



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

Ψ^{α} –ETO TAM ORTONORMAL FONKSİYONLARI KULLANILARAK
HİDROJEN MOLEKÜLÜNÜN (H_2) KUANTUM MEKANİKSEL İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
NERGİZ ÖZCAN

DANIŞMAN
PROF. DR. RAMAZAN AYDIN

ÇANAKKALE–2007

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

Ψ^{α} –ETO TAM ORTONORMAL FONKSİYONLARI KULLANILARAK
HİDROJEN MOLEKÜLÜNÜN (H₂) KUANTUM MEKANİKSEL İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
NERGİZ ÖZCAN

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 onaylım.

Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZ	I
ABSTRACT	II
SİMGELER VE KISALTMALAR	III
ÇİZELGELER	V
ŞEKİLLER	IX
1. GİRİŞ	1
2. TEZİN KONUSU VE AMACI	3
3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	4
4. MATERYAL VE YÖNTEM	5
4.1 ÇOK ELEKTRONLU ATOM VE MOLEKÜLLERİN KUANTUM TEORİSİ.....	5
4.1.1 Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	5
4.1.2 Seçilmezlik İlkesi ve Pauli prensibi.....	7
4.1.3 Perdelenmiş Alan Yaklaşımı.....	11
4.2 ÇOK ELEKTRONLU ATOM VE MOLEKÜL SİSTEMLERİ İÇİN HARTREE-FOCK-ROOTHAN (HFR) YÖNTEMİ.....	14
4.2.1 Hartree-Fock (HF) ve Hartree-Fock-Roothan (HFR) Denklemleri....	14
4.2.2 Baz Setleri.....	18

4.2.2.1 Slater Tipi Orbitaller.....	18
4.2.2.2 Ψ^α -Tam Ortonormal Fonksiyonlar Sistemi	19
4.3 MOLEKÜLER ORBİTAL YÖNTEMİ VE H₂ MOLEKÜLÜNÜN ELEKTRONİK YAPISININ İNCELENMESİ.....	21
4.3.1 MO Yöntemi ve H ₂ Molekülünün HFR Yöntemi ile İncelenmesi..	21
4.3.2 Matris Elemanlarının Bulunması.....	28
4.3.2.1 Yardımcı G_{-mm}^q ve Q_{mm}^q Fonksiyonları.....	28
4.3.2.2 Tek Merkezli Moleküler İntegraller.....	32
4.3.2.2.1 Örtme İntegrali.....	32
4.3.2.2.2 Çekirdekle Etkileşim İntegrali.....	32
4.3.2.2.3 Kinetik Enerji İntegrali.....	33
4.3.2.2.4 Çekirdekle Etkileşim Coulomb İntegrali.....	33
4.3.2.3 İki Merkezli Moleküler İntegraller.....	35
4.3.2.3.1 Örtme İntegrali.....	36
4.3.2.3.2 Çekirdekle Etkileşim İntegrali.....	37
4.3.2.3.3 Kinetik Enerji İntegrali.....	38
4.3.2.3.4 Coulomb İntegrali.....	39
4.3.2.3.5 Hibrit İntegrali.....	41
4.3.2.4 Çok Elektronlu İntegraller.....	43
4.3.2.4.1 Değiş Tokuş İntegrali.....	44
5. ARAŞTIRMA BULGULARI	47
5.1 HİDROJEN MOLEKÜL İYONUNUN MOLEKÜLER ORBİTALLERİNİN BULUNMASI.....	47
5.1.1 Minimal Baz Durumu.....	47
6. TARTIŞMA VE SONUÇ	63
7. ÖZET	65
8. SUMMARY	66

9. KAYNAKLAR67

10. TEŞEKKÜR.....73

EKLER

I. HFR Programı Akış Şeması.....70

ÖZ

Bu çalışmada, ψ^α -ETO Tam Ortonormal Fonksiyonlar Sistemi (Exponential Type Orbitals-ETOs), Slater Type Orbital (STOs) bazlarından faydalanılarak, Hidrojen molekülünün kuantum mekaniksel incelenmesi yapılmıştır. Temel durum için moleküler orbitaller, temel durum enerjisi ve doğrusal bileşim katsayıları hesaplanmıştır.

Çok merkezli ve çok elektronlu moleküler integrallerin hesaplanmasında G_{-nm}^q ve Q_{nm}^q yardımcı fonksiyonlarından ve taşıma formülünden yararlanılmıştır.

Hidrojen molekülü için Hartree-Fock-Roothaan denklemlerinin çözümü ve hesaplamalarda ortaya çıkan matris elemanlarının programlanmasında Mathematica program dili kullanılmış, sonuçlar literatürle karşılaştırılmıştır.

Anahtar kelimeler : Ψ^α -ETO Tam Ortonormal Fonksiyonlar Sistemi, Slater Type Orbital, Hartree-Fock Yöntemi, Hartree-Fock-Roothaan Denklemleri, Moleküler Orbitaller, Yardımcı Fonksiyonlar, Moleküler İntegraller

ABSTRACT

In this thesis, quantum mechanical evaluation of hydrogen molecule was investigated using New Complete Orthonormal Sets of Exponential-Type Orbitals ($\Psi^\alpha - ETO_s$), Slater-Type Orbitals (STO_s) basis. Molecular orbitals, ground state energy and linear combination coefficients were calculated for hydrogen molecule (H_2).

$G_{-nn'}^q$ and $Q_{nn'}^q$ auxiliary functions and expansion formulae were used to calculate multicenter and multielectron molecular integrals.

Mathematica programming language was used to solve Hartree-Fock-Roothaan equations for hydrogen molecule and matrix elements occurs in calculations, 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, Molecular Orbitals, Auxiliary Functions, Expansion Formulae, Molecular Integrals,

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu tezde kullanılan simgeler ve kısaltmalar açıklamalarıyla birlikte aşağıda belirtilmektedir.

<u>Simge</u>	<u>Acıklama</u>
u_p	Moleküler orbital
χ_p	Atom orbitali
N	Elektronların sayısı
c_{qi}	Doğrusal bileşim katsayıları
\hat{H}	Hamilton operatörü
ζ	Perdelenme sabiti
\hat{P}	Yer değiştirme operatörü
\hat{F}	Fock operatörü
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
HF	Hartree-Fock
HFR	Hartree-Fock-Roothaan
ETO	Exponential Type Orbitals

ÇİZELGELER

<u>Çizelge No</u>	<u>Çizelgenin Adı</u>	<u>Çizelgenin Sayfası</u>
Çizelge 5.1.1	Temel durum enerjisi için çekirdekler arası uzaklığa bağlı olarak optimize edilmiş orbital parametreleri	51
Çizelge 5.1.2	Temel durum için kinetik ve örtme matris elemanlarının hesaplanması	52
Çizelge 5.1.3	Temel durum için çekirdeğe etkileşim matris elemanlarının hesaplanması	53
Çizelge 5.1.4	Farklı R değerleri için tek ve iki merkezli Coulomb matris elemanlarının hesaplanması	54
Çizelge 5.1.5	Farklı R değerleri için hibrit ve değiş tokuş matris elemanlarının hesaplanması	55
Çizelge 5.1.6	Farklı kuantum sayıları için Coulomb İntegralinin hesaplanması	56
Çizelge 5.1.7	Farklı kuantum sayıları için Hibrit İntegralinin hesaplanması	57
Çizelge 5.1.8	Farklı kuantum sayıları için Değiş Tokuş İntegralinin hesaplanması	58

Çizelge 5.1.9 Farklı kuantum sayıları için yardımcı G_{-m}^q yardımcı fonksiyonunun hesaplanması	59
Çizelge 5.1.10 Q_{nm}^q yardımcı fonksiyonunun hesaplanması	60
Çizelge 5.1.11 Temel durum enerjisi ve lineer kombinasyon katsayıları	61

ŞEKİLLER

<u>Sekil No</u>	<u>Seklin Adı</u>	<u>Seklin Sayfası</u>
Şekil 4.2.1	Hidrojen molekülü için koordinat sistemi	22
Şekil 4.2.2	G_{-m}^a , seri ifadesi için yakınsaklık	60
Şekil 5.1.1	Temel durum toplam enerjisi	63
Şekil E1.1	HFR denklemleri akış şeması	71

1.GİRİŞ

Moleküllerin yapısına ilişkin tüm teoriler, başlangıçta aynı basitleştirmeyi yapar. Schrödinger denklemi tek elektronlu hidrojen atomu için çözülebilse de, çok parçacıklı sistemler için tam bir çözüm mümkün değildir. Bu sebeple çözüm çeşitli yaklaşım yöntemleri kullanılarak yapılabilmektedir. Literatürde yaygın olarak kullanılan bu yöntemlerden biri öz uyumlu alan (SCF-self consistent field) yöntemidir. Bu yöntemde N elektronlu sistemin Schrödinger denklemi, N-1 sayıda elektronun çekirdeği veya çekirdeğin elektrik alanını perdelediği varsayılarak tek elektronlu denkleme indirgenir ve çözüm yapılır. Perdelenmiş alan yaklaşımı olarak da adlandırılan bu yaklaşımla her bir elektron için bulunan sonuçlar kullanılarak N elektronlu sistem incelenir. Bu yaklaşımda dalga fonksiyonu , N elektronun her biri için tek elektron fonksiyonlarının çarpımı şeklinde ifade edilir. N elektronlu sistemin elektronları için, tek tek bulunan bu denklemler sistemine Hartree-Fock (HF) denklemler sistemi denir.

Seçilmezlik ilkesi ve serbest elektronlar modelini dikkate alarak, bulunan bu tek elektronlu dalga fonksiyonlarından, N elektronlu sistemin dalga fonksiyonunu bulmak için determinant dalga fonksiyonundan (Slater, 1930) yararlanılır.

Valans bağ teorisinde (Heitler&London 1927)başlangıç noktası paylaşılan elektron çiftidir. Bu teori kimyada yaygın bir şekilde kullanılan σ ve π bağı kavramlarını, geçiş hali ve hibritleşme terimlerini ortaya atar.

Moleküler orbital (MO) teoride, (Roothan,1951), atom orbitali kavramı, bir moleküldeki tüm atomlara yayılan bir dalga biçimi olan molekül orbitali kavramına genişletilir.

HF denklemleri ve MO yaklaşımı dikkate alınarak varyasyon ilkesinin uygulanması ile Hartree-Fock-Roothan (HFR) denklemleri elde edilir. Ancak HFR denklemlerinin çözümü sırasında ortaya çıkan çok merkezli integrallerin hesaplanmasındaki zorluklar nedeniyle, hesaplamalarda kullanılacak atom

orbitallerinin seçimi, moleküler sistemlerin teorik olarak incelenmesinde büyük önem taşımaktadır. Elektronik yapının incelenmesi amacıyla, yapılan hesaplamaların sistemin fiziksel özelliklerini temsil edebilme becerisi ve yapılan bilgisayar programlarının verimliliği seçilen bu orbitallere bağlı olarak değişmektedir.

Literatürde, kuantum mekaniksel hesaplamalarda kullanılan çok çeşitli sayıda atom orbitalleri bulunmaktadır. Gaussian tipi (GTO) ve Slater tipi orbitaller (STO) bunlardan en yaygın olarak kullanılanlarıdır. Ancak çok merkezli integrallerin hesaplanmasında ortaya çıkan zorluklar, STO tipi orbitallerin kullanımını sınırlamaktadır. Bu nedenle HFR denklemlerinin çözümünde Ψ^α -Tam Ortonormal Fonksiyonlar Sisteminin (Guseinov,2002) kullanılması gerekmektedir.

HFR denklemlerinin çözümünde ortaya çıkan çok merkezli, çok elektronlu moleküler integraller molekül yapısının incelenmesinde karşılaşılan en önemli problemlerden biridir. Çok merkezli, çok elektronlu bu integraller Guseinov'un yöntemi ile, yardımcı G_{-mn}^q ve Q_{mn}^q fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplanır.

Bilindiği gibi teorik kuantum kimyası alanında kaydedilen gelişmeler, beraberinde sayısal hesaplamalardaki gelişmeleri de getirmiştir. Sayısal kimya da denilen bu yeni alanda çalışmalar oldukça hız kazanarak ilerlemekte, teorik çalışmaların doğruluğunun tespit edilmesinde ve deneylerle uyumun sağlanmasında büyük rol oynamaktadır. Hesaplamalarda kullanılan bilgisayar programlarının çeşidi, programlama dilindeki sadelik ve sonuçların alınması için geçen sürenin kısalığı, alınan sonuçların hassasiyetini ve geçerliliğini arttırmaktadır. Bu çalışmada yapılan hesaplamalarda Mathematica program dilinden faydalanılmıştır.

2.TEZİN KONUSU VE AMACI

Tezin amacı Ψ^α -ETO tam Ortonormal fonksiyonları kullanılarak H_2 molekülünün kuantum mekaniksel incelenmesidir.

Bu çalışmada H_2 molekülünün orbital parametreleri, temel durum enerjisi, lineer kombinasyon katsayıları MO-LCAO yöntemi kullanılarak hesaplanacak ve literatürdeki diğer sonuçlarla karşılaştırılacaktır.

G_{-m}^q ve Q_m^q yardımcı fonksiyonları ve taşıma formülünden yararlanarak çok merkezli ve çok elektronlu moleküler integraller hesaplanacaktır.

