 5$	$N_{\max} = 6$
1s	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
2s	0.597502	0.598183	0.636512	0.706292	0.745899
2p σ	0.185417	0.130486	0.112301	0.098186	0.094954
3s		0.191573	0.209121	0.38498	0.400309
3p σ		0.112262	0.150183	0.156344	0.015335
3d σ		0.045904	0.047706	0.030529	0.026352
4s			0.060503	0.068441	0.164056
4p σ			0.013546	0.054177	0.076856
4d σ			0.013045	0.046382	0.053646
4f σ			0.013811	0.017831	0.016314
5s				0.072658	0.031019
5p σ				0.015432	0.023325
5d σ				0.004839	0.000985
5f σ				0.000705	0.004846
5g σ				0.003965	0.007662
6s					0.035421
6p σ					0.006661
6d σ					0.003865
6f σ					0.000460
6g σ					0.002832
6h σ					0.001132
K	0.131681	0.105231	0.093314	0.070931	0.063374

5.1.4 Hidrojen Molekülünün Uyarılmış Durum Enerjilerinin Hesaplanması

Moleküler yörüngesilerin uyarılmış durumlarının hesaplanabilmesi için (5.1.9) denkleminde ve doğrusal varyasyon metodundan faydalanılır. Molekülün uyarılmış durumlarının hesaplanabilmesi doğrusal birleşime minimal baz durumdan olduğundan daha fazla yörüngesinin eklenmesi ile mümkündür. Bulunacak uyarılmış durum enerjilerinin H_2^+ 'nin sayısal çözümü ile elde edilen hassasiyete yaklaşması ise doğrusal birleşime dahil edilecek atom yörüngesileri sayısının enerjinin hesaplanabilmesinin mümkün olduğu seviyeye kadar yükseltilmesi ve yörüngesilere dahil olan perdelenme katsayıları için en iyileme yapılması gerekir.

Çekirdekler arası uzaklığın çok küçük olduğu birleşmiş atom durumunun incelenebilmesi matris elemanlarının Guseinov tarafından önerilen yöntemle hesaplanması ile mümkündür.

Çizelge 5.1.18 Aynı çekirdekli iki atomlu moleküllerin birleşmiş ayrı atom durumunda adlandırılması

Ayrılmış atom	Birleşmiş(Ağır) atom	Simetri
$\sigma_g 1s$	$1s\sigma_g$	$1\sigma_g$
$\sigma_u^* 1s$	$2p\sigma_u^*$	$1\sigma_u$
$\sigma_g 2s$	$2s\sigma_g$	$2\sigma_g$
$\sigma_u^* 2s$	$3p\sigma_u^*$	$2\sigma_u$
$\pi_u 2p$	$2p\pi_u$	$1\pi_u$
$\sigma_g 2p$	$3s\sigma_g$	$3\sigma_g$
$\pi_g^* 2p$	$3d\pi_g^*$	$1\pi_g$
$\sigma_u^* 2p$	$4p\sigma_u^*$	$3\sigma_u$

Çizelge 5.1.19 N_{\max} baş kuantum sayısının üç ve $\lambda = 0$ için temel ve uyarılmış durum enerjilerinin eniyilemiş yörüngemsi parametreleri.

Çekirdekler arası uzaklığa göre yörüngemsi parametreleri						
R	$\zeta_{1s\sigma_g}$	$\zeta_{2p\sigma_u}$	$\zeta_{2s\sigma_g}$	$\zeta_{3p\sigma_u}$	$\zeta_{3d\sigma_g}$	$\zeta_{3s\sigma_g}$
0.1	2.10273	1.00016	1.03518	0.66725	0.66682	0.66373
0.3	2.16746	1.01079	0.89161	0.67165	0.66730	0.64892
0.5	2.12838	1.02894	1.05984	0.67975	0.66843	0.63103
1	1.92690	1.10297	1.02524	0.70761	0.67369	0.58883
1.2	1.85357	1.13835	1.00620	0.71758	0.67678	0.57404
1.4	1.79372	1.17302	0.98629	0.72520	0.68043	0.56045
1.5	1.77038	1.18926	0.97625	0.72806	0.68248	0.55409
1.6	1.75205	1.20438	0.96624	0.73030	0.68466	0.54799
1.8	1.72694	1.23062	0.94649	0.73311	0.68947	0.53658
2	1.70477	1.25106	0.92731	0.73404	0.69485	0.52612
2.2	1.67879	1.26597	0.90882	0.73353	0.70077	0.51653
2.4	1.64959	1.27606	0.89107	0.73192	0.70717	0.50776
2.5	1.63426	1.27956	0.88248	0.73081	0.71053	0.50366
2.6	1.61866	1.28217	0.87408	0.72952	0.71398	0.49974
2.8	1.58708	1.28512	0.85782	0.72655	0.72107	0.49248
3	1.55558	1.28561	0.84228	0.72833	0.72316	0.48600
3.5	1.47954	1.27967	0.80635	0.72316	0.74660	0.47602
4	1.40913	1.26803	0.77458	0.71365	0.76433	0.44521
4.5	1.34456	1.25382	0.74524	0.70353	0.78350	0.43969
5	1.28508	1.23833	0.71938	0.69338	0.79778	0.43133
5.5	1.22944	1.22196	0.69617	0.68349	0.80446	0.42360
6	1.17587	1.20479	0.67536	0.67400	0.80287	0.41673
6.5	1.12220	1.18677	0.65671	0.66496	0.79439	0.41065
7	1.06979	1.16771	0.63999	0.65638	0.78090	0.40528
7.5	1.02825	1.14714	0.62499	0.64826	0.76409	0.40051
8	0.99946	1.12360	0.61151	0.64058	0.74530	0.39626
8.5	0.97887	1.09215	0.59934	0.63334	0.72544	0.39245
9	0.96369	1.05833	0.58827	0.62650	0.70514	0.38903
9.5	0.95270	1.03964	0.57803	0.62006	0.68479	0.38594
10	0.94531	1.02696	0.56817	0.61401	0.66456	0.38314
12	0.93980	0.99758	0.47227	0.60831	0.49606	0.36285

Çizelge 5.1.20 N_{\max} baş kuantum sayısının üç ve $\lambda = 0$ için temel ve uyarılmış durum enerjileri

Çekirdekler arası uzaklığa göre temel ve uyarılmış durum enerjileri						
R	$1s\sigma_g$	Kaynak[12]	$2p\sigma_u$	Kaynak[12]	$2s\sigma_g$	Kaynak[12]
1.2	-0.528906	-0.528974	0.244752	0.244730	0.425324	0.425049
1.4	-0.569918	-0.569983	0.102226	0.102205	0.319647	0.319407
1.6	-0.590879	-0.590937	-0.008599	-0.008617	0.242619	0.242413
1.8	-0.600197	-0.600254	-0.096661	-0.096675	0.184449	0.184269
2	-0.602579	-0.602634	-0.167523	-0.167534	0.139301	0.139135
2.2	-0.600787	-0.600840	-0.225005	-0.225013	0.103486	0.103323
2.4	-0.596505	-0.596554	-0.271902	-0.271909	0.074565	0.074394
2.6	-0.590788	-0.590833	-0.310340	-0.310345	0.050864	0.050674
2.8	-0.584313	-0.584356	-0.341968	-0.341971	0.031196	0.030978
3	-0.577522	-0.577563	-0.368082	-0.368085	0.014699	0.014446
4	-0.546038	-0.546085	-0.445549	-0.445550	-0.038022	-0.038514
5	-0.524365	-0.524420	-0.477291	-0.477291	-0.064768	-0.065500