HFR denklemlerinin çözümünde STO baz setleri, Ψ^α -Tam Ortonormal (Ψ^α -ETO) tipi baz setleri kullanılacaktır.

Elde edilen sonuçlar literatürdeki çözümlerle karşılaştırılacak ve yeni yöntemin kullanılabilirliği tartışılacaktır.

3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Hartree tarafından önerilen öz uyumlu alan yönteminde çok elektronlu sistemin (atom veya molekül) dalga fonksiyonu tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımıyla oluşturulur. Yöntem, elektronların spin özelliği de dikkate alınarak seçilmezlik ilkesine uygun şekilde geliştirilmiş (Slater, 1930; Fock, 1930) ve Hartree-Fock (HF) kuramı olarak adlandırılan yöntem bulunmuştur. HF denklemleri için analitik çözümler bulmak için moleküler orbital (MO) yaklaşımı önerilmiştir (Roothaan, 1951). Roothaan kapalı kabuklu sistemleri incelemiş (Roothaan, 1960), açık kabuklu sistemler için genelleştirme yapmıştır.

Moleküler sistemlerin kuantum mekaniksel incelenmesinde bulunan sonuçlar, hesaplamalarda kullanılacak olan baz setlerinin seçimine bağlıdır. Magnasco ve Rapallo (1997) STO tipi baz fonksiyonları kullanarak, HFR denklemlerinin çözümünde ortaya çıkan çok merkezli integraller için hesaplamalar yapmışlardır.

Wells ve Wilson (1989), GTO tipi baz fonksiyonları kullanarak çeşitli diatomik moleküller için kuantum mekaniksel hesaplamalar yapmışlardır.

Guseinov'un (2000) önerdiği yardımcı G_{-nm}^q ve Q_{nm}^j yardımcı fonksiyonları ile hesaplamalarda STO tipi orbitallerin kullanımından gelen zorluklar ortadan kaldırılarak çok merkezli integraller hesaplanmıştır.

Bourferguene, Jones ve Etemadi (1998), Hidrojen molekülünün temel durum enerjisinin hesaplanmasında STO tipi baz setleri kullanmışlardır.

Guseinov'un (2002) önerdiği Ψ^α -Tam Ortonormal (Ψ^α -ETO) baz setleriyle STO tipi orbitallerin kullanımında doğan zorluklar giderilmektedir.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1.ÇOK ELEKTRONLU ATOM VE MOLEKÜLLERİN ELEKTRONİK YAPISI

4.1.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Molekül yapısının tanımlanması, yalıtılmış atomlara göre çok daha karmaşıktır. Fakat elektronların kütesinin, çekirdeklerin kütesinden çok daha küçük olması bu problemi oldukça basitleştirir. Moleküldeki elektronların ve çekirdeklerin hareketlerini birbirinden ayıran bu yaklaşımla Schrödinger denklemi çözülür. Başka bir deyişle sistemin dalga fonksiyonu, elektronların ve çekirdeklerin dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde ifade edilebilir. Buna göre elektronik Hamiltonian;

$$\hat{H}_e = -\sum_{\mu=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{\mu a}} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\mu > \nu}^N \frac{1}{r_{\mu \nu}} \quad (4.1.1)$$

Bu durumda elektronlar için Schrödinger denklemi;

$$\hat{H}_e \psi = \varepsilon_e \psi \quad (4.1.2)$$

Şeklindedir ve $\psi = \psi(x_{\mu}, X_a)$ elektronik dalga fonksiyonu, x_{μ} elektron ve hesaplamalar boyunca sabit alınan, X_a , çekirdek koordinatlarına bağlıdır. Böylece ε_e elektronik enerjisi, $\varepsilon_e = \varepsilon_e(X_a)$ şeklinde çekirdek koordinatlarına bağlı olarak yazılır. Çekirdekler arası etkileşim enerjisinin sabit kabul edilmesi ile sistemin toplam enerji ifadesi şu şekilde yazılabilir;

$$\left(-\sum_{\mu=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{\mu a}} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\mu > \nu}^N \frac{1}{r_{\mu \nu}} + \sum_{a=1}^M \sum_{a > b}^M \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \right) \psi = \varepsilon_{top} \psi \quad (4.1.3)$$

$$\varepsilon_{top} = \varepsilon_e + \varepsilon_{\zeta} \quad (4.1.4)$$

Toplam enerjinin çekirdek koordinatına bağıllığı çekirdek hareketleri için potansiyel sağlar. Başka bir deyişle çekirdekler toplam enerjinin oluşturduğu potansiyel yüzeyinde ilerler.

Çekirdeklerin hareketi dikkate alındığında sistemin Hamilton operatörü;

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\sum_{a=1}^M \frac{1}{2} \nabla_a^2 + \left(-\sum_{\mu=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{\mu a}} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\mu > \nu}^N \frac{1}{r_{\mu \nu}} \right) + \sum_{a=1}^M \sum_{a > b}^M \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \\ &= -\sum_{a=1}^M \frac{1}{2} \nabla_a^2 + \varepsilon_e(X_a) + \sum_{a=1}^M \sum_{a > b}^M \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \\ &= -\sum_{a=1}^M \frac{1}{2} \nabla_a^2 + \varepsilon_{top}(X_a) \end{aligned} \quad (4.1.5)$$

Sistemin Schrödinger denklemi kısaca;

$$\hat{H} \chi = E \chi \quad (4.1.6)$$

Burada $\chi = \chi(X_a)$, X_a çekirdek koordinatına bağlı dalga fonksiyonudur. Moleküldeki tüm etkileşimleri içeren E, molekülün toplam enerjisidir. Bu durumda sistemin dalga fonksiyonu;

$$\Psi(x_\mu, X_a) = \psi(x_\mu, X_a) \chi(X_a) \quad (4.1.7)$$

Şeklinde elektronların ve çekirdeklerin dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak ifade edilebilir.

4.1.2. Seçilmezlik ilkesi ve Pauli Prensibi

N elektronlu sistemin Hamilton operatörü parçacıklar arasındaki tüm etkileşmeleri (elektriksel etkileşmeler ve manyetik etkileşmeler) içerir. Ancak manyetik etkileşmeler, elektriksel etkileşmelerden çok küçük olduğu için ihmal edilebilir. Sistemin tüm etkileşmeleri içeren Hamilton operatörü;

$$\hat{H} = -\sum_{a=1}^M \frac{1}{2} \nabla_a^2 - \sum_{\mu=1}^N \frac{1}{2} \nabla_\mu^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{\mu a}} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\mu > \nu}^N \frac{1}{r_{\mu \nu}} + \sum_{a=1}^M \sum_{a > b}^M \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (4.1.8)$$

şeklinde ve elektronların dört koordinatının (x, y, z ve spin koordinatı $\sigma = \pm 1$) yer değiştirmesine göre simetriktir.

$$\hat{P}_{12} \hat{H}(1, 2) = \hat{H}(2, 1) = \hat{H}(1, 2) \quad (4.1.9)$$

Burada $\hat{P}_{\mu\nu}$ hermityen yer değiştirme operatörüdür ve Hamilton operatörü ile komütatif özelliğe sahiptir;

$$\hat{P}_{\mu\nu} \hat{H}(X_1, X_2, \dots, X_N) = \hat{H}(X_1, X_2, \dots, X_N) \hat{P}_{\mu\nu} \quad (4.1.10)$$

Sistemin $\Psi(X_1, X_2, \dots, X_N)$ dalga fonksiyonu Hamilton operatörünün ve aynı zamanda $\hat{P}_{\mu\nu}$ yer değiştirme operatörünün öz fonksiyonudur.

$$\hat{P}_{\mu\nu} \Psi(X_1, X_2, \dots, X_N) = \lambda \Psi(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad (4.1.11)$$

λ yer değiştirme operatörü $\hat{P}_{\mu\nu}$ nün özdeğeridir. λ 'yı bulmak için $\hat{P}_{\mu\nu}$ operatörünün yer değiştirmesini iki kez uygulayalım;

$$\hat{P}_{\mu\nu} \hat{P}_{\mu\nu} \Psi(X_1, X_2, \dots, X_N) = \lambda \hat{P}_{\mu\nu} \Psi(X_1, X_2, \dots, X_N) = \lambda^2 \Psi(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad (4.1.12)$$

$\lambda = \pm 1$ değerlerini alır. Böylece sistemin dalga fonksiyonu yer değiştirmelere göre simetrik veya anti-simetrik olacaktır. Spini kesirli olan (1/2, 3/2, ...) parçacıkların dalga fonksiyonu anti-simetrik Ψ_a , spini tam olan (0, 1, 2, ...) parçacıkların dalga fonksiyonu ise simetrik Ψ_s olacaktır.

Dalga fonksiyonunun olasılık özelliğinden faydalanılarak simetrik ve anti-simetrik dalga fonksiyonları incelenirse,

$$\left| \hat{P}_{\mu\nu} \Psi_{s,a}(\dots X_\mu, X_\nu \dots) \right|^2 = \left| \pm \Psi_{s,a}(\dots X_\mu, X_\nu \dots) \right|^2 = \left| \Psi_{s,a}(\dots X_\mu, X_\nu \dots) \right|^2 \quad (4.1.13)$$

yer değiştirmeden önce ve sonra olasılık aynı olduğu görülür yani fiziksel özellikler yer değiştirmeden önce ve sonra aynıdır. Bu özellik özdeş parçacıkların seçilmezliği ilkesi diye adlandırılır.

Pauli ilkesi seçilmezlik ilkesinin özel bir durumudur. Pauli ilkesine göre N elektronlu sistemin $\Psi(X_1, X_2, \dots, X_N)$ toplam dalga fonksiyonu anti-simetrik olmalıdır. Başka bir değişle iki elektronun tüm koordinatları yer değiştirdiğinde $\Psi(X_1, X_2, \dots, X_N)$ nin işareti değişmelidir. Spin fonksiyonlarının dahil edilmesiyle

sağlanan bu şarta göre, her bir elektronun temel spin fonksiyonu ± 1 değerlerini alabilir. Burada +1 spin yukarı, -1 spin aşağı durumunu temsil eder. Buna göre iki elektronun bağımsız spin fonksiyonlarının çarpımı olarak gösterilebilen dört bağımsız spin durumu vardır;

$$\chi_1(1,2) = (+1, +1) \quad (4.1.14)$$

$$\chi_2(1,2) = (+1, -1) \quad (4.1.15)$$

$$\chi_3(1,2) = (-1, +1) \quad (4.1.16)$$

$$\chi_4(1,2) = (-1, -1) \quad (4.1.17)$$

χ_1 ve χ_2 'ün iki elektronun koordinatlarının yer değiştirmesine göre simetrik, χ_3 ve χ_4 'ün ise simetrik ya da anti-simetrik olmadıkları görülür. χ_3 ve χ_4 'ün doğrusal bileşimleri alınarak elektronların yer değiştirmesine göre simetrik ve anti-simetrik olan dalga fonksiyonları oluşturulabilir,

$$\chi_s(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_2(1,2) + \chi_3(1,2)) \quad (4.1.18)$$

$$\chi_a(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_2(1,2) - \chi_3(1,2)) \quad (4.1.19)$$

Bu durumda spin fonksiyonlarını da içeren toplam anti-simetrik $\Psi(X_1, X_2, \dots, X_N)$ dalga fonksiyonu,

$$\Psi(X_1, X_2) = \psi_s \frac{1}{\sqrt{2}}((+1, -1) - (-1, +1)) \quad (4.1.20)$$

$$\Psi(X_1, X_2) = \psi_a \begin{cases} (+1, +1) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}((+1, -1) + (-1, +1)) \\ (-1, -1) \end{cases} \quad (4.1.21)$$

şeklinde elde edilmiş olur. Burada ψ , toplam dalga fonksiyonunun uzay koordinatlarına bağlı kısmıdır.

Sistemin bu anti-simetrik toplam dalga fonksiyonu Slater'in önerdiği, determinant şeklinde ifade edilebilir. Buna göre bağımsız elektronlardan oluşan N elektronlu sistemin determinant fonksiyonu;

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_{n_1}(x_1) & u_{n_2}(x_1) & \cdot & \cdot & \cdot & u_{n_N}(x_1) \\ u_{n_1}(x_2) & u_{n_2}(x_2) & \cdot & \cdot & \cdot & u_{n_N}(x_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ u_{n_1}(x_N) & u_{n_2}(x_N) & \cdot & \cdot & \cdot & u_{n_N}(x_N) \end{vmatrix} \quad (4.1.22)$$

Pauli ilkesinin gerektirdiği gibi bu dalga fonksiyonu anti-simetriktir. Başka bir deyişle 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 sıfır olur ve elektronlar arası etkileşmenin olmadığı veya ihmal edilebildiği durumda geçerli olur.

4.1.3. Perdelenmiş Alan Yaklaşımı

Sadece elektriksel etkileşmeleri dikkate aldığımız durumda Hamilton operatörü:

$$\hat{H}_e = -\sum_{\mu=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{\mu a}} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\mu > \nu}^N \frac{1}{r_{\mu \nu}} \quad (4.1.23)$$

N=elektronların sayısı

M=çekirdeklerin sayısı

Burada birinci terim kinetik enerji operatörü ikinci terim, elektronların çekirdek veya çekirdeklerle coulomb etkileşimi, üçüncü terim ise elektronların birbirleriyle olan etkileşmesini göstermektedir. Elektronlar arası etkileşme enerjisi, çekirdek ile elektronlar arasındaki etkileşme enerjisine yakındır. Bu durumda pertürbasyon yöntemini uygulamak zordur. Bu yöntemi uygulamak için perdelenmiş alan yaklaşımından faydalanılır.