Çizelge 5.1.21 N_{\max} baş kuantum sayısının üç ve $\lambda = 0$ için temel ve uyarılmış durum enerjileri

Çekirdekler arası uzaklığa göre uyarılmış durum enerjileri						
R	$3p\sigma_u$		$3d\sigma_g$	Kaynak[12]	$3s\sigma_g$	Kaynak[12]
1.2	0.589006	-	0.606761	0.606735	0.641397	0.639648
1.4	0.465683	-	0.485998	0.485987	0.527241	0.525027
1.6	0.373143	-	0.394638	0.394620	0.442528	0.439865
1.8	0.301482	-	0.322722	0.322695	0.377355	0.374271
2	0.244636	-	0.264258	0.264222	0.325789	0.322319
2.2	0.198658	-	0.215426	0.215379	0.284063	0.280245
2.4	0.160865	-	0.173677	0.173620	0.249674	0.245547
2.6	0.129373	-	0.137260	0.137196	0.220891	0.216496
2.8	0.102819	-	0.104952	0.104884	0.196483	0.191860
3	0.075897	-	0.080200	0.075829	0.175549	0.170737
4	-0.037479	-	-0.035694	-0.035723	0.101329	0.099001
5	-0.064661	-	-0.105988	-0.106013	0.063827	0.058314

Çizelge 5.1.22 N_{\max} baş kuantum sayısının üç ve $\lambda = 1$ için uyarılmış durum enerjilerinin eniyilemiş yörüngemsi parametreleri.

R	$\zeta_{2p\pi_u}$	$\zeta_{2d\pi_g}$	$\zeta_{3p\pi_u}$
1	1.07948	0.67476	0.69956
1.5	1.06388	0.68370	0.69887
2	1.03383	0.69384	0.69173
2.5	1.00066	0.70361	0.68032
3	0.97131	0.71189	0.66638
3.5	0.95137	0.71803	0.65119
4	0.93954	0.72186	0.63557
4.5	0.92635	0.72348	0.62002
5	0.90949	0.72317	0.60480
5.5	0.89019	0.72127	0.59006
6	0.86965	0.71814	0.57586
6.5	0.84865	0.71406	0.56224
7	0.82768	0.70930	0.54921
7.5	0.80704	0.70407	0.53678
8	0.78690	0.69850	0.52505
8.5	0.76737	0.69273	0.52559
9	0.74848	0.68681	0.52595
9.5	0.73028	0.68082	0.52596
10	0.71275	0.67477	0.52521

Çizelge 5.1.23 N_{\max} baş kuantum sayısının üç ve $\lambda = 1$ için uyarılmış durum enerjileri

Çekirdekler arası uzaklığa göre uyarılmış durum enerjileri						
R	$2p\pi_u$	Kaynak[12]	$3d\pi_g$		$3p\pi_u$	Kaynak[12]
1.0	0.525914	0.525892	0.776444	-	0.785476	0.785433
1.5	0.214972	0.214940	0.441653	-	0.458882	0.458796
2.0	0.071259	0.671228	0.273303	-	0.299243	0.299135
2.5	-0.006787	-0.006815	0.171667	-	0.206107	0.206001
3.0	-0.053085	-0.053110	0.103651	-	0.145972	0.145877
3.5	-0.082056	-0.082082	0.055133	-	0.104497	0.104410
4.0	-0.100798	-0.100824	0.019049	-	0.074539	0.074448
5.0	-0.121358	-0.121384	-0.030111	-	0.034961	0.0348203

Çizelge 5.1.24 N_{\max} baş kuantum sayısının üç ve $\lambda = 0, \alpha = 0, 1, -1$ için temel ve uyarılmış durum enerjileri

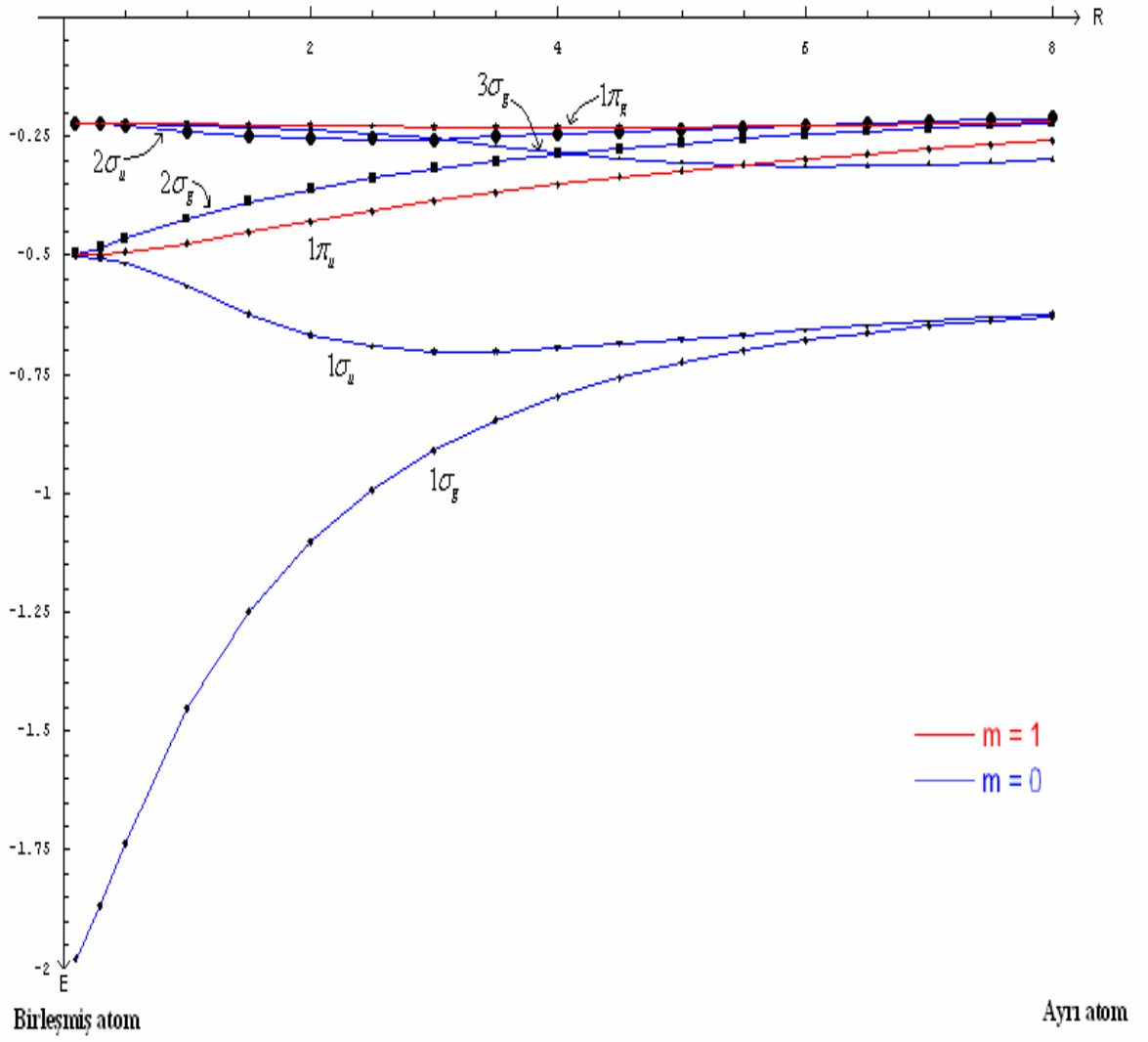
Çekirdekler arası uzaklığa göre temel ve uyarılmış durum enerjileri						
$\alpha = 1, 0, -1$						
R	$1s\sigma_g$	Kaynak[12]	$2p\sigma_u$	Kaynak[12]	$2s\sigma_g$	Kaynak[12]
1.2	-0.528906	-0.528974	0.244752	0.244730	0.425324	0.425049
1.4	-0.569918	-0.569983	0.102226	0.102205	0.319647	0.319407
1.6	-0.590879	-0.590937	-0.008599	-0.008617	0.242619	0.242413
1.8	-0.600197	-0.600254	-0.096661	-0.096675	0.184449	0.184269
2	-0.602579	-0.602634	-0.167523	-0.167534	0.139301	0.139135
2.2	-0.600787	-0.600840	-0.225005	-0.225013	0.103486	0.103323
2.4	-0.596505	-0.596554	-0.271902	-0.271909	0.074565	0.074394
2.6	-0.590788	-0.590833	-0.310340	-0.310345	0.050864	0.050674
2.8	-0.584313	-0.584356	-0.341968	-0.341971	0.031196	0.030978
3	-0.577522	-0.577563	-0.368082	-0.368085	0.014699	0.014446
4	-0.546038	-0.546085	-0.445549	-0.445550	-0.038022	-0.038514
5	-0.524365	-0.524420	-0.477291	-0.477291	-0.064768	-0.065500

Çizelge 5.1.25 N_{\max} baş kuantum sayısının üç ve $\lambda = 0, \alpha = 0, 1, -1$ için uyarılmış durum enerjileri

Çekirdekler arası uzaklığa göre uyarılmış durum enerjileri						
$\alpha = 1, 0, -1$						
R	$3p\sigma_u$		$3d\sigma_g$	Kaynak[12]	$3s\sigma_g$	Kaynak[12]
1.2	0.589006	-	0.606761	0.606735	0.641397	0.639648
1.4	0.465683	-	0.485998	0.485987	0.527241	0.525027
1.6	0.373143	-	0.394638	0.394620	0.442528	0.439865
1.8	0.301482	-	0.322722	0.322695	0.377355	0.374271
2	0.244636	-	0.264258	0.264222	0.325789	0.322319
2.2	0.198658	-	0.215426	0.215379	0.284063	0.280245
2.4	0.160865	-	0.173677	0.173620	0.249674	0.245547
2.6	0.129373	-	0.137260	0.137196	0.220891	0.216496
2.8	0.102819	-	0.104952	0.104884	0.196483	0.191860
3	0.075897	-	0.080200	0.075829	0.175549	0.170737
4	-0.037479	-	-0.035694	-0.035723	0.101329	0.099001
5	-0.064661	-	-0.105988	-0.106013	0.063827	0.058314

Çizelge 5.1.26 N_{\max} baş kuantum sayısının üç ve $\lambda = 1, \alpha = 0, 1, -1$ için uyarılmış durum enerjileri

Çekirdekler arası uzaklığa göre uyarılmış durum enerjileri						
$\alpha = 0, 1, -1$						
R	$2p\pi_u$	Kaynak[12]	$3d\pi_g$		$3p\pi_u$	Kaynak[12]
1.0	0.525914	0.525892	0.776444	-	0.785476	0.785433
1.5	0.214972	0.214940	0.441653	-	0.458882	0.458796
2.0	0.071259	0.671228	0.273303	-	0.299243	0.299135
2.5	-0.006787	-0.006815	0.171667	-	0.206107	0.206001
3.0	-0.053085	-0.053110	0.103651	-	0.145972	0.145877
3.5	-0.082056	-0.082082	0.055133	-	0.104497	0.104410
4.0	-0.100798	-0.100824	0.019049	-	0.074539	0.074448
5.0	-0.121358	-0.121384	-0.030111	-	0.034961	0.0348203



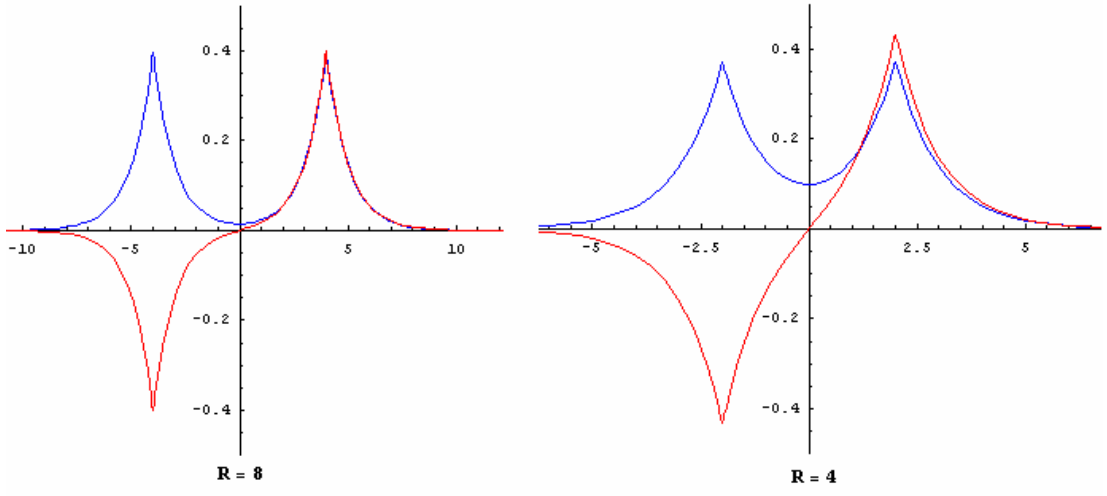
Şekil 5.1.3 Çekirdekler arası uzaklığın küçük değerlerinde temel ve bazı uyarılmış durumların elektronik enerji grafiği

Şekil 5.1.3, H_2^+ için çekirdekler arası uzaklığa göre enerji seviyelerini göstermektedir. Şekilde çekirdekler arası coulomb itme terimi dikkate alınmamış ve simetri gösterimi(Çizelge 5.1.18) kullanılmış, çekirdekler arası uzaklığın sıfır ve sonsuz limitlerinde birleşmiş ve ayrı atom durumları ifade edilmiştir.