Hartree-Fock perdelenmiş alan yöntemine göre N elektrona sahip bir sistemde, tek bir elektron, çekirdeğin veya çekirdeklerin elektrik alanının ve diğer N-1 sayıda elektronların oluşturduğu ortalama elektrik alanının etkisi altındadır. Hartree'nin önerdiği perdelenmiş alan yaklaşımından faydalanılarak (N-1) sayıda elektronun oluşturduğu ortalama elektrik alan bulunur.

Varyasyon ilkesinden faydalanılarak toplam enerjinin minimum olması koşuluyla potansiyel ifadesi bulunur. Hartree (1929), Pauli ilkesini dikkate almadan ortalama potansiyeli içeren tek elektronlu Schrödinger denklemini bulmuştur. Fock(1930), Pauli ilkesini dikkate alarak Hartree'nin önerdiği teoride yeni

denklemler bulmuştur. (HF) denklemler sisteminin çözümüyle çok elektronlu problem tek elektronlu probleme indirgenmiş olur.

Perdelenmiş alan yaklaşımını incelemek için kullanılan ilk limit durumundan biri olan, incelenecek μ numaralı elektronun diğer elektronlara göre atom çekirdeğinden çok uzakta olduğu durumu dikkate alırsak, bu elektronun diğer elektronlar tarafından perdelenmediği durumdaki potansiyel enerji ifadesi,

$$V(r_\mu) = \frac{-Z'e^2}{r_\mu} \quad Z' = Z - (N - 1) \quad (4.1.24)$$

Buradaki Z' , elektronların perdelemesi altında atom çekirdeğinin azalmış olan yüküdür.

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

$$V(r_\mu) = -\frac{Z'(r_\mu)e^2}{r_\mu} \quad Z'(r_\mu) = (Z - r_\mu C) \quad (4.1.25)$$

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

Pertürbasyon teorisini uygulamak için Hamilton operatörü şu şekilde yazılır;

$$\hat{H} = -\sum_{\mu=1}^N \left(\frac{1}{2} \nabla_\mu^2 + V(\vec{r}_\mu) \right) + \sum_{\mu=1}^N \left(-V(\vec{r}_\mu) - \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{\mu a}} \right) + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\mu > \nu}^N \frac{1}{r_{\mu \nu}} \quad (4.1.26)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W} \quad (4.1.27)$$

\hat{H}_0 bağımsız elektronlar için Hamilton operatörünü, \hat{W} ise kalan etkileşmeleri göstermektedir. Kalan etkileşmeleri dikkate almadığımız $\hat{W} = 0$ durumunda bağımsız elektronlar modelini elde etmiş oluruz.

Bu modelde elektronların her biri diğer etkileşmeleri dikkate almadan atom çekirdeği ile etkileşir. Bağımsız elektronlar durumunda Schrödinger denklemi;

$$\hat{H}_0 \Psi_0(X_1 X_2 \dots X_N) = \sum_{\mu=1}^N \left(\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 + V(\vec{r}_{\mu}) \right) \Psi_0(X_1 X_2 \dots X_N) = E_0 \Psi_0(X_1 X_2 \dots X_N) \quad (4.1.28)$$

$V(r_{\mu})$, atomlar için merkezci alan potansiyelidir. Moleküller için bu potansiyel \vec{r}_{μ} konum vektörüne bağlı $V(\vec{r}_{\mu})$ potansiyelidir. Lineer moleküller için potansiyel, eksensel simetriye sahiptir. Lineer olmayan molekül durumunda ise molekülün geometrik simetrisi $V(\vec{r}_{\mu})$ 'nin simetrisi ile aynıdır. İncelenen sistemlere göre potansiyel hakkında, sistemin geometrik özelliklerden faydalanılarak, bilgi edinilebilir. Bu durumda \hat{H}_0 operatörü de sistemin simetrisinin özelliklerini taşır. Schrödinger denkleminde $r_{\mu\nu}$ gibi bağımlı değişkenleri içeren terim olmadığına göre, denklem değişkenlerine ayırma yöntemi ile çözülebilir;

$$\Psi_0(X_1 X_2 \dots X_N) = U(X_1) U(X_2) U(X_3) \dots U(X_N) \quad (4.1.29)$$

(4.1.29) denklemini Schrödinger denklemine böldüğümüzde;

$$\sum_{\mu=1}^N \left(\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 + V(\vec{r}_{\mu}) \right) U(X_{\mu}) = \varepsilon_{\mu} U(X_{\mu}) \quad (4.1.30)$$

$$E_0 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots + \varepsilon_N = \sum_{\mu=1}^N \varepsilon_{\mu} \quad (4.1.31)$$

$\mu = 1,2,3\dots N$ kadar değer alır. (4.1.30) denklemini genel olarak;

$$\sum_{\mu=1}^N \left(\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) U(X) = \varepsilon U(X) \quad (4.1.32)$$

şeklinde yazabiliriz. Böylece perdelenmiş alan yaklaşımında N elektronlu problem tek elektronlu probleme indirilmiş olur.

4.2 ÇOK ELEKTRONLU ATOM VE MOLEKÜL SİSTEMLERİ İÇİN HARTREE-FOCK-ROOTHAN (HFR) YÖNTEMİ

4.2.1 Hartree-Fock (HF) ve Hartree-Fock-Roothan (HFR) Denklemleri

Moleküler Orbital (MO) yaklaşımıyla eşdeğer olan Hartree-Fock (HF) yaklaşımı kimyanın temelini oluşturur. Atom ve moleküllerin elektronik yapısının, kuantum mekanişel incelenmesi için yapılan hesaplamalar, HF denklemlerinin çözümlüyle yapılır. HF yaklaşımında, toplam enerji ifadesinden moleküler orbitalleri bulmak için varyasyon ilkesinden faydalanılır. Bu durumda, tek elektronlu etkileşimleri içeren operatör;

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{a_i}} \quad (4.2.1)$$

İki elektronlu etkileşimleri içeren operatör;

$$\hat{G} = \frac{1}{r_{21}} \quad (4.2.2)$$

şeklinededir. Kapalı kabuklu atom ve moleküller için toplam enerji ifadesi;

$$E = 2 \sum_i^N h_i + \sum_{ik}^n (2J_{kk}^{ii} - K_{kk}^{ii}) \quad (4.2.3)$$

Burada, tek elektronlu h_i integrali,

$$h_i = \int u_i^*(x_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_a \frac{Z_a}{r_{a_1}} \right) u_i(x_1) dV_1 \quad (4.2.4)$$

J_{kk}^{ii} coulomb ve K_{kk}^{ii} exchange (değiş-tokuş) interalleri sırasıyla;

$$J_{kk}^{ii} = \iint u_i^*(x_1) u_k^*(x_2) f(x_{21}) u_i(x_1) u_k(x_2) dV_1 dV_2 \quad (4.2.5)$$

$$\rho_i(x_1) = u_i(x_1) u_i^*(x_1) \text{ ve } \rho_k(x_2) = u_k(x_2) u_k^*(x_2) \quad (4.2.6)$$

$$J_{kk}^{ii} = \iint \rho_i^*(x_1) f(x_{21}) \rho_k(x_2) dV_1 dV_2 \quad (4.2.7)$$

$$K_{kk}^{ii} = \iint u_i^*(x_1) u_k^*(x_2) f(x_{21}) u_k(x_1) u_i(x_2) dV_1 dV_2 \quad (4.2.8)$$

$$\rho_{ik}(x_1) = u_i(x_1) u_k^*(x_1) \text{ ve } \rho_{ik}(x_2) = u_i(x_2) u_k^*(x_2) \quad (4.2.9)$$

$$K_{kk}^{ii} = \iint \rho_{ik}^*(x_1) f(x_{21}) \rho_{ik}(x_2) dV_1 dV_2 \quad (4.2.10)$$

şeklindedir. Coulomb ve exchange operatörleri sırasıyla;

$$J_{kk}^{ii} = \int u_i^*(x_1) \hat{J}_{kk}(x_1) u_i(x_1) dV_1 = \int u_k^*(x_2) \hat{J}_{ii}(x_2) u_k(x_2) dV_2 \quad (4.2.11)$$

$$\hat{J}_{kk}(x_1) = \int u_k^*(x_2) f(x_{12}) u_k(x_2) dV_2 \quad (4.2.12)$$

$$\hat{J}_{ii}(x_2) = \int u_i^*(x_1) f(x_{12}) u_i(x_1) dV_1 \quad (4.2.13)$$

$$K_{kk}^{ii} = \int u_i^*(x_1) \hat{K}_{kk}(x_1) u_i(x_1) dV_1 = \int u_k^*(x_2) \hat{K}_{ii}(x_2) u_k(x_2) dV_2 \quad (4.2.14)$$

$$\hat{K}_{kk}(x_1) = \int u_k^*(x_2) f(x_{12}) u_k(x_1) dV_2 \quad (4.2.15)$$

$$\hat{K}_{ii}(x_2) = \int u_i^*(x_1) f(x_{12}) u_i(x_2) dV_1 \quad (4.2.16)$$

ile verilir. Toplam enerji ifadesine Lagrange'ın belirsiz çarpanlar yönteminin uygulanması sonucu HF denklemleri bulunur,

$$\hat{F}_i u_i = \varepsilon_i u_i \quad (4.2.17)$$

Burada ε_i , i. orbitalin enerjisidir. Fock operatörü \hat{F}_i , tek ve iki elektronlu operatörlerden oluşur,

$$\hat{F} = \hat{h} + \hat{G} \quad (4.2.18)$$

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_k (2\hat{J}_{kk} - \hat{K}_{kk}) \quad (4.2.19)$$

$$\hat{G} = \sum_k (2\hat{J}_{kk} - \hat{K}_{kk}) \quad (4.2.20)$$

HF denklemlerinin analitik olarak çözmek mümkün değildir. Çözümü ancak sayısal olabilir. Ancak moleküller için sayısal çözüm yapmak olanaksızdır. Roothan (1951), moleküler orbitallerin, atom orbitallerinin lineer kombinasyonu şeklinde yazılmasıyla bu diferansiyel denklemin analitik denkleme dönüştürülebileceğini ve bilinen matris yöntemleriyle çözülebileceğini sunmuştur. Bu durumda;

$$u_i = \sum_{q=1}^m \chi_q c_{qi} \quad (4.2.21)$$

Burada c_{qi} lineer kombinasyon katsayılarıdır. Bu katsayılar aracılığıyla kapalı sistemin determinant dalga fonksiyonu hesaplanabilir. (4.2.21) denklemini (4.2.17) denkleminde yerine yazıp ;

$$\hat{F}_i \sum_q \chi_q c_{qi} = \varepsilon_i \sum_q \chi_q c_{qi} \quad (4.2.22)$$

varyasyon ilkesi katsayılara uygulandığında;

$$\sum_{q=1}^m (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) c_{qi} = 0 \quad (4.2.23)$$

Kapalı kabuklu sistemler için Hartree-Fock-Roothan (HFR) denklemleri elde edilir. Burada;

$$F_{pq} = \int \chi_p^* (\hat{h} + \sum_{j=1}^n (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)) \chi_q dV \quad (4.2.24)$$

ile verilen F_{pq} , \hat{h} tek elektronlu etkileşme operatörü ve \hat{J}_j, \hat{K}_j elektronlar arası etkileşme operatörlerini içeren Fock matrisidir.

Örtme matrisi olan S_{pq} ;

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q dV \quad (4.2.25)$$

şeklinde yazılır.

4.2.2 Baz Setleri

Atom ve molekül sistemlerinin kuantum mekaniksel hesaplamalarında kullanılmak üzere uygulanan ilk adım atom orbitallerinin seçilmesidir. Bu seçimin yapılmasında, seçilecek atom orbitallerinin sistemin yapısını ne kadar iyi temsil ettiği büyük rol oynamaktadır. Elektronik yapının incelenmesi amacıyla yapılan bilgisayar programlarının verimliliği ve yapılan hesaplamaların sistemin fiziksel özelliklerini temsil edebilme becerisi, seçilen bu orbitallere bağlı olarak değişmektedir.

Literatürde, kuantum mekaniksel hesaplamalarda kullanılan çok çeşitli sayıda atom orbitalleri bulunmaktadır. Gaussian tipi (GTO) ve Slater tipi orbitaller (GTO) bunlardan en yaygın olarak kullanılanlarıdır. GTO tipi orbitaller, elektronun, çekirdeğin çok yakın ve çok uzağındaki durumlarını iyi temsil edemedikleri için, sistemin fiziksel özelliklerinin etkili biçimde tanımlanmasında yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle STO tipi orbitaller, sistemin fiziksel özelliklerinin etkili bir biçimde tanımlanması açısından GTO tipi orbitallere göre daha avantajlıdır. Ancak STO tipi orbitallerin kullanılması, beraberinde, moleküller için HFR denklemlerinin çözümünde ortaya çıkan, çok merkezli moleküler integrallerin hesaplanmasındaki zorlukları getirmektedir. Bu zorlukların giderilmesi için Guseinov'un (2002) önerdiği $\Psi^\alpha - ETO$ tam ortonormal fonksiyonlar sisteminden faydalanılır.