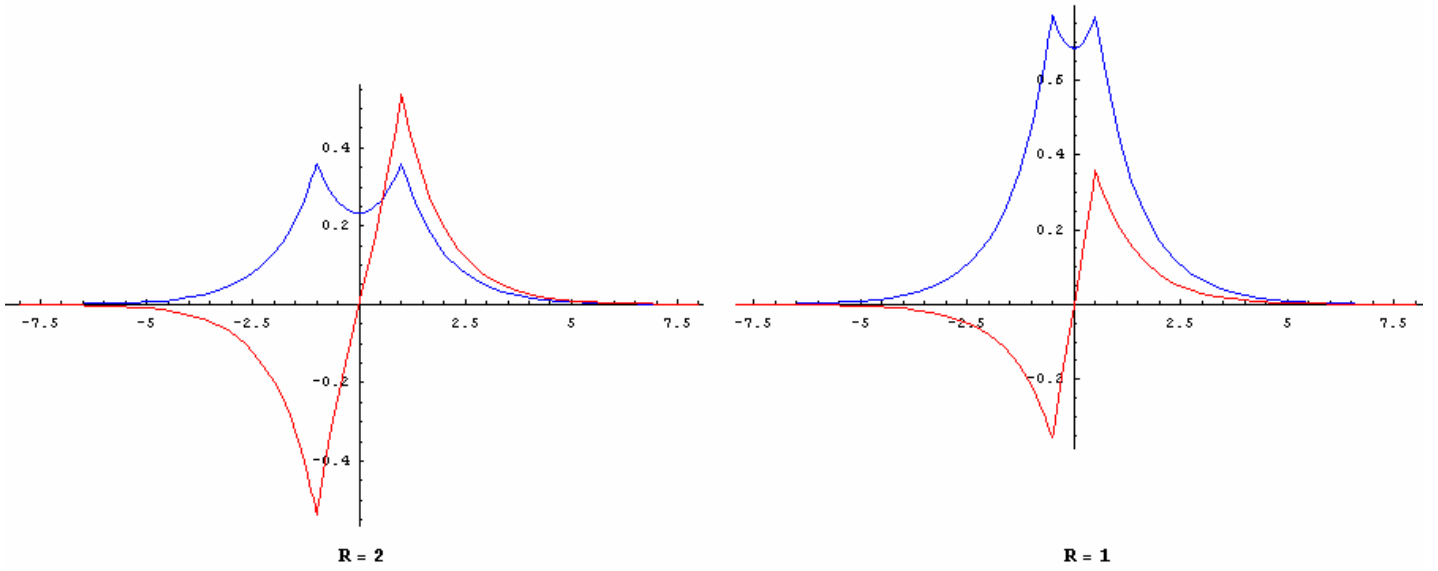
$R \rightarrow 0$ birleşmiş atom durumunda enerji seviyeleri; $-2, -2/2^2, -2/3^2, -2/4^2$ değerlerine yakılaşmaktadır. Bu değerler atomun enerji seviyelerini ifade eden $-Z^2/2n^2$ ile orantılıdır. Dolayısı ile H_2^+ için $R \rightarrow 0$ 'da bulunan enerji seviyeleri dikkate alındığında atomun enerji seviyelerine yaklaştığı görülür. $R \rightarrow 0$ 'da moleküle ait çekirdekler bir arada bulunur ve çekirdek yükü ikiye yaklaşır, birleşmiş atom durumu meydana gelir, elde edilen enerji seviyeleri helyum iyonunun (He^+) enerji seviyelerine eşit olur, H_2^+ 'nın elektronik yapısı He^+ iyonu ile benzer hale gelir.

$R \rightarrow \infty$ 'da ise enerji seviyeleri, $-1/2, -1/8, -1/18$ değerlerine yaklaşır. Değerler hidrojen enerji seviyelerinin değerleri ile aynıdır. Çekirdeklerin birbirinden çok uzakta olduğu bu ayrı atom durumunda molekülün elektronik yapısı hidrojen atomuna (H) benzer hale gelir. Molekül, çekirdekler arası uzaklığın bu iki limit durumu arasında belirlenir.

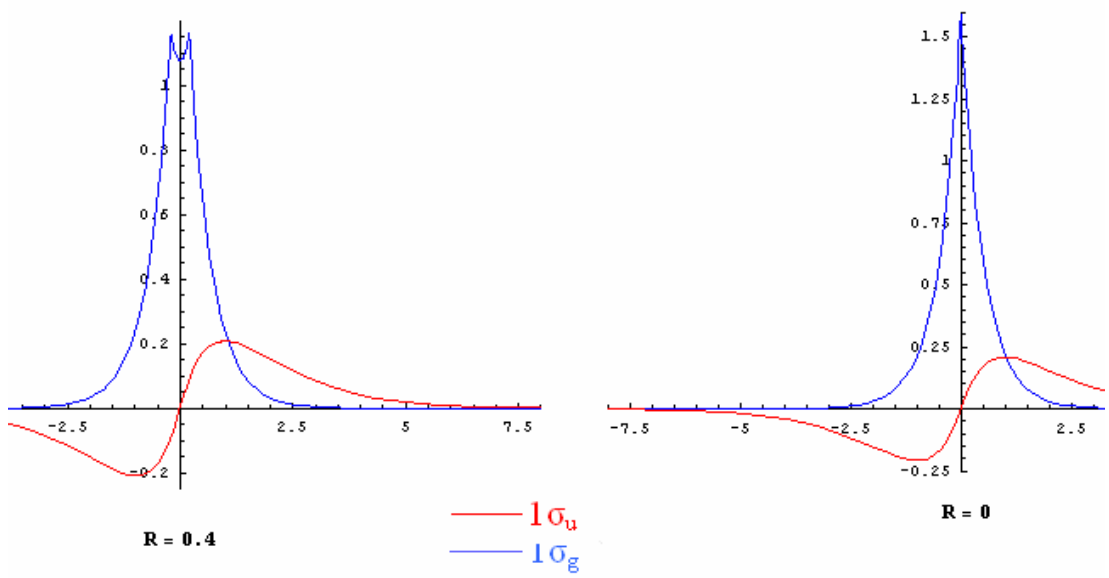
Şekil 5.1.3'te $1\sigma_g$ birleşmiş ve ayrı atom durumunun en düşük enerji seviyesi olarak görülür. Bununla birlikte $1\sigma_u$ ayrı atom durumunda en düşük enerji seviyesi, birleşmiş atom durumunda ise $n = 2$ uyarılmış enerji seviyesine sahiptir. H_2^+ 'nın limit durumlarında ortaya çıkan enerji seviyeleri moleküle ait dalga fonksiyonunun incelenmesi ile anlaşılır.



Şekil 5.1.4 $R=8$ ve $R=4$ değerlerinde elektron yoğunluk grafiği



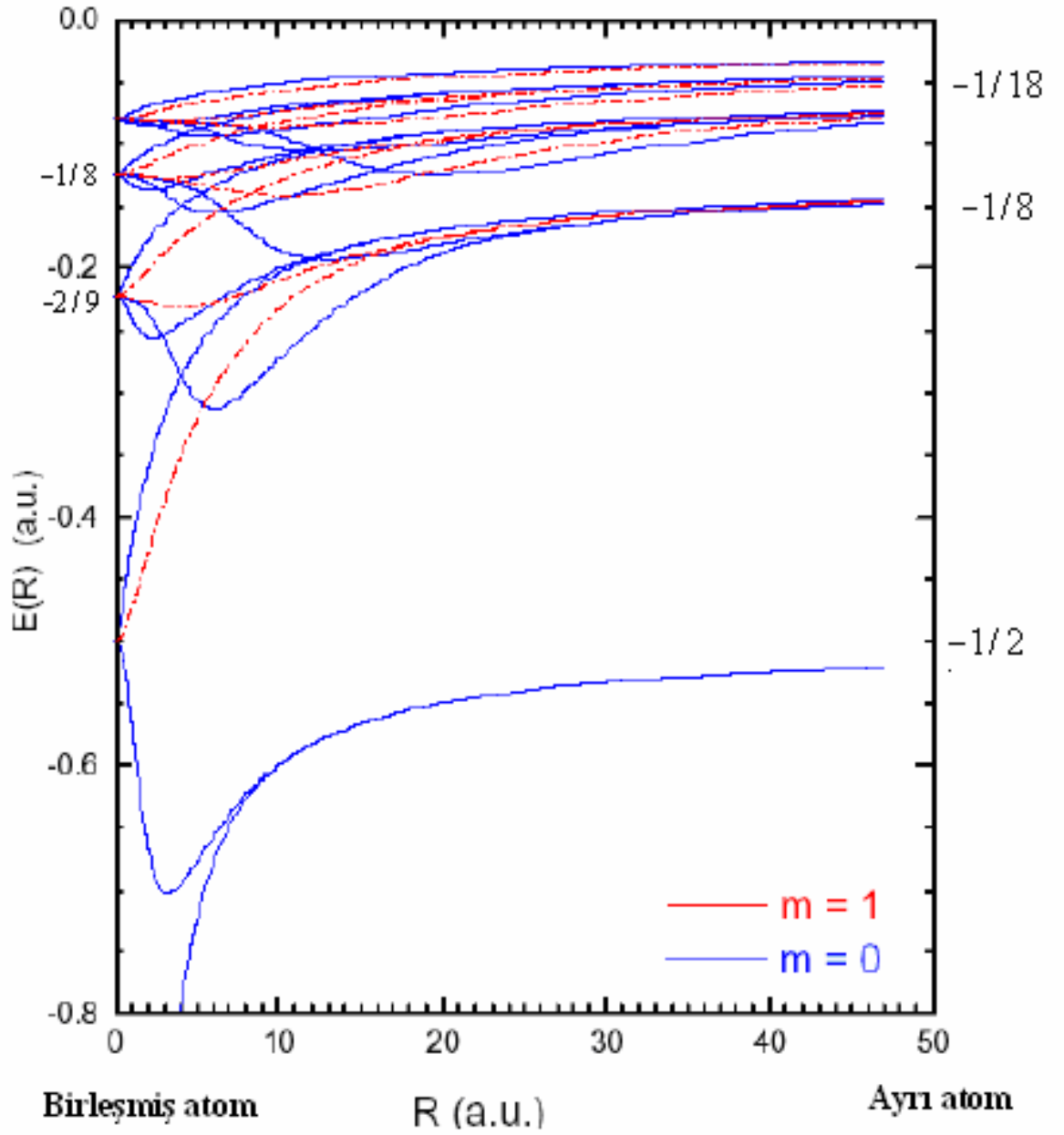
Şekil 5.1.5 $R=2$ ve $R=1$ değerlerinde elektron yoğunluk grafiği



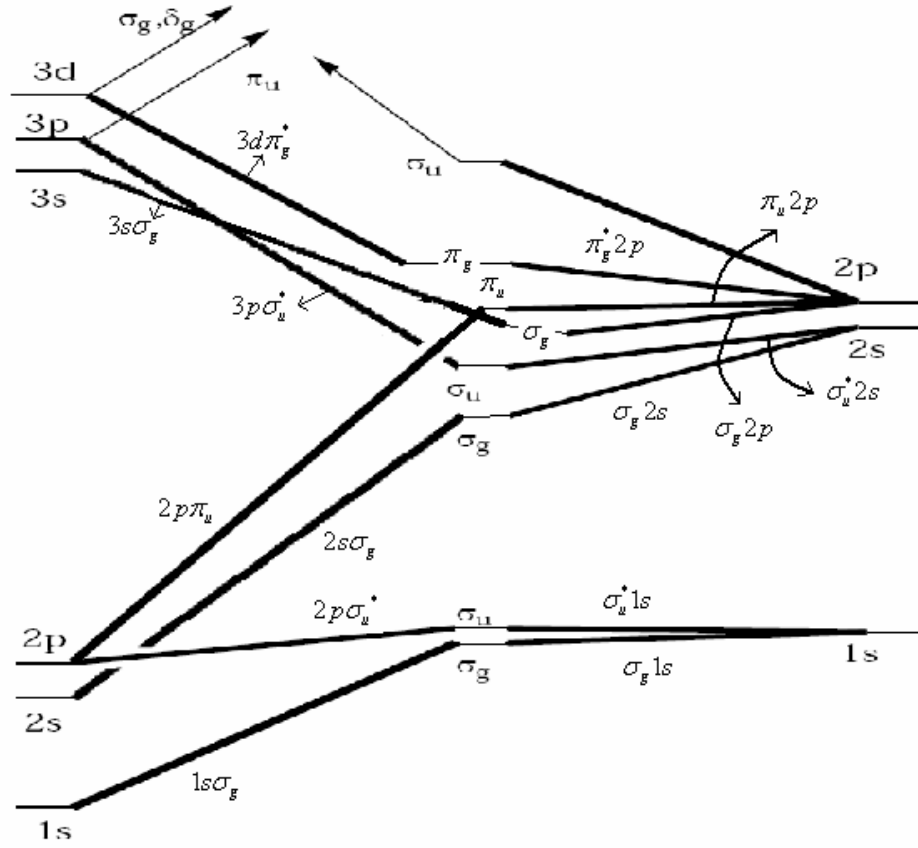
Şekil 5.1.6 R=0.4 ve R=0 değerlerinde elektron yoğunluk grafiği

$R \rightarrow 0$ 'a yaklaştıkça $1\sigma_g$ orbitali He^+ iyonunun $1s$ orbitalinin özelliklerini gösterir. $1\sigma_u$ orbitali ise aynı iyonun $2p(m=0)$ orbitalinin özelliklerini gösterir. Bu şekilde molekülün iki limit durumunda davranışı, temel ve ilk uyarılmış durum enerji seviyeleri için belirlenir.

Aynı cins çekirdekli iki atomlu moleküllerin ortaya çıkan iki limit durumunda moleküler yörüngemsilerinin anlaşılması için karşılıklı ilgi çiziminden faydalanılır. Bu çizimde, yörüngemsilerin birbirlerine göre enerji seviyelerinin özellikleri R 'nin fonksiyonu olarak görülür.



Şekil 5.1.7 Çekirdekler arası uzaklığın büyük değerleri için temel ve uyarılmış durumlar elektronik enerji grafiği



Birleşmiş-atom durumu

Ayrı-atom durumu

Şekil 5.1.8 Aynı çekirdekli iki atomlu moleküller için moleküler yörüngesi diyagramı

Şekilde iki limit durumunda, yörüngesiler arasındaki karşılıklı ilgi gösterilir. Yörüngesiler arasında gerçekleşen bu geçişlerde,

- Çekirdekler arası eksen boyunca açısal momentum birleşiminin ($\lambda = |m|$) verilen bir değerine sahip moleküler yörüngesi aynı λ değerine sahip yörüngesilerle birleşmeli.
- Dalga fonksiyonunun değer eşitliği (paritesi, g veya u), R sıfırla sonsuz arasında değiştiğinde korunmalı.
- Aynı simetriye sahip yörüngesilere karşılık gelen enerji değerleri, R sıfırla sonsuz arasında değiştiği zaman kesişmemelidir.

Son koşul tek elektronlu moleküller için geçerli değildir. Tek elektronlu moleküllerde λ 'nın aynı değerine karşılık gelen fakat diğer kuantum sayılarının farklı değerlerine karşılık gelen potansiyel eğrilerinin kesişmek için izinli oldukları görülür (Şekil 5.1.3 ve 5.1.7).