4.2.2.1 Slater Tipi Orbitaller (STO)

STO tipi orbitallerin kullanılmasıyla, matematiksel hesaplamalarda ortaya çıkan büyük uzaklıklardaki üssel bozulma ortadan kalkar ve sistemin fiziksel özellikleri daha etkili bir şekilde ifade edilir. STO tipi orbitaller radyal ve küresel iki fonksiyonun çarpımı şeklinde ifade edilir,

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = R_n(\zeta, r) S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (4.2.26)$$

Burada ζ orbitalin perdeleme katsayısıdır. Optimizasyon yöntemi ile toplam enerjinin en düşük değerine karşılık gelen ζ bulunur.

$$R_n(\zeta, r) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (4.2.27)$$

$$S_{lm}(\theta, \varphi) = P_{l|m|}(\cos \theta) \Phi_m(\varphi) \quad (4.2.28)$$

Burada $P_{l|m|}$ normalleşmiş Legendre fonksiyonudur. Kompleks küresel harmonikler için Φ_m :

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (4.2.29)$$

Reel küresel harmonikler için,

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi(1+\delta_{m0})}} \begin{cases} \cos |m|\theta & m \geq 0 \text{ ise} \\ \sin |m|\theta & m < 0 \text{ ise} \end{cases} \quad (4.2.30)$$

4.2.2.2 Ψ^α – Tam Ortonormal Fonksiyonlar Sistemi

STO tipi orbitallerin kullanılmasıyla, HFR denklemlerinin çözümünden bulunan çok merkezli moleküler integrallerin hesaplanmasında çıkan zorluklar Guseinov' un (2002) önerdiği Ψ^α – ETO tam ortonormal fonksiyonlar sistemi ile giderilmektedir. Laguerre polinomlarından, exponensiyal fonksiyonlardan ve küresel harmoniklerden oluşan Ψ^α – ETO tam ortonormal fonksiyonlar sistemi STO tipi orbitallerin lineer kombinasyonu şeklinde ifade edilebilir. Bu durumda Ψ^α – ETO tam ortonormal fonksiyonlar sistemi;

$$\Psi_{nlm}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}) = R_{nl}^{\alpha}(\zeta, r) S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (4.2.31)$$

$$R_{nl}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}) = (-1)^{\alpha} \left[\frac{(2\zeta)^3 (n-l-1)!}{(2n)^{\alpha} [(n+l+1)!]^3} \right]^{\frac{1}{2}} (2\zeta r)^l e^{-\zeta r} L_{n+l+1-\alpha}^{2l+2-\alpha}(2\zeta r) \quad (4.2.32)$$

Burada $(1 \leq n < \infty)$, $(0 \leq l \leq n-1)$, $(-l \leq m \leq l)$, $\alpha = 1, 0, -1, -2, -3, \dots$ ve L_q^p genelleşmiş Laguerre polinomudur.

$$L_p^q(x) = \sum_{i=0}^{q-p} (-1)^{p+i} \frac{(q!)^2}{i!(p+i)!(q-p-i)!} x^i \quad (4.2.33)$$

$\Psi^{\alpha} - ETO$ 'nun STO bazındaki ifadesi;

$$\Psi_{nlm}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}) = \sum_{n'=l+1}^n \omega_{nn'}^{\alpha l} \chi_{n'lm}(\zeta, \vec{r}) \quad (4.2.34)$$

STO'nun $\Psi^{\alpha} - ETO$ bazındaki ifadesi;

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = \sum_{n'=l+1}^n \bar{\omega}_{nn'}^{\alpha l} \Psi_{n'lm}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}) \quad (4.2.35)$$

$\omega_{nn'}^{\alpha l}$, $\bar{\omega}_{nn'}^{\alpha l}$ katsayıları;

$$\omega_{nn'}^{\alpha l} = (-1)^{n'-l-1} \left[\frac{(n'+l+1)! F_{n'+l+1-\alpha}(n+l+1-\alpha) F_{n'-l-1}(n-l-1) F_{n'-l-1}(2n')}{(2n)^{\alpha} (n'+l+1-\alpha)!} \right]^{1/2} \quad (4.2.36)$$

$$\bar{\omega}_{nn'}^{\alpha l} = (-1)^{n'-l-1} \left[\frac{(2n')^\alpha (n+l+1-\alpha)! F_{n'+l+1-\alpha}(n+l+1-\alpha) F_{n'-l-1}(n-l-1)}{(n+l+1)! F_{n-l-1}(2n)} \right]^{1/2} \quad (4.2.37)$$

şeklindedir. Burada $F_s(n)$ binomiyal katsayılarıdır,

$$F_s(n) = \begin{cases} n!/(s!(n-s)! & 0 \leq s \leq n \\ 0 & s < 0, s > n \end{cases} \quad (4.2.38)$$

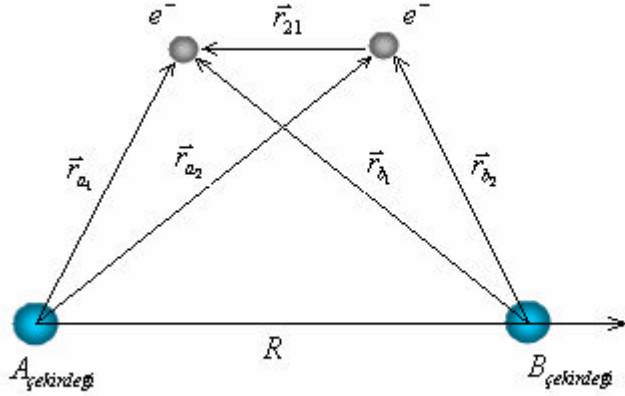
4.3 MOLEKÜLER ORBİTAL (MO) YÖNTEMİ VE HİDROJEN MOLEKÜLÜNÜN ELEKTRONİK YAPISININ İNCELENMESİ

4.3.1 Moleküler Orbital (MO) Yöntemi ve Hidrojen Molekülünün HFR Yöntemiyle İncelenmesi

Bilindiği gibi, Hidrojen molekülü çok elektronlu moleküllerin kuantum mekaniğinin incelenmesi amacıyla kullanılan ideal bir moleküldür. Bu güne kadar, Hidrojen molekülünün incelenmesinde, oldukça kesin sonuçlar veren ve deneylerle uyum sağlayan birçok yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemlerden biri olan Valans Bağları yönteminde (Heitler-London 1927) başlangıç noktası paylaşılan elektron çiftidir. Bu teori kimyada yaygın bir şekilde kullanılan σ ve π bağı kavramlarını, geçiş hali ve hibritleşme terimlerini ortaya atar.

Bir diğer yöntem olan Moleküler Orbital (MO) yöntemi, HF yaklaşımının moleküllere uygulanmasıdır. MO yönteminde atom orbitali kavramı, bir moleküldeki tüm atomlara yayılan bir dalga biçimi olan molekül orbitali kavramına genişletilir. İşte bu noktada, moleküler orbitallerinin, atom orbitallerinin lineer kombinasyonu şeklinde ifade edilmesi MO yönteminin temelini oluşturur.

Hidrojen molekülü için, MO yöntemiyle beraber HF ve HFR denklemlerinin çözümüne ve elde edilen matris elemanlarını incelediğimizde;



Şekil 4.3.1 Hidrojen molekülü için koordinat sistemi

Sistemin toplam Hamilton operatörü;

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a_1}} - \frac{1}{r_{a_2}} - \frac{1}{r_{b_1}} - \frac{1}{r_{b_2}} + \frac{1}{r_{21}} + \frac{1}{R} \quad (4.3.1)$$

şeklindedir. Burada r_{a_1} ve r_{a_2} sırasıyla, birinci ve ikinci elektronun a çekirdeğine olan uzaklıkları, r_{b_1} ve r_{b_2} , birinci ve ikinci elektronun b çekirdeğine olan uzaklıkları, r_{21} , elektronlar arası uzaklık, R ise çekirdekler arası uzaklıktır.

Born-Oppenheimer yaklaşımından faydalanılarak çekirdeklerin durgun kabul edilmesi ile, Fock operatörü, tek elektronlu etkileşmeler ve iki elektronlu etkileşmelerin ayrılmasıyla şu şekilde yazılabilir,

$$\hat{f} = \underbrace{\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a_1}} - \frac{1}{r_{b_1}} \right)}_{h(1)} + \underbrace{\left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a_2}} - \frac{1}{r_{b_2}} \right)}_{h(2)} + \frac{1}{r_{21}} \quad (4.3.2)$$

$$\hat{f} = h(1) + h(2) + \frac{1}{r_{21}} \quad (4.3.3)$$

Burada $h(1)$ ve $h(2)$ toplamı $\hat{H}_{\text{öz}}$ olarak ifade edilen tek elektronlu etkileşimleri içeren operatördür.

Hidrojen molekülünün toplam determinant dalga fonksiyonu;

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_1(x_1) & u_2(x_1) \\ u_1(x_2) & u_2(x_2) \end{vmatrix} \quad (4.3.4)$$

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_1(x_1)u_2(x_2) - u_2(x_1)u_1(x_2)) \quad (4.3.5)$$

HF denkleminin çözümü için öncelikle tek elektronlu etkileşmeleri içeren operatör dikkate alındığında;

$$\begin{aligned} \int \Psi^* h(1) \Psi dx_1 dx_2 &= \int \left((2^{-1/2}) (u_1(x_1)u_2(x_2) - u_2(x_1)u_1(x_2)) \right)^* h(1) \\ &\times \left((2^{-1/2}) (u_1(x_1)u_2(x_2) - u_2(x_1)u_1(x_2)) \right) dx_1 dx_2 \end{aligned} \quad (4.3.6)$$

$$= \frac{1}{2} \int u_1^*(x_1) h(1) u_1(x_1) dx_1 + \frac{1}{2} \int u_2^*(x_1) h(1) u_2(x_1) dx_1 \quad (4.3.7)$$

Aynı işlem $h(2)$ için yapıldığında aynı sonuç elde edilir ve böylece;

$$\int \Psi^* \hat{H}_{\hat{oz}} \Psi dx_1 = \int u_1^*(x_1) h(1) u_1(x_1) dx_1 + \int u_2^*(x_1) h(1) u_2(x_1) dx_1 \quad (4.3.8)$$

şeklinde , daha genel bir ifade ile ;

$$\int \Psi^* \hat{H}_{\hat{oz}} \Psi dx_1 = \int u_i^*(x_1) \hat{H}_{\hat{oz}} u_j(x_1) dx_1 \quad (4.3.9)$$

olarak ifade edilir. İki elektronlu etkileşmeleri içeren kısım dikkate alındığında;

$$\begin{aligned} \int \Psi^* (r_{21}^{-1/2}) \Psi dx_1 dx_2 &= \int \left((2^{-1/2}) (u_1(x_1) u_2(x_2) - u_2(x_1) u_1(x_2)) \right)^* (r_{21}^{-1/2}) \\ &\times \left((2^{-1/2}) (u_1(x_1) u_2(x_2) - u_2(x_1) u_1(x_2)) \right) dx_1 dx_2 \end{aligned} \quad (4.3.10)$$

$$\begin{aligned} &= \int u_1^*(x_1) u_2^*(x_2) (r_{21}^{-1/2}) u_1(x_1) u_2(x_2) dx_1 dx_2 \\ &- \int u_1^*(x_1) u_2^*(x_2) (r_{21}^{-1/2}) u_2(x_1) u_1(x_2) dx_1 dx_2 \end{aligned} \quad (4.3.11)$$

Burada ilk integral coulomb integrali, ikinci integral değiş tokuş integrali olarak adlandırılır. (4.3.10) ifadesi daha genel haliyle;

$$\int \Psi^* (r_{21}^{-1/2}) \Psi dx_1 dx_2 = \int u_i^*(x_1) u_j^*(x_2) (r_{21}^{-1/2}) u_k(x_1) u_l(x_2) dx_1 dx_2 \quad (4.3.12)$$

yazılır. Bu durumda hidrojen molekülü için HF denklemi;

$$\hat{f}u = \varepsilon_{HF}u \quad (4.3.13)$$

Daha öncede belirtildiği gibi HF denklemi ancak sayısal olarak çözülebilir. Ancak moleküller için sayısal çözüm yapmak olanaksızdır. Bu durumda Roothan (1956) tarafından önerilen, moleküler orbitallerinin atom orbitallerinin lineer kombinasyonu şeklinde yazılması yaklaşımıyla u moleküler orbitalleri atom orbitallerinin lineer kombinasyonu şeklinde yazılır;

$$u_i = \sum_{q=1}^2 c_{qi} \chi_q \quad i = 1, 2 \quad (4.3.14)$$

(4.3.13) denkleminde yerine yazdığımızda;

$$\hat{f} \left(\sum_{q=1}^2 c_{qi} \chi_q \right) = \varepsilon_i \left(\sum_{q=1}^2 c_{qi} \chi_q \right) \quad (4.3.15)$$

(4.3.15) denklemi, χ_p^* ile çarpılıp, elektronların koordinatlarına göre integral alındığında, diferansiyel denklem, matris denklemine dönüşmüş olur;

$$\sum_{q=1}^2 c_{qi} \int \chi_p^* \hat{f} \chi_q dV = \varepsilon_i \sum_{q=1}^2 c_{qi} \int \chi_p^* \chi_q dV \quad (4.3.16)$$

Burada Fock matrisi;

$$F_{pq} = \int \chi_p^* \hat{f} \chi_q dV \quad (4.3.17)$$

Örtme matrisi;

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q dV \quad (4.3.18)$$

şeklindedir.