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Moleküller birden fazla atom çekirdeği ve elektrondan oluşan dengeli sistemlerdir. Atomun yapısı ile karşılaştırıldığında molekülün yapısı daha karmaşıktır, fakat elektronların kütesinin çekirdeğin kütesinden çok küçük olmasının sonucu olarak çekirdeklerin hareketinin elektronların hareketine göre çok daha yavaş olması ve çekirdeklerin hareketinin durgun kabul edilmesi molekülün yapısının incelenmesini kolaylaştırır.

Molekül sistemleri içerisinde en basit olanı H_2^+ molekül iyonudur. Çekirdeklerin hareketinin durgun kabul edilmesi ile molekül için elde edilen Schrödinger denklemi tam olarak çözülebilmektedir. Hidrojen atomunun çözümünden elde edilen kuantum sayılarına benzer olarak H_2^+ iyonunun çözümünden doğrusal molekülün kuantum sayıları elde edilir.

Çok çekirdekli çok elektronlu moleküllerin yapısının incelenmesi için ise yaklaşım yöntemlerinden faydalanılır. H_2^+ aynı zamanda bu karmaşık moleküllerin incelenmesinde uygulanacak yaklaşım yöntemlerinin araştırılmasında model oluşturur.

Bu çalışmada ψ^α tam ortonormal fonksiyonlar sistemi ve perdelenmiş alan yaklaşımı kullanılarak; H_2^+ iyonu incelenmiş, temel ve uyarılmış enerjileri hesaplanmış, elektronik enerji grafiği elde edilerek temel ve uyarılmış moleküler yörüngemeleri bulunmuştur.

Hesaplamalarda ψ^α tam ortonormal fonksiyonlar sisteminin kullanılması ile elde edilen sonuçlar literatürle karşılaştırılmış, $\alpha = 1, 0, -1$ değerlerinde temel ve uyarılmış durum enerjilerinin literatürle uyum içinde olduğu, doğrusal bileşim katsayılarının ise α 'ya göre değiştiği görülmüştür (Çizelge 5.1.14, 5.1.15, 5.1.16). Bu sonuçlardan yola çıkarak ψ^α tam ortonormal fonksiyonlar sisteminin tek elektronlu moleküllerin incelenmesinde kullanışlı olduğu söylenebilir.

Karmaşık moleküllerin hesaplanması durumunda ise STO tipli bazlar kullanıldığında ortaya çıkan çok merkezli integrallerin çözümü literatürde GTO tipli bazlardan faydalanılarak yapılır. STO tipli bazlar, GTO tipli bazlarla ifade edilir, ancak bu baz fonksiyonları molekülün HFR yöntemi ile hesaplanmasında avantajlı değildir.

Bu tezde kullanılan ψ^α tam ortonormal fonksiyonlar sistemi çok merkezli integrallerin hesaplanmasında ortaya çıkan zorlukları gidermektedir[8-22-23]. Bununla birlikte çok merkezli integrallerin hesaplanmasında çekirdekler arası uzaklığın küçük değerlerinde integralin yakınsaklığı bozulur. Bu nedenle integrallerin hesaplanmasında seri açılımdan faydalanılır.

Tezde, genişletilmiş baz yaklaşımı kullanılarak yapılan incelemelerde, matris elemanlarının hesaplanmasında ortaya çıkan zorluklar önerilen şekilde giderilmiştir. HFR yöntemi ile genişletilmiş baz yaklaşımı kullanılarak hesaplanan toplam enerji, elektronik enerji, bulunan moleküler yörüngesiler, molekülün tam çözümü ile elde edilen sonuçlarla uyum içindedir. Genişletilmiş baz yaklaşımı ile uyarılmış durumların hesaplanması sırasında baz fonksiyonu sayısı $N_{\max} = 3$ alınmıştır. Bu yaklaşımla temel durum için yapılan hesaplamalardan bulunan sonuçlar dikkate alınırsa (Çizelge 5.1.9, 5.1.10) uyarılmış durumlar için baz sayısının artırılması, molekülün tam çözümünü ile elde edilen sonuçlara ulaşılmaktadır.

7. ÖZET

Sunulan bu tezde H_2^+ molekül iyonu perdelenmiş alan yaklaşımı ve ψ^α tam ortonormal fonksiyonlar sistemi kullanılarak incelenmiştir.

Molekül iyonunun temel ve uyarılmış enerji seviyeleri için çekirdekler arası uzaklığın belirlenen her değerinde yörüngesi parametrelerine eniyileme (optimizasyon) yapılmış, bu parametreler ve enerji seviyeleri için bulunan sonuçlar molekülün Schrödinger denkleminin çözümü ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Çekirdekler arası uzaklığa bağlı olarak molekülün birleşmiş, ayrı atom durumları hesaplanmış, moleküler yörüngesiler ve yörüngesilerin bu iki limit durumu arasındaki geçişleri bulunmuştur.

Yaklaşım yöntemi ile yapılacak hesaplamalarda ortaya çıkan moleküler integraller Guseinov'un önerdiği yöntemlerle çözülmüş, HFR denklemleri ve moleküler integraller için elde edilen çözümlerin programlanması Mathematica program dilinde yapılmıştır.

8. SUMMARY

In this thesis, H_2^+ molecular ion was investigated using screening field approximation and ψ^α complete orthonormal sets of exponential type orbital.

The optimization methods were used to find each orbital parameter that determined for each internuclear distance, and situated results were comprised with literature for the parameters and energy levels. Also the molecular ion was investigated for united and separated atomic states that depend on internuclear distance, and were found molecular orbitals, transition between these orbitals for the two limits.

Molecular integrals have been used to calculate this molecule by using the approximation, which solved by Guseinov's method. HFR equations and molecular integrals were programmed by using mathematica program language.

9. KAYNAKLAR

1. Slater, C. J., 1930, "Cohesion in Monovalent Metals", Phys. Rev., 35:509.
2. Hartree, D.R., 1928, "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. I. Theory and Methods. II. Some Results and Discussion. III. Term Values and Intensities in Optical Spectra", Proc. Cambridge Phil. Soc., 24:89, 111, 426.
3. Fock, V., 1930, "Self-Consistent Field", mit Austausch für Natrium, Z.Physik, 62:795.
4. Roothaan, C. C. J., 1951, "New Development in Molecular Orbital Theory", Rev. Mod. Phys. 23: 69.
5. Jones, W & Etemadi, B., 1992, "Accurate ground-state calculation of H_2^+ using basis sets of atom-centered Slater-type orbitals", Phys. Rev. A, 47: 3430–3432.
6. Guseinov, I. I., 2002, "New Complete Orthonormal Sets of Exponential-Type Orbitals and Their Application to Translation of Slater Orbitals", Int. J. Quant. Chem., 90: 114-118.
7. Battezzati, M. & Magnasco, V., 2006, "Short-Range interaction energy for ground state H_2^+ ", J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 39: 4905–4921.
8. Guseinov, I.I. & Mamedov, B. A., 2002, "On the Calculation of Arbitrary Multielectron Molecular Integrals over Slater-Type Orbitals Using Recurrence Relations for Overlap Integrals. III. Auxiliary Functions Q_{mn}^q and G_{-mn}^q ", Int. J. Quant. Chem. 86: 440–449.
9. Dalgarno, A. & Lewis, J., 1955, "Approximate Molecular Orbitals IV: The $3p\sigma$ and $4f\sigma_u$ states of H_2^+ ", Proc. Phys. Soc. A, 68: 569–576.
10. Clark, G. & Steward, E., 1969, "A three-parameter wave function for the hydrogen molecule ion", J. Phys. B., 2: 311-313.
11. Teller, E. & Sahlin, H. L., 1970, Phys. Chem., an Advanced Treatise, (Academic, New York).