Bu durumda HFR denklemi;

$$\sum_{q=1}^2 F_{pq} c_{qi} = \varepsilon_i \sum_{q=1}^2 S_{pq} c_{qi} \quad (4.3.19)$$

Daha genel bir ifadeyle;

$$Fc = Sc\varepsilon \quad (4.3.20)$$

Fock matrisini incelediğimizde;

$$F_{pq} = \int \chi_p^* \hat{f} \chi_q dV + \sum_{i,j=1}^2 c_{qi} c_{pi}^* \int \chi_p^* (2J_{ij} - K_{ij}) \chi_q dV \quad (4.3.21)$$

Burada, J ve K sırasıyla, coulomb ve değiş tokuş operatörleridir. Fock matrisinin tek elektronlu etkileşmeleri ve iki elektronlu etkileşmeleri içeren kısımlarını incelediğimizde, $H_{öz}$, tek elektronlu etkileşmeleri içeren matris,

$$H_{pq}^{öz} = \int \chi_p^* \hat{H}_{öz} \chi_q dV \quad (4.3.22)$$

şeklinde yazılır. $H_{\hat{O}_z}$ matrisine dahil olan matris elemanlarından kinetik enerji integrali;

$$T_{pq} = \int \chi_p^* \left(-\sum_{i=1}^2 \frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \chi_q dV \quad (4.3.23)$$

şeklinde, çekirdekle çekim integrali ise;

$$V_{pq} = \int \chi_p^* \hat{V} \chi_q dV \quad (4.3.24)$$

şeklinde yazılır. Burada çekirdekler ve elektronlar arasındaki etkileşimleri içeren \hat{V} operatörü;

$$\hat{V} = -\frac{1}{r_{a_1}} - \frac{1}{r_{b_1}} - \frac{1}{r_{a_2}} - \frac{1}{r_{b_2}} \quad (4.3.25)$$

şeklinindedir. Fock matrisinin iki elektronlu etkileşmeleri içeren elektron yoğunluğuna bağlı matris elemanı G_{pq} ;

$$G_{pq} = \sum_{i,j=1}^2 c_{qi} c_{pi}^* \int \chi_p^* (2J_{ij} - K_{ij}) \chi_q dV \quad (4.3.26)$$

Hidrojen molekülünün kuantum mekaniksel incelenmesinde için, yapılan HFR denklemlerin çözümünde karşımıza çıkan iki elektronlu, iki merkezli moleküler integraller daha genel olarak ;

$$\int \chi_p^* \chi_q (r_{21}^{-1}) \chi_r^* \chi_s dv_1 dv_2 \quad (4.3.27)$$

şeklinde ifade edilir. Hidrojen molekülü de dahil olmak üzere, moleküler hesaplamalarda karşımıza çıkan bu çek merkezli çok elektronlu integraller, hesaplamaların en zorlu kısmını oluşturmaktadırlar.

4.3.2 Matris Elemanlarının Bulunması (Çok Merkezli Moleküler İntegraller)

Bilindiği gibi molekül sistemlerinin elektronik yapısının tanımlanması amacıyla yapılan kuantum mekaniksel hesaplamalar, MO-LCAO yöntemiyle birlikte, HFR denklemlerinin çözülmesiyle yapılır. Bu yöntemde çok elektronlu dalga fonksiyonları, tek elektronlu dalga fonksiyonlarının (Slater determinantları) lineer kombinasyonu şeklinde ifade edilir ve bu tek elektronlu dalga fonksiyonlarında molekülün farklı atomlarının çekirdeklerinde merkezlenmiş baz fonksiyonlarının lineer kombinasyonları olarak yazılır. Ancak bu yöntemle ortaya çıkan çok merkezli integrallerin çözümü, son zamanlarda gelişen matematiksel teknikler, bilgisayar teknolojisindeki yazılım ve donanım yeniliklerine rağmen, hala tatmin edici boyutlara erişememiştir. Aşılması gereken bu sayısal problem, büyük ölçüde hesaplamalarda kullanılan baz setlerinin seçimine bağlıdır. Bu çalışmada kullanılan Ψ^α -ETO baz fonksiyonları (Guseinov 2002) ile yapılan çok merkezli moleküler integral hesaplamalarında, yardımcı fonksiyonların (Guseinov 2000) kullanılmasıyla bilinen zorluklar aşılmaktadır.

4.3.2.1 Yardımcı $G_{-nn'}^q(p_a, p, pt)$ ve $Q_{nn'}^q(p, pt)$ Fonksiyonları

Çok merkezli moleküler integrallerin çözümünde kullanılan en önemli metodlardan biri yardımcı fonksiyonlardan faydalanmaktır. Guseinov'un (2000) önerdiği $G_{-nn'}^q$ ve $Q_{nn'}^q$ fonksiyonları ile tüm çok merkezli moleküler integraller iki ve üç değişkenli yardımcı fonksiyonlar cinsinden ifade edilir. Buna göre;

$$G_{-ns}^q(p_a, p, pt) = \int_{-1}^{\infty} \int_{-1}^1 \frac{(\mu\nu)^q (\mu - \nu)^s}{(\mu + \nu)^n} \times (1 - e^{-p_a(\mu+\nu)} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{[p_a(\mu+\nu)]^k}{k!}) \times e^{-p\mu - pt\nu} d\mu d\nu \quad (4.3.28)$$

Burada $p_a > 0$, $p > 0$ ve $-p \leq pt \leq p$ dir. p_a ve pt nin küçük değerleri için G_{-ns}^q fonksiyonu matematiksel olarak yetersiz kaldığından, seri açılım ifadesinden faydalanılarak G_{-ns}^q için seri açılım ifadesi aşağıdaki şekilde bulunur;

$$e^{-x} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-x)^k}{k!} \quad (4.3.29)$$

(4.3.29) ifadesini (4.3.28) de yerine koyduğumuzda G_{-ns}^q için seri açılım ifadesi;

$$G_{-nn'}^q(p_a, p, pt) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k p_a^{n+k}}{(n-1)! k! (n+k)} Q_{kn'}^q(p, pt) \quad (4.3.30)$$

(4.3.30) ifadesinden de görüldüğü gibi $G_{-nn'}^q$, $Q_{nn'}^q$ fonksiyonu ile ifade edilir;

$$Q_{ns}^q(p, pt) = \int_{-1}^{\infty} \int_{-1}^1 (\mu\nu)^q (\mu + \nu)^n (\mu - \nu)^s e^{-p\mu - pt\nu} d\mu d\nu \quad (4.3.31)$$

Q_{ns}^q için seri açılım ifadesi;

$$Q_{nn'}^q(p, pt) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-pt)^k}{k!} \sum_{s=0}^{n+n'} \frac{1 + (-1)^{q+k+s}}{q+k+s+1} \times F_S(n, n') A_{n+n'+q-s}(p) \quad (4.3.31)$$

p_a ve pt 'nin büyük değerleri içinse yardımcı fonksiyonların tekrarlama bağıntılarından faydalanılarak hesaplamalar yapılır. Buna göre;

$$2(n-1)G_{-ns}^q = -(p+pt)G_{-n+1s}^q + qG_{-n+2s}^{q-1} - q \frac{P_a^{n-2}}{(n-2)!} Q_{0s}^{q-1}(p_{ab}, P_{ab} t_{ab})$$

$$+ M_{-n+1s}^q - L_{-n+1s}^q + (-1)^q E_{-n+1s}^q \quad (4.3.32)$$

$$(p-pt)G_{-ns}^q = 2sG_{-ns-1}^q - qG_{-ns+1}^{q-1} + M_{-ns}^q + L_{-ns}^q - (-1)^q E_{-ns}^q \quad (4.3.33)$$

$$G_{-1s}^q(p_a, p, pt) = \sum_{\sigma=0}^{s+q} \eta_{s\sigma}^q \{ (A_{s+2q-\sigma}(p-pt) \times [h_{\sigma}(2pt) - h_{\sigma}(2p_a + 2pt)] - (-1)^{\sigma} (f_{\sigma}(2p) - f_{\sigma}(2p_a + 2p)) - (-1)^s A_{s+2q-\sigma}(-p+pt) \times [A_{\sigma-1}(2p) - A_{\sigma-1}(2p_a + 2p)] \}$$

$$(4.3.34)$$

Burada M_{-ns}^q, L_{-ns}^q ve E_{-ns}^q tekrarlama bağıntıları;

$$(n-1)M_{-ns}^q = -ptM_{-n+1s-1}^q + qM_{-n+1s}^{q-1} + \frac{P_a^{n-1}}{(n-1)!} ((-1)^q 2^s e^{-p+pt} - \delta_{s0}(n-1)h_{n-1}(2p_a)e^{-p-pt}) \quad (4.3.35)$$

$$(n-1)L_{-ns}^q = -pL_{-n+1s}^q + sL_{-n+1s-1}^q + qL_{-n+1s}^{q-1} + \delta_{s0} \frac{P_a^{n-1}}{(n-2)!} \times h_{n-1}(2p_a)e^{-p-pt} \quad (4.3.36)$$

$$(n-1)E_{-ns}^q = -pE_{-n+1s}^q + sE_{-n+1s-1}^q + qE_{-n+1s}^{q-1} + 2^s \frac{P_a^{n-1}}{(n-1)!} e^{-p+pt} \quad (4.3.37)$$

şeklinde verilir.

M_{-1s}^q, L_{-1s}^q ve E_{-1s}^q bağıntıları;

$$M_{-1s}^q(p_a, p, pt) = e^{-p+pt} \times \sum_{\sigma=0}^{s+q} \eta_{s\sigma}^q (h_{\sigma}(2pt) - h_{\sigma}(2pa + 2pt)) \quad (4.3.38)$$

$$L_{-1s}^q(p_a, p, pt) = (-1)^S \times \sum_{\sigma=0}^{s+q} \eta_{s\sigma}^q (A_{\sigma-1}(2p) - A_{\sigma-1}(2pa + 2p)) \quad (4.3.39)$$

$$E_{-1s}^q(p_a, p, pt) = (-1)^q e^{-p+pt} \times \sum_{\sigma=0}^{s+q} (-1)^{\sigma} \eta_{s\sigma}^q (f_{\sigma}(2p) - f_{\sigma}(2pa + 2p)) \quad (4.3.40)$$

şeklindedir. Burada;

$$\eta_{s\sigma}^q = (-1)^{\sigma} \sum_{k=0}^q 2^k F_k(q) F_{\sigma-k}(s) \quad (4.3.41)$$

$$h_{\sigma}(x) = \begin{cases} -A_{\sigma-1}(x) + f_{\sigma}(x) & x \neq 0, \sigma \neq 0, \\ Ei(-x) - \ln|x|, & x \neq 0, \sigma = 0, \\ \frac{1}{\sigma}, & x = 0, \sigma \neq 0, \\ C, & x = 0, \sigma = 0. \end{cases} \quad (4.3.42)$$

Burada C Euler ve $Ei(-x)$ üssel integraldir.

$$f_{\sigma}(x) = \begin{cases} \frac{(\sigma-1)!}{x^{\sigma}}, & x \neq 0, \sigma \neq 0, \\ -\ln|x|, & x \neq 0, \sigma = 0. \end{cases} \quad (4.3.43)$$

Yardımcı fonksiyonların çeşitli p_a , p , pt değerlerinde hesaplanması amacıyla yapılan bilgisayar programında p_a ve pt nin küçük değerleri için ortaya çıkan yetersizlikler seri açılım ifadelerinden faydalanılarak aşılmıştır. (4.3.30) denkleminde $p_a < 1.2$ değerleri için tatmin edici sonuçlara ulaşılmıştır. Bununla beraber p_a ve pt nin büyük değerlerinde yapılan hesaplamalarda seri açılım ifadeleriyle birlikte tekrarlı bağıntıları kullanılmış, (4.3.32) ifadesinin $q > 0$ değerleri için programlanmasında ortaya çıkan matematiksel yetersizliklerde (4.3.33) ifadesinin de programa dahil edilmesiyle aşılmıştır.

4.3.2.2 Tek Merkezli Moleküler İntegraller

4.3.2.2.1 Örtme İntegrali

$$S_{nl\lambda, n'l'\lambda}(\zeta, \zeta') = \int \chi_{nlm}^*(\zeta, \vec{r}) \chi_{n'l'm}(\zeta', \vec{r}) dV \quad (4.3.44)$$

$$S_{nl\lambda, n'l'\lambda}(\zeta, \zeta') = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \frac{(n+n')!}{\sqrt{(2n)!(2n')!}} (1+t)^{n+1/2} (1-t)^{n'+1/2} \quad (4.3.45)$$

burada $t = (\zeta - \zeta') / (\zeta + \zeta')$.

4.3.2.2.2 Çekirdeğe Etkileşim İntegrali

$$J_{pp'}^{a,a}(\zeta, \zeta'; R) = \int \chi_p^*(\zeta, \vec{r}_a) \left(\frac{1}{r_a}\right) \chi_{p'}(\zeta', \vec{r}_a) dV \quad (4.3.46)$$

$$J_{pp'}^{b,b}(\zeta, \zeta'; R) = \int \chi_p^*(\zeta, \vec{r}_b) \left(\frac{1}{r_b}\right) \chi_{p'}(\zeta', \vec{r}_b) dV \quad (4.3.47)$$

(4.3.46) ve (4.3.47) formundaki integraller dalga fonksiyonunun radyal kısmından faydalanılarak örtme integraline indirgenir.

$$J_{pp'}^{a,a}(\zeta, \zeta'; R) = \frac{2\zeta'}{[2n'(2n'-1)]^{1/2}} S_{nl\lambda, n'-l'\lambda}(\zeta, \zeta') \quad (4.3.47)$$

4.3.2.2.3 Kinetik Enerji İntegrali

$$\begin{aligned} & \int \chi_p^*(\zeta, \vec{r}_a) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \chi_{p'}(\zeta', \vec{r}_a) dV \\ &= -\frac{1}{2} \zeta^2 \left[S_{nl\lambda, n'l'\lambda}(\zeta, \zeta') - 2 \left(\frac{2n'}{2n'-1}\right)^{1/2} S_{nl\lambda, n'-l'\lambda}(\zeta, \zeta') \right. \\ & \quad \left. + \frac{(4n'+l')(n'-l'-1)}{[2n'(2n'-1)(2n'-2)(2n'-3)]^{1/2}} S_{nl\lambda, n'-2l'\lambda}(\zeta, \zeta') \right] \end{aligned} \quad (4.3.48)$$

4.3.2.2.4 Coulomb İntegrali

$$J_{p_1 p_1', p_2 p_2'}^{aa,aa}(\zeta_1, \zeta_1', \zeta_2, \zeta_2') = \int \int \chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_{a1}) \chi_{p_1'}(\zeta_1', \vec{r}_{a1}) \frac{1}{r_{21}} \chi_{p_2}(\zeta_2, \vec{r}_{a2}) \chi_{p_2'}^*(\zeta_2', \vec{r}_{a2}) dv_1 dv_2 \quad (4.3.49)$$

$$U_{p_1 p_1'}^{aa}(\zeta_1, \zeta_1', \vec{r}_{a2}) = \int \chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_{a1}) \chi_{p_1'}(\zeta_1', \vec{r}_{a1}) \frac{1}{r_{21}} dv_1 \quad (4.3.50)$$

$U_{p_1 p_1'}^{aa}$ ifadesi birinci elektronun ikinci elektronun bulunduğu noktada oluşturduğu potansiyeldir. Küresel ve eleptik koordinatlar yardımıyla hesaplanabilen (4.3.50) integrali için, $\frac{1}{r_{21}}$ coulomb potansiyelinin küresel koordinatlarda Laplace açılımından, eliptik koordinatlarda ise Neumann açılımından faydalanılır;

$$\frac{1}{r_{21}} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} \frac{4\pi}{2\nu+1} \frac{r_{\prec}^{\nu}}{r_{\succ}^{\nu+1}} S_{\nu\sigma}(\theta, \varphi) S_{\nu\sigma}^*(\theta_2, \varphi_2) \quad (4.3.51)$$

(4.3.50) integralinde dalga fonksiyonlarının küresel kısımlarının çarpımı Gaunt katsayısıyla tek küresel fonksiyon şeklinde ifade edilir.

$$S_{lm}^*(\theta, \varphi) S_{l'm'}(\theta, \varphi) = \sum_{LM} \left(\frac{2L+1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} C^{L|M|}(lm, l'm') A_{mm'}^M S_{LM}^*(\theta, \varphi) \quad (4.3.52)$$

$$C^{L|M|}(lm, l'm') = \begin{cases} C^L(lm, l'm') & M = m - m' \\ C^L(lm, l' - m') & M = m + m' \end{cases} \quad (4.3.53)$$

$$A_{mm'}^M = \frac{1}{\sqrt{2}} (2 - |\eta_{mm'}^{m-m'}|) \delta_{M, \varepsilon|m-m'|} + \frac{1}{\sqrt{2}} \eta_{mm'}^{m+m'} \delta_{M, \varepsilon|m+m'|} \quad (4.3.54)$$

Burada ε , m ve m' nün işaretleri çarpımıdır. $\varepsilon = \pm 1$ ve $\eta = 0, \pm 1$ dir.

$$U_{p_1 p_1'}^{aa}(\zeta_1, \zeta_1', \vec{r}_{a2}) = \sum_{LM} \left(\frac{4\pi}{2L+1}\right)^{\frac{1}{2}} C^{L|M|}(l_1 m_1, l_1' m_1') A_{m_1 m_1'}^M R^L(n_1, n_1' \vec{r}_2) S_{LM}^*(\theta_2, \varphi_2) \quad (4.3.55)$$

$$R^L(n_1, n_1' \vec{r}_2) = 2\bar{\zeta}_1(n_1 + n_1' + L) N_{n_1 m_1'}(1, t_1) \frac{1}{(2p)^{L+1}} \left[1 - e^{-2p} \sum_{s=0}^{n_1 + n_1' + L - 1} \gamma_s^L (n_1 + n_1' - 1) (2p)^s \right] \quad (4.3.56)$$

(4.3.55) denklemini (4.3.39) da yerine koyduğumuzda tek merkezli coulomb integrali;

$$J_{p_1 p_1', p_2 p_2'}^{aa, aa}(\zeta_1, \zeta_1', \zeta_2, \zeta_2') = \sum_{LM} C^{L|M|}(l_1 m_1, l_1' m_1') A_{m_1 m_1'}^M C^{L|M|}(l_2 m_2, l_2' m_2') A_{m_2 m_2'}^M R^L(n_1, n_1'; n_2, n_2')$$

(4.3.57)

$$R^L(n_1, n_1'; n_2, n_2') = 2 \bar{\zeta}_2 \left(\frac{\bar{\zeta}_2}{\bar{\zeta}_1} \right)^L N_{n_1 n_1'}(1, t_1) N_{n_2 n_2'}(1, t_2) (n_1 + n_1' + L)! (n_2 + n_2' - L - 1)!$$

$$\times \left\{ 1 - \sum_{s=0}^{n_1 + n_1' + L - 1} \gamma_s^L (n_1 + n_1' - 1) \frac{(n_2 + n_2' - L + s - 1)!}{(n_2 + n_2' - L - 1)!} \frac{\left(\frac{\bar{\zeta}_1}{\bar{\zeta}_2} \right)^s}{\left(1 + \frac{\bar{\zeta}_1}{\bar{\zeta}_2} \right)^{n_2 + n_2' - L + s}} \right\}$$

(4.3.58)

$\gamma_s^L(N)$ katsayısı;

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

(4.3.59)

4.3.2.3 İki Merkezli İntegraller

Atom ve moleküller için HFR denklemlerine dahil olan çok merkezli integraller en fazla dört merkezli olabilir. Hamilton operatörünün içerdiği tek elektronlu matris elemanları ise en fazla üç merkezli olabilir. İki merkezli integralleri hesaplamak için küresel ve eliptik koordinatlardan faydalanılır. Üç merkezli tek elektronlu ve üç ve dört merkezli iki elektronlu integralleri hesaplamak için küresel ve eliptik koordinatlar geçerli değildir. Bu nedenle integralde bulunan atom orbitallerinin taşınması söz konusudur. Taşıma için kullanılan yöntemlerden en

kullanışlı olanı tam ortonormal fonksiyonlardan faydalanılarak seri açılımı şeklinde taşıma formülünün bulunmasıdır. Hidrojen molekülünün yapılan hesaplamalarında ortaya çıkan çok merkezli integraller, iki merkezlidir ve Guseinov'un önerdiği yardımcı fonksiyonlar ve taşıma formülü yardımıyla hesaplamalar yapılır.

4.3.2.3.1 Örtme İntegrali

Doğrusal koordinat merkezinde iki merkezli örtme integralinin ifadesi;

$$S_{nl\lambda, n'l'\lambda}(\zeta, \zeta'; R) = \int \chi_{nlm}^*(\zeta, \vec{r}_a) \chi_{n'l'm'}(\zeta', \vec{r}_b) dV \quad (4.3.60)$$

Yardımcı fonksiyonların kullanılmasıyla örtme integrali;

$$S_{nl\lambda, n'l'\lambda}(\zeta, \zeta'; R) = N_{nm'}(p, pt) \sum_{\alpha=-\lambda}^l \sum_{\beta=\lambda}^{l'} \sum_{q=0}^{\alpha+\beta} g_{\alpha\beta}^q(l\lambda, l'\lambda) Q_{n-\alpha, n'-\beta}^q(p, pt) \quad (4.3.61)$$

$$Q_{NN'}^q(p, pt) = \sum_{m=0}^{N+N'} F_m(N, N') A_{N+N'+q-m}(p) B_{q+m}(pt) \quad (4.3.62)$$

Burada A_k ve B_k yardımcı fonksiyonları;

$$A_n(p) = \int_1^{\infty} \mu^n e^{-p\mu} d\mu = \frac{n! e^{-p}}{p^{n+1}} \sum_{s=0}^n \frac{p^s}{s!} \quad (4.3.63)$$

$$B_n(pt) = \begin{cases} [1 + (-1)^n]/(n+1) & t = 0 \text{ için} \\ (-1)^{n+1} A_n(-pt) - A_n(pt) & t \neq 0 \text{ için} \end{cases} \quad (4.3.64)$$

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

$$F_m(N, N') = \sum_{k=\frac{1}{2}((m-n)+|m-n|)}^{\min(m, N')} (-1)^k F_{m-k}(N) F_k(N') \quad (4.3.65)$$

$$N_{nn'}(p, pt) = \frac{[(p+pt)]^{n+1/2} [(p-pt)]^{n'+1/2}}{\sqrt{(2n)!(2n')!}} \quad (4.3.66)$$

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

$$g_{\alpha\beta}^q(l\lambda, l'\lambda) = g_{\alpha\beta}^0(l\lambda, l'\lambda) F_q(\alpha + \lambda, \beta - \lambda) \quad (4.3.67)$$

$$g_{\alpha\beta}^0(l\lambda, l'\lambda) = \left[\sum_{i=0}^{\lambda} (-1)^i F_i(\lambda) D_{\alpha+2\lambda-2i}^{l\lambda} \right] D_{\beta}^{l'\lambda} \quad (4.3.68)$$

$$D_{\beta}^{l\lambda} = \frac{(-1)^{(l-\beta)/2}}{2^l} \left[\frac{2l+1}{2} \frac{F_l(l+\lambda)}{F_{\lambda}(l)} \right]^{1/2} F_{(l-\beta)/2}(l) F_{\beta-\lambda}(l+\beta) \quad (4.3.69)$$

Burada $t = (\zeta - \zeta') / (\zeta + \zeta')$, $p = \frac{R}{2}(\zeta + \zeta')$ ve $R = R_{ab}$ dir. $F_m(N, N')$ ve $F_m(N)$ sırasıyla genelleştirilmiş binomiyal ve binomiyal katsayılardır.

4.3.2.3.2 Çekirdeğe Etkileşim İntegrali

$$J_{pp'}^{a,bb}(\zeta, \zeta'; R) = \int \chi_p^*(\zeta, \vec{r}_a) \left(\frac{1}{r_b} \right) \chi_{p'}(\zeta', \vec{r}_b) dV \quad (4.3.70)$$

$$J_{pp'}^{a,ab}(\zeta, \zeta'; R) = \int \chi_p^*(\zeta, \vec{r}_a) \left(\frac{1}{r_a} \right) \chi_{p'}(\zeta', \vec{r}_b) dV \quad (4.3.71)$$

$$J_{pp'}(\zeta, \zeta'; R) = \int \chi_p^*(\zeta, \vec{r}_a) \left(\frac{1}{r_b}\right) \chi_{p'}(\zeta', \vec{r}_a) dV \quad (4.3.72)$$

(4.3.70) ve (4.3.71) formundaki integraller tek merkezli çekirdeğe çekim integralinde olduğu gibi dalga fonksiyonunun radyal kısmından faydalanılarak örtme integraline indirgenir.

$$J_{pp'}^{a,ab}(\zeta, \zeta'; R) = \frac{2\zeta}{[2n(2n-1)]^{1/2}} S_{n-1l\lambda, n'l'\lambda}(\zeta, \zeta', R) \quad (4.3.73)$$

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

$$J_{pp'}(\zeta, \zeta'; R) = N_{nn'}(1, t) \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} C^L(lm, l'm) I_{NL}(\zeta, \zeta'; R) \quad (4.3.74)$$

$$I_{NL}(\zeta, \zeta'; R) = \frac{(\zeta + \zeta')(N+L+1)!}{(2p)^{L+1}} \left[1 - e^{-2p} \sum_{s=0}^{N+L} \gamma_s^L(N) (2p)^s \right] \quad (4.3.75)$$

4.3.2.3.3 Kinetik Enerji İntegrali

$$\int \chi_p^*(\zeta, \vec{r}_a) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \chi_{p'}(\zeta', \vec{r}_b) dV \quad (4.3.76)$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{1}{2} \zeta^2 \left[S_{nl\lambda, n'l'\lambda}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) - 2 \left(\frac{2n'}{2n'-1}\right)^{1/2} S_{nl\lambda, n'-1l'\lambda}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{(4n'+l')(n'-l'-1)}{[2n'(2n'-1)(2n'-2)(2n'-3)]^{1/2}} S_{nl\lambda, n'-2l'\lambda}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) \right] \quad (4.3.77) \end{aligned}$$