12. Wells, B. H. & Wilson, S., J., 1986, "Universal basis sets of elliptical functions. Application to simple diatomic molecules", *Phys. B: At. Mol. Phys.*, 19: 17-32.
13. Wells B. H. & Wilson S., 1989, "On the accuracy of the algebraic approximation in molecular electronic structure calculation. I. Calculations for H_2^+ , HeH^{2+} , H_2 and HeH^+ using basis sets of atom centered Gaussian-type functions" *J. Phys. B*, 22: 1285.
14. Roothaan, C. C. J., 1960, "Self-Consistent Field Theory for open Shells of Electronic Systems", *Rev. Mod. Phys.*, 32: 179.
15. Levine, I. N., 2000, *Quantum Chemistry*, 5th ed. (Prentice Hall, New Jersey).
16. Atom ve Molekül Fiziği, Prof. Dr. Erol Aygün, Prof. Dr. Mehmet Zengin, Bilim Yayıncılık, 1998.
17. Guseinov, I. I., 1998, "Restricted open shell Hartree-Fock Theory", *J. Mol. Struc.* 422: 69–70.
18. Atom ve Molekül Fiziği, B. H. Brasden & C. J. Joachin, Çevirenler: F. Köksal ve H. Gümüş, Bilim Yayıncılık, 1999.
19. Guseinov, I. I., 1970, "Analytical evaluation of two-centre Coulomb, hybrid and one-electron integrals for Slater-type orbitals", *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, 3: 1399-1411.
20. Guseinov, I. I., 1985, "Evaluation of two-centre overlap and nuclear-attraction integrals for Slater-type orbitals", *Phys. Rev. A.*, 32: 1864.
21. Guseinov, I. I., 2002, "Calculation of multicentre nuclear attraction and electron repulsion integrals over Slater orbitals by Fourier transform method using Gegenbauer polynomials", *J. Math. Chem.* 32: 309–322.
22. Guseinov, I. I., 2001, "Evaluation of Expansion Coefficients for Translation of Slater-Type Orbitals Using Complete Orthonormal Sets of Exponential-Type Function" *Int. J. Quant. Chem.*, 81: 126-129.
23. Guseinov, I. I. & Mamedov B. A., 2002, "Computation of Multicenter Nuclear-Attraction Integrals of Integer and Noninteger n-Slater Orbitals Using Auxiliary Functions" *J. Theo. Compt. Chem.* 1: 17–24.

- 24.** Weinhold, F. & Chinen, A. B., 1971, “Variational Wavefunctions for H_2^+ ”, 56: 3798
- 25.** Aringazin, A. K. & Kucherenko, M. G., 2000, “Exact Solution of the Restricted Three-Body Santalli-Shillady Model of H_2 Molecule” arXiv; Physic/0001056: 23.
- 26.** Karr, J. Ph. & Hilico, L., 2006, “High accuracy results for the energy levels of the molecular ions H_2^+ , D_2^+ , HD^+ , up to $J=2$ ”, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 39: 2095–2105

EKLER

1. Gaunt katsayısı

Aynı merkezli iki küresel harmoniğin çarpımı:

$$S_{lm}(\theta, \varphi)S_{l'm'}(\theta, \varphi) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L d^{LM}(lm, l'm')S_{LM}(\theta, \varphi) \quad (\text{E1. 1})$$

ile ifade edilir. Burada,

$$d^{LM}(lm, l'm') = \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} C^{L|M|}(lm, l'm') \frac{\sqrt{2}}{\pi} \int_0^{2\pi} \begin{Bmatrix} \cos|m|\varphi \\ \sin|m|\varphi \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \cos|m'\varphi \\ \sin|m'\varphi \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \cos|M|\varphi \\ \sin|M|\varphi \end{Bmatrix} d\varphi \quad (\text{E1. 2})$$

olarak verilir. Bu ifadede $C^{L|M|}(lm, l'm')$ Gaunt katsayısı olarak adlandırılır ve

$$C^{L|M|}(lm, l'm') = \sqrt{\frac{2}{2L+1}} \int_0^{\pi} P_{|m|}(\cos\theta) P_{|m'|}(\cos\theta) P_{L|M|}(\cos\theta) \sin\theta d\theta \quad (\text{E1. 3})$$

integralinin çözümüdür. (E1. 3) ifadesinde $M = m \pm m'$ değerini alır, dolayısı ile

$$C^{L|M|}(lm, l'm') = \begin{cases} C^L(lm, l'm') & |M| = |m - m'| \\ C^L(lm, l' - m') & |M| = |m + m'| \end{cases} \quad (\text{E1. 4})$$

Simetri özelliğine sahip olur.

(E1. 3) denkleminin çözümü simetri özelliği dikkate alındığında

$$C^L(lm, l'm') = (-1)^{g-(l'-m')+1/2(|m|+|m'|+|M|)} \frac{F_{g-1}(2g-l-l')F_L(g)}{(2g+1)F_{2L}(2g)}$$

$$\times \left[\frac{(2l+1)(2l'+1)F_{l+m}(l+l'+M)F_{l+l'+m}(2L+l+l'+M)}{F_{l-m}(l+l'-M)F_{l+l'-M}(l+l'+2L+M)F_{L-M}(2L)F_{L+M}(2L+2M)} \right]^{1/2}$$

$$\sum_t (-1)^t \frac{F_t(l+m+t)F_{l-m-t}(l+l'-M)F_{l+l'-L}(l+l'+M)F_{L-M-t}(l'-m'+L-M-t)}{F_{l+m}(l+l'+M)}$$

(E1. 5)

olarak verilir. Burada $g = \frac{1}{2}(l+l'+L)$ ve toplamın sınırı

$\max(0, L-m-l') \leq t \leq \min(l-|m|, L-M, L-l+l')$ arasında değişir.

Çizelge E1.1 Kuantum sayılarının bazı değerlerinde Gaunt katsayıları.

l	m	l'	m'	L	$C^L(lm, l'm')$
1	0	0	0	1	$1/\sqrt{3}$
1	0	1	0	0	1
1	-1	0	0	1	$1/\sqrt{3}$
1	-1	1	0	2	$\sqrt{3}/5$
1	-1	1	1	2	$\sqrt{6}/5$
2	-1	1	0	3	$(2\sqrt{6/5})/7$
2	0	2	1	2	$1/7$
2	0	2	2	4	$\sqrt{5/3}/7$
2	0	1	1	3	$(3\sqrt{3/5})/7$
2	0	2	0	0	1
2	0	2	2	2	$-2/7$
3	-3	0	0	3	$1/\sqrt{7}$
3	-3	1	0	4	$1/3\sqrt{3}$
3	-3	1	1	2	$2/3\sqrt{3}$
3	-3	2	1	5	$(2\sqrt{5/3})/11$
3	-3	2	2	5	$(5\sqrt{2/3})/11$
3	-3	3	0	6	$(10\sqrt{7/3})/143$