4.3.2.3.4 Coulomb İntegrali

Doğrusal koordinat sisteminde iki merkezli coulomb integralinin ifadesi;

$$J_{p_1 p_1', p_2 p_2'}^{aa, bb}(\zeta_1, \zeta_1', \zeta_2, \zeta_2') = \int \int \chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_{a1}) \chi_{p_1'}(\zeta_1', \vec{r}_{a1}) \frac{1}{r_{21}} \chi_{p_2}(\zeta_2, \vec{r}_{b2}) \chi_{p_2'}^*(\zeta_2', \vec{r}_{b2}) dv_1 dv_2 \quad (4.3.78)$$

$$U_{p_1 p_1'}^{aa}(\zeta_1, \zeta_1', \vec{r}_{a2}) = \int \chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_{a1}) \chi_{p_1'}(\zeta_1', \vec{r}_{a1}) \frac{1}{r_{21}} dv_1 \quad (4.3.79)$$

$$= \sum_{l_1 M_1} \left(\frac{4\pi}{2L_1 + 1} \right)^{\frac{1}{2}} C^{L_1 |M_1|} (l_1 m_1, l_1' m_1') A_{m_1 m_1'}^{M_1} R^{L_1}(n_1, n_1' \vec{r}_{a2}) S_{L_1 M_1}^*(\theta_{a2}, \varphi_{a2}) \quad (4.3.80)$$

$$R^{L_1}(n_1, n_1' \vec{r}_{a2}) = 2\bar{\zeta}_1 (n_1 + n_1' + L_1)! N_{n_1 m_1'}(1, t_1) \frac{1}{(2\bar{\zeta}_1 r_{a2})^{L_1 + 1}} \left[1 - e^{-2\bar{\zeta}_1 r_{a2}} \right. \\ \left. \times \sum_{s=0}^{n_1 + n_1' + L_1 - 1} \gamma_s^{L_1} (n_1 + n_1' - 1) (2\bar{\zeta}_1 r_{a2})^s \right] \quad (4.3.81)$$

(4.3.78) integralinde iki dalga fonksiyonunun çarpımından gelen ifade;

$$\int \chi_{p_2}(\zeta_2, \vec{r}_{b2}) \chi_{p_2'}^*(\zeta_2', \vec{r}_{b2}) dv_2 = \int dv_2 R_{m_2}(\zeta_2, r_{b2}) R_{n_2'}(\zeta_2', r_{b2}) \sum_{L_2 M_2} \left(\frac{2L_2 + 1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \\ \times C^{L_2 |M_2|} (l_2 m_2, l_2' m_2') A_{m_2 m_2'}^{M_2} S_{L_2 M_2}(\theta_{b2}, \varphi_{b2}) \quad (4.3.82)$$

şeklindedir. Bu durumda (4.3.78);

$$\begin{aligned}
J_{p_1 p_1', p_2 p_2'}^{aa, ab}(\zeta_1, \zeta_1', \zeta_2, \zeta_2') &= \sum_{L_1 M_1} \left(\frac{4\pi}{2L_1 + 1} \right)^{\frac{1}{2}} C^{L_1 |M_1|} (l_1 m_1, l_1' m_1') A_{m_1 m_1'}^{M_1} 2\bar{\zeta}_1^{-} (n_1 + n_1' + L_1)! \\
&\times N_{n_1 m_1'}(1, t_1) N_{n_2 m_2'}(p_2, t_2) (2\bar{\zeta}_2^{-})^{n_2 + n_2' + 1} \sum_{L_2} \left(\frac{2L_2 + 1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} C^{L_2 |M_2|} (L_1 M_1, L_2 M_2) A_{M_1 M_2}^{M_2'} \\
&\times \int dv_2 \frac{1}{(2\bar{\zeta}_1^{-} r_{a_2})^{L_1 + 1}} \left[1 - e^{-2\bar{\zeta}_1^{-} r_{a_2}} \sum_{s=0}^{n_1 + n_1' + L_1 - 1} \gamma_s^{L_1} (n_1 + n_1' - 1) (2\bar{\zeta}_1^{-} r_{a_2})^s \right] r_{b_2}^{n_2 + n_2' - 2} e^{-2\bar{\zeta}_2^{-} r_{b_2}} \\
&\times S_{L_1 M_1}^*(\theta_{a_2}, \varphi_{a_2}) S_{L_2 M_2}(\theta_{b_2}, \varphi_{b_2}) \tag{4.3.83}
\end{aligned}$$

İki küresel dalga fonksiyonunun çarpımı integralinin, eliptik koordinatlardaki ifadesinden faydalanarak (4.3.83) ifadesi;

$$\begin{aligned}
J_{p_1 p_1', p_2 p_2'}^{aa, bb}(\zeta_1, \zeta_1', \zeta_2, \zeta_2') &= \frac{2}{R} N_{n_1 m_1'}(1, t_1) N_{n_2 m_2'}(p_2, t_2) \sum_{L_1 L_2 M} \left(\frac{2L_2 + 1}{2L_1 + 1} \right)^{\frac{1}{2}} (n_1 + n_1' - L_1)! \\
&C^{L_1 |M_1|} (l_1 m_1, l_1' m_1') A_{m_1 m_1'}^{M_1} C^{L_2 |M_2|} (l_2 m_2, l_2' m_2') A_{m_2 m_2'}^{M_2} \frac{1}{p_1^{L_1}} \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 d\mu dv \frac{1}{(\mu + \nu)^{L_1}} \\
&\times \left[1 - e^{-R(\mu + \nu)} \sum_{s=0}^{n_1 + n_1' + L_1 - 1} \gamma_s^{L_1} (n_1 + n_1' - 1) (p_1(\mu + \nu))^s \right] (\mu - \nu)^{n_2 + n_2' - 1} e^{-p_2(\mu - \nu)} \\
&\times P_{L_1 M_1} \left(\frac{1 + \mu\nu}{\mu + \nu} \right) P_{L_2 M_2} \left(\frac{1 - \mu\nu}{\mu - \nu} \right) \tag{4.3.84}
\end{aligned}$$

Burada normalleşmiş iki Legendre fonksiyonunun çarpımı;

$$P_{L_1 \Lambda} \left(\frac{1 + \mu\nu}{\mu + \nu} \right) P_{L_2 \Lambda} \left(\frac{1 - \mu\nu}{\mu - \nu} \right) = \sum_{\alpha = -\Lambda}^{L_1} \sum_{\beta = \Lambda}^{L_2} \sum_{q=0}^{\alpha + \beta} g_p^q(L_1 \Lambda, L_2 \Lambda) \frac{(\mu\nu)^q}{(\mu + \nu)^\alpha (\mu - \nu)^\beta} \tag{4.3.85}$$

ve $|M_1| = |M_2| = \Lambda$ dir.

Yardımcı fonksiyonlarında kullanılmasıyla iki merkezli Coulomb integrali;

$$J_{p_1 p_2, p_1 p_2}^{aa, bb}(\zeta_1, \zeta_1', \zeta_2, \zeta_2') = \frac{2}{R} N_{n_1 n_1'}(1, t_1) N_{n_2 n_2'}(p_2, t_2) \sum_{L_1, L_2, M} \left(\frac{2L_2+1}{2L_1+1}\right)^{1/2} (n_1 + n_1' - L_1)! C^{L_1 |M_1|}(l_1 m_1, l_1' m_1') A_{m_1 m_1'}^{M_1} C^{L_2 |M_2|}(l_2 m_2, l_2' m_2') A_{m_2 m_2'}^{M_2} \delta_{M_1 M_2} \frac{1}{p_1^{L_1}}$$

$$\times \sum_{\alpha \beta q} g_{\alpha \beta}^q(L_1 \Lambda, L_2 \Lambda) \begin{cases} G_{(L_1+\alpha), n_2+n_2'-\beta-1}^q(p_1; p_2, -p_2) - \sum_{s=L_1+\alpha}^{n_1+n_1'+L_1-1} \gamma_s^{L_1} (n_1+n_1'-1) p_1^s Q_{s-L_1-\alpha, n_2+n_2'-\beta-1}^q(p, pt) & L_1 + \alpha > 0 \text{ için} \\ Q_{L_1+\alpha, n_2+n_2'-\beta-1}^q(p_2, -p_2) - \sum_{s=0}^{n_1+n_1'+L_1-1} \gamma_s^{L_1} (n_1+n_1'-1) p_1^s Q_{L_1+\alpha+s, n_2+n_2'-\beta-1}^q(p, pt) & L_1 + \alpha \leq 0 \text{ için} \end{cases}$$

(4.3.86)

Burada $p_1 = \frac{1}{2}(\zeta_1 + \zeta_1')R$, $p_2 = \frac{1}{2}(\zeta_2 + \zeta_2')R$, $t_1 = \frac{\zeta_1 - \zeta_1'}{\zeta_1 + \zeta_1'}$, $t_2 = \frac{\zeta_2 - \zeta_2'}{\zeta_2 + \zeta_2'}$, $p = p_1 + p_2$,

$t = \frac{p_1 - p_2}{p_1 + p_2}$ şeklindedir.

4.3.2.3.5 Hibrit İntegrali

Doğrusal koordinat sisteminde hibrit integralinin ifadesi;

$$J_{p_1 p_1', p_2 p_2'}^{aa, ab}(\zeta_1, \zeta_1', \zeta_2, \zeta_2') = \int \int \chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_{a1}) \chi_{p_1'}(\zeta_1', \vec{r}_{a1}) \frac{1}{r_{21}} \chi_{p_2}(\zeta_2, \vec{r}_{a2}) \chi_{p_2'}^*(\zeta_2', \vec{r}_{b2}) dv_1 dv_2$$

(4.3.87)

$$U_{p_1 p_1'}^{aa}(\zeta_1, \zeta_1', \vec{r}_{a2}) = \int \chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_{a1}) \chi_{p_1'}(\zeta_1', \vec{r}_{a1}) \frac{1}{r_{21}} dv_1$$

(4.3.87)

$$= \sum_{L_1 M_1} \left(\frac{4\pi}{2L_1+1}\right)^{1/2} C^{L_1 |M_1|}(l_1 m_1, l_1' m_1') A_{m_1 m_1'}^{M_1} R^{L_1} (n_1, n_1', r_{a2}) S_{L_1 M_1}^*(\theta_{a2}, \varphi_{a2})$$

(4.3.88)

$$R^{L_1}(n_1, n_1', \vec{r}_{a2}) = 2\bar{\zeta}_1 (n_1 + n_1' + L_1)! N_{n_1 n_1'}(1, t_1) \frac{1}{(2\bar{\zeta}_1 r_{a2})^{L_1+1}} \left[1 - e^{-2\bar{\zeta}_1 r_{a2}}\right]$$

$$\times \left[\sum_{s=0}^{n_1+n_1'+L_1-1} \gamma_s^{L_1} (n_1+n_1'-1)(2\bar{\zeta}_1 r_{a_2})^s \right] \quad (4.3.89)$$

(4.3.87) de iki dalga fonksiyonunun çarpımından gelen ifade;

$$\int \chi_{p_2}(\zeta_2, \bar{r}_{b_2}) \chi_{p_2}^*(\zeta_2', \bar{r}_{b_2}') dv_2 = \int dv_2 R_{n_2}(\zeta_2, r_{b_2}) R_{n_2'}(\zeta_2', r_{b_2}') \sum_{L_2} \left(\frac{2L_2+1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \\ \times C^{L_2|m_2'|} (L_1 M_1, l_2 m_2) A_{M_1 m_2}^{m_2'} S_{L_1 M_1}(\theta_{a_2}, \varphi_{a_2}) \quad (4.3.90)$$

Bu durumda;

$$J_{p_1 p_1', p_2 p_2'}^{aa, bb}(\zeta_1, \zeta_1', \zeta_2, \zeta_2') = \sum_{L_1 M_1} \left(\frac{4\pi}{2L_1+1} \right)^{\frac{1}{2}} C^{L_1|M_1|} (l_1 m_1, l_1' m_1') A_{m_1 m_1'}^{M_1} 2\bar{\zeta}_1 (n_1+n_1'+L_1)! \\ \times N_{n_1 n_1'}(1, t_1) N_{n_2 n_2'}(1, t_2) (2\bar{\zeta}_2)^{n_2+n_2'+1} \sum_{L_2 M_2} \left(\frac{2L_2+1}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} C^{L_2|M_2|} (l_2 m_2, l_2' m_2') A_{m_2 m_2'}^{M_2} \\ \times \int dv_2 \frac{1}{(2\bar{\zeta}_1 r_{a_2})^{L_1+1}} \left[1 - e^{-2\bar{\zeta}_1 r_{a_2}} \sum_{s=0}^{n_1+n_1'+L_1-1} \gamma_s^{L_1} (n_1+n_1'-1)(2\bar{\zeta}_1 r_{a_2})^s \right] r_{b_2}^{n_2+n_2'-2} e^{-2\bar{\zeta}_2 r_{b_2}} \\ \times S_{L_1 M_1}^*(\theta_{a_2}, \varphi_{a_2}) S_{L_2 M_2}(\theta_{b_2}, \varphi_{b_2}) \quad (4.3.91)$$