II. Örtme integrali Tablosu

Çizelge E2.1 Kuantum sayılarının bazı değerlerinde örtme integrali

n	l	n'	l'	m	p	t	Denklem (4.2.54)	Kaynak[Barnett]
4	2	3	2	1	25	0	-5.65554 47149 28136 43477 $\times 10^{-6}$	-5.65554 47149 28136 43477 $\times 10^{-6}$
15	4	8	4	4	25	0	2.54324 13255 99050 25346 $\times 10^{-3}$	2.54324 13255 99050 25346 $\times 10^{-3}$
3	2	3	2	1	25	0.6	-4.42287 76698 82608 80679 $\times 10^{-4}$	-4.42287 76698 82608 80679 $\times 10^{-4}$
5	4	5	4	4	100	0.7	1.56200 60274 57891 03745 $\times 10^{-14}$	1.56200 60274 57891 03745 $\times 10^{-14}$
9	5	8	4	3	45	0.2	-5.46510 24302 27040 17382 $\times 10^{-8}$	-5.46510 24302 27040 17382 $\times 10^{-8}$
10	7	8	2	1	60	0.2	-1.84189 02617 31981 06424 $\times 10^{-10}$	-1.84189 02617 31981 06424 $\times 10^{-10}$
10	9	10	9	9	15	0.6	6.23122 31819 11249 46475 $\times 10^{-4}$	6.23122 31819 11249 46475 $\times 10^{-4}$
18	10	18	17	9	20	0	-1.14908 69466 02953 11841 $\times 10^{-2}$	-1.14908 69466 02953 11841 $\times 10^{-2}$
25	12	20	17	11	30	0	4.88129 74127 09633 67291 $\times 10^{-2}$	4.88129 74127 09633 67291 $\times 10^{-2}$
27	8	9	8	7	35	-0.2	-1.74423 80751 96959 09193 $\times 10^{-4}$	-1.74423 80751 96959 09193 $\times 10^{-4}$
37	8	12	10	6	10	-0.6	3.98228 00437 70915 73596 $\times 10^{-14}$	3.98228 00437 70915 73596 $\times 10^{-14}$
65	24	65	20	18	1×10^{-2}	0	2.95052 48866 02063 27282 $\times 10^{-14}$	2.95052 48866 02063 27282 $\times 10^{-14}$
70	15	65	13	10	1×10^{-4}	0	3.34993 30690 23695 02366 $\times 10^{-11}$	3.34993 30690 23695 02366 $\times 10^{-11}$
75	30	75	20	18	1×10^{-6}	0	-8.19297 54962 16878 82026 $\times 10^{-78}$	-8.19297 54962 16878 82026 $\times 10^{-78}$

III. HFR programı akış şeması

$$FC=SCE \quad (E3. 1)$$

KxK C matrisin elemanları $c_{q,i}$ katsayılarından oluşur.

$$C = \begin{pmatrix} c_{1,1} & c_{1,2} & \cdot & \cdot & \cdot & c_{1,K} \\ c_{2,1} & c_{2,2} & \cdot & \cdot & \cdot & c_{2,K} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ c_{K,1} & c_{K,2} & \cdot & \cdot & \cdot & c_{K,K} \end{pmatrix} \quad (E3. 4)$$

E, elemanları orbital enerji olan köşegen (diagonal) matrisdir.

$$E = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \epsilon_K \end{pmatrix} \quad (E3. 5)$$

$$S^{-1/2} S S^{-1/2} = I \quad (E3. 6)$$

$$S^{-1/2} F C = S^{-1/2} S C E \quad (E3. 7)$$

$$S^{-1/2} F (S^{-1/2} S^{1/2}) C = S^{-1/2} C E \quad (E3. 8)$$

$$S^{-1/2} F S^{-1/2} (S^{-1/2} C) = (S^{-1/2} C) E \quad (E3. 9)$$

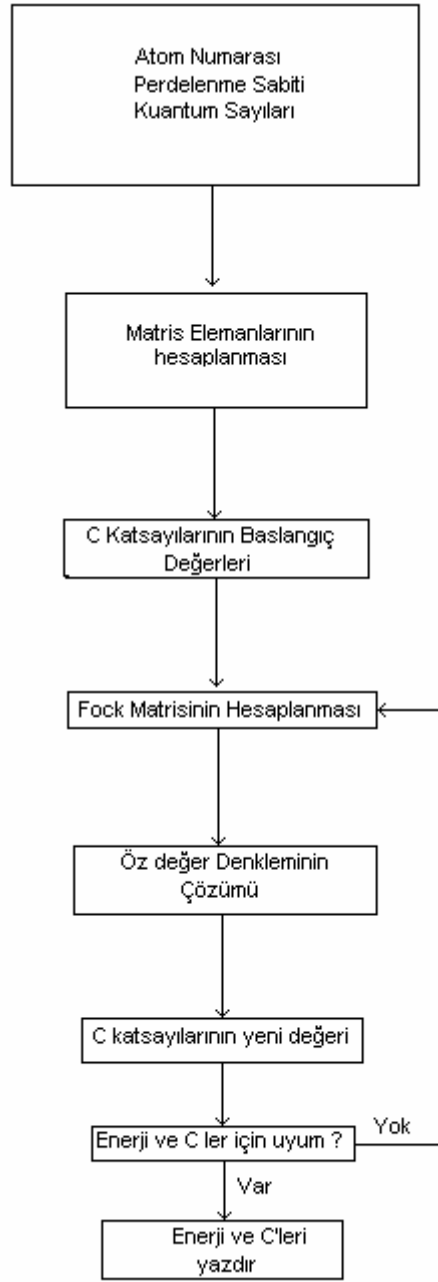
$$F' C' = C' E \quad (E3. 10)$$

$$F' = S^{-1/2} F S^{-1/2} \quad (E3. 11)$$

$$C' = S^{-1/2} C \quad (E3. 12)$$

$$C = S^{-1/2} C' \quad (E3. 13)$$

- Girdileri okuma
 - Örtme integrali (**S**)
 - Kinetik enerji integrali (**T**)
 - Potansiyel enerji integrali oku (**V**)
 - Bir elektronlu integralleri oluştur (**H=T+V**)
 - İki elektronlu integralleri okuma (**J, K**)



Şekil E3. 1 HFR denklemleri için akış şeması

TEŞEKKÜR

Tezin hazırlanmasında destek ve bilgi birikimlerini benden esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Ramazan Aydın ve Sayın Prof. Dr. İsrail Hüseyn(Guseinov)'e sonsuz teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Ayrıca, çalışma arkadaşlarım Hüseyn Aksu, Murat Ertürk, Ercan Şahin'e sıcak ve samimi bir çalışma ortamı sundukları için teşekkür ederim.

ÖZGEÇMİŞ

ADI SOYADI: ALİ BAĞCI

ÖĞRENİM DURUMU

Lisans: 1999–2004 Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Fizik Bölümü

Y. Lisans: 2004–2007 Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

ULUSLARARASI TOPLANTILARDA SUNULAN BİLDİRİLER:

1. 4th International Student Conference of the Balkan Physical Union “Use of Extended Basis Sets in Calculation of Diatomic Molecules”.29 August-1 September 2006 Bodrum/Turkey.
2. Computational Many-Particle Physics “Investigation of Hydrogen Molecule Ion Using New Complete Orthonormal Sets of Exponential Type Orbitals and Screening Field Approximation”. 18-29 September 2006 Greifswald/Germany.