İki küresel dalga fonksiyonunun çarpımının, eliptik koordinatlardaki ifadesinden faydalanarak;

$$J_{p_1 p_1', p_2 p_2'}^{aa, ab}(\zeta_1, \zeta_1', \zeta_2, \zeta_2') = \frac{2}{R} N_{n_1 n_1'}(1, t_1) N_{n_2 n_2'}(p_2, t_2) \sum_{L_1 M_1 L_2} \left(\frac{2L_2+1}{2L_1+1} \right)^{\frac{1}{2}} (n_1+n_1'-L_1)! \\ C^{L_1|M_1|} (l_1 m_1, l_1' m_1') A_{m_1 m_1'}^{M_1} C^{L_2|m_2'|} (L_1 M_1, l_2 m_2) A_{M_1 m_2}^{m_2'} \frac{1}{p_1^{L_1}} \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 d\mu dv \frac{1}{(\mu+v)^{L_1+1}}$$

$$\times \left[1 - e^{-A(\mu+\nu)} \sum_{s=0}^{n_1+n_1'+L_1-1} \gamma_s^{L_1} (n_1+n_1'-1)(p_1(\mu+\nu))^s \right] (\mu+\nu)^{n_2} (\mu-\nu)^{n_2'} e^{-p_2\mu-p_2't_2\nu}$$

$$\times P_{L_2\lambda_2'} \left(\frac{1+\mu\nu}{\mu+\nu} \right) P_{l_2'\lambda_2'} \left(\frac{1-\mu\nu}{\mu-\nu} \right) \quad (4.3.92)$$

$$P_{L_2\lambda_2'} \left(\frac{1+\mu\nu}{\mu+\nu} \right) P_{l_2'\lambda_2'} \left(\frac{1-\mu\nu}{\mu-\nu} \right) = \sum_{\alpha=-\lambda_2'}^{L_2} \sum_{\beta=\lambda_2'}^{l_2'} \sum_{q=0}^{\alpha+\beta} g_p^q(L_2\lambda_2', l_2'\lambda_2') \frac{(\mu\nu)^q}{(\mu+\nu)^\alpha (\mu-\nu)^\beta}$$

(4.3.93)

Yardımcı fonksiyonlarında kullanılmasıyla hibrit integrali;

$$J_{p_1\beta_1, p_2\beta_2}^{aa,bb}(\zeta_1, \zeta_1', \zeta_2, \zeta_2') = \frac{2}{R} N_{n_1 n_1'}(l_1, t_1) N_{n_2 n_2'}(p_2, t_2) \sum_{L_1 M_1 L_2} \left(\frac{2L_2+1}{2L_1+1} \right)^{1/2} (n_1+n_1'+L_1)! C^{L_1 |M_1|}(l_1 m_1, l_1' m_1') A_{m_1 m_1'}^{M_1} C^{L_2 |M_2|}(L_1 M_1, l_2 m_2) A_{m_2 m_2'}^{M_2} \frac{1}{p_1^{L_1}}$$

$$\times \sum_{\alpha\beta q} g_{\alpha\beta}^q(L_2\lambda_2', l_2'\lambda_2') \begin{cases} G_{-(L_1+\alpha+1-n_2), n_2-\beta}^q(p_1, p_2, p_2 t_2) - \sum_{s=L_1+\alpha+1-n_2}^{n_1+n_1'+L_1-1} \gamma_s^{L_1} (n_1+n_1'-1) p_1^s Q_{s-(L_1+\alpha+1-n_2), n_2-\beta}^q(p, pt) & L_1+\alpha+1-n_2 > 0 \text{ için} \\ Q_{-L_1-\alpha-1+n_2, n_2-\beta}^q(p_2, p_2 t_2) - \sum_{s=0}^{n_1+n_1'+L_1-1} \gamma_s^{L_1} (n_1+n_1'-1) p_1^s Q_{n_2-\alpha-L_1-1+s, n_2-\beta}^q(p, pt) & L_1+\alpha+1-n_2 \leq 0 \text{ için} \end{cases}$$

(4.3.94)

4.3.2.4 Çok Elektronlu İntegraller

Bilindiği gibi moleküllerin kuantum mekaniksel hesaplamalarında kullanılan STO tipi baz setleri HFR denklemlerinin çözümünde ortaya çıkan çok merkezli moleküler integrallerin hesaplanmasında birtakım zorluklar doğurmaktadır. Hesaplamalarda ortaya çıkan çok merkezli moleküler integrallerle beraber, çok elektronlu integrallerde çözülmesi gereken integraller arasındadır. Bu integraller yük yoğunluğu ifadesi kullanılarak değerlendirilirler. Hidrojen molekülünün incelenmesinde karşımıza çıkan değiş tokuş integrali, belirtilen yöntemle tek merkezli, iki elektronlu integral cinsinden ifade edilip, hesaplama yapılır.

4.3.2.4.1 Değiş Tokuş İntegrali

Doğrusal koordinat sisteminde değiş tokuş intregalinin ifadesi;

$$J_{p_1 p_1', p_2 p_2'}^{ab, ab}(\zeta_1, \zeta_1', \zeta_2, \zeta_2') = \int \int \chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_{a1}) \chi_{p_1'}(\zeta_1', \vec{r}_{b2}) \frac{1}{r_{21}} \chi_{p_2}(\zeta_2, \vec{r}_{a2}) \chi_{p_2'}^*(\zeta_2', \vec{r}_{b1}) dv_1 dv_2 \quad (4.3.95)$$

şeklindedir. Öncelikle çok elektronlu integralleri değerlendirdiğimizde, çok elektronlu integrallerin genel ifadesi;

$$I_{p_1 p_1', p_2 p_2', \dots, p_N p_N'} = \int F^{(s)} \rho_{p_1 p_1'}^*(\zeta_1, \vec{r}_{a1}; \zeta_1', \vec{r}_{c1}) \rho_{p_2 p_2'}(\zeta_2, \vec{r}_{b2}; \zeta_2', \vec{r}_{d2}) \dots \rho_{p_s p_s'}(\zeta_s, \vec{r}_{es}; \zeta_s', \vec{r}_{fs}) dv_1 dv_2 \dots dv_s \quad (4.3.96)$$

ile verilir. Burada $F^{(s)}$ keyfi s elektronlu (s=1,2,...), hesaplamalar için uygun operatördür. HFR denklemlerinin moleküller için çözümünde $F^{(s)}$ operatörü

$$F^{(s)} = \frac{1}{r_{21}} \text{ ve } F^{(s)} = \frac{1}{r_{b1}} \text{ olarak karşımıza çıkar.}$$

$\rho_{pp'}$ elektron yük yoğunluğu ifadesi;

$$\rho_{p p'}(\zeta, \vec{r}_g; \zeta', \vec{r}_h) = \chi_p(\zeta, \vec{r}_g) \chi_{p'}^*(\zeta', \vec{r}_h) \quad (4.3.97)$$

Hidrojen molekülü gibi iki çekirdeğe iki elektrona sahip molekül durumunda;

$$\rho_{p_1 p_1'}(\zeta_1, \vec{r}_{a1}; \zeta_1', \vec{r}_{b1}) = \chi_{n_1 l_1 m_1}(\zeta_1, \vec{r}_{a1}) \chi_{n_1' l_1' m_1'}^*(\zeta_1', \vec{r}_{b1}) \quad (4.3.98)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \lim_{N_1 \rightarrow \infty} \sum_{\mu_1=1}^{N_1} \sum_{\nu_1=0}^{\mu_1-1} \sum_{\sigma_1=-\nu_1}^{\nu_1} V_{n_1 l_1 m_1', \mu_1 \nu_1 \sigma_1}^{* \alpha N_1}(\zeta_1, \zeta_1'; \vec{R}_{ba})$$

$$\times \sum_{v_1=|l_1-v_1|}^{l_1+v_1} \sum_{\sigma_1'=-v_1'}^{v_1'} W_{n_1 l_1 m_1, \mu_1 v_1 \sigma_1, k_1' v_1' \sigma_1'}(\zeta_1, \zeta_1'; z_1) \chi_{k_1' v_1' \sigma_1'}(z_1, \vec{r}_{a_1}) \quad (4.3.99)$$

İkinci elektron için aynı işlemi tekrarladığımızda;

$$\rho_{p_2 p_2'}^*(\zeta_2, \vec{r}_{a_2}; \zeta_2', \vec{r}_{b_2}) = \chi_{n_2 l_2 m_2}(\zeta_2, \vec{r}_{a_2}) \chi_{n_2' l_2' m_2'}^*(\zeta_2', \vec{r}_{b_2}) \quad (4.3.100)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \lim_{N_2 \rightarrow \infty} \sum_{\mu_2=1}^{N_2} \sum_{v_2=0}^{\mu_2-1} \sum_{\sigma_2=-v_2}^{v_2} V_{n_2' l_2' m_2', \mu_2 v_2 \sigma_2}^{* \alpha N_2}(\zeta_2, \zeta_2'; \vec{R}_{ba}) \\ &\times \sum_{v_2=|l_2-v_2|}^{l_2+v_2} \sum_{\sigma_2'=-v_2'}^{v_2'} W_{n_2 l_2 m_2, \mu_2 v_2 \sigma_2, k_2' v_2' \sigma_2'}(\zeta_2, \zeta_2'; z_2) \chi_{k_2' v_2' \sigma_2'}(z_2, \vec{r}_{a_2}) \end{aligned} \quad (4.3.101)$$

Buna göre (4.3.96) ifadesi;

$$\begin{aligned} I_{p_1 p_1', p_2 p_2'}(\zeta_1, \zeta_1', \vec{R}_{ba}; \zeta_2, \zeta_2', \vec{R}_{ba}) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \lim_{N_1 \rightarrow \infty} \sum_{\mu_1=1}^{N_1} \sum_{v_1=0}^{\mu_1-1} \sum_{\sigma_1=-v_1}^{v_1} V_{n_1' l_1' m_1', \mu_1 v_1 \sigma_1}^{* \alpha N_1}(\zeta_1, \zeta_1'; \vec{R}_{ba}) \\ &\times \sum_{v_1=|l_1-v_1|}^{l_1+v_1} \sum_{\sigma_1'=-v_1'}^{v_1'} W_{n_1 l_1 m_1, \mu_1 v_1 \sigma_1, k_1' v_1' \sigma_1'}(\zeta_1, \zeta_1'; z_1) \\ &\times \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \lim_{N_2 \rightarrow \infty} \sum_{\mu_2=1}^{N_2} \sum_{v_2=0}^{\mu_2-1} \sum_{\sigma_2=-v_2}^{v_2} V_{n_2' l_2' m_2', \mu_2 v_2 \sigma_2}^{* \alpha N_2}(\zeta_2, \zeta_2'; \vec{R}_{ba}) \\ &\times \sum_{v_2=|l_2-v_2|}^{l_2+v_2} \sum_{\sigma_2'=-v_2'}^{v_2'} W_{n_2 l_2 m_2, \mu_2 v_2 \sigma_2, k_2' v_2' \sigma_2'}(\zeta_2, \zeta_2'; z_2) \\ &\times J_{k_1' v_1' \sigma_1', k_2' v_2' \sigma_2'}(z_1, z_2) \end{aligned} \quad (4.3.102)$$

Burada $k'_1 = n_1 + \mu_1 - 1$, $k'_2 = n_2 + \mu_2 - 1$ ve ;

$$V_{nlm, \mu\nu\sigma}^{*\alpha N}(\zeta, \zeta; \vec{R}) = \sum_{\mu'=\nu+1}^N \Omega_{\mu\mu'}^{\alpha\nu}(N) S_{nlm, \mu'-\alpha\nu\sigma}(\zeta, \zeta; \vec{R}) \quad (4.3.103)$$

$$\Omega_{\mu\nu}^{\alpha\nu}(N) = \left[\frac{[2(k-\alpha)]!}{(2k)!} \right]^{1/2} \sum_{\mu'=\max(\mu, k)}^N (2\mu')^\alpha \omega_{\mu\mu'}^{\alpha\nu} \omega_{\mu'k}^{\alpha\nu} \quad (4.3.104)$$

$$\omega_{\mu\mu'}^{\alpha\nu} = (-1)^{\mu'-\nu-1} \left[\frac{(\mu'-\nu+1)!}{(2\mu)^\alpha (\mu'+\nu+1-\alpha)!} F_{\mu'+\nu+1-\alpha}(\mu+\nu+1-\alpha) \right. \\ \left. \times F_{\mu'-\nu-1}(\mu-\nu-1) F_{\mu'-\nu-1}(2\mu') \right] \quad (4.3.105)$$

$$W_{n_1 l_1 m_1, \mu_1 \nu_1 \sigma_1, k'_1 \nu'_1 \sigma'_1}(\zeta, \zeta', z) = \frac{z^{3/2}}{2^k} \left[\frac{2\nu+1}{2} \frac{(2k+1)}{(2n+1)(2n'+1)} \right]^{1/2} (1+t)^{n+1/2} (1-t)^{n'+1/2} \\ \times C^{|\nu|\sigma|}(lm, l'm') A_{mm'}^\sigma \delta_{k, n+n'-1} \quad (4.3.106)$$

Böylece (4.3.102) ifadesinden de görüldüğü gibi, çok merkezli değiş tokuş integrali, iki elektronlu tek merkezli J integrali ile ifade edilerek çözümlenir. J iki elektronlu integrali;

$$J_{\mu_1 \nu_1 \sigma_1, \mu_2 \nu_2 \sigma_2'}(z_1, z_2') = \frac{1}{4\pi} \int \chi_{k'_1 \nu'_1 \sigma'_1}(z_1, \vec{r}_{a_1}) \chi_{k'_2 \nu'_2 \sigma'_2'}(z_2, \vec{r}_{a_2}) \frac{1}{r_{21}} dv_1 dv_2 \quad (4.3.107)$$

$$= \frac{2^{\mu+\mu'+1}}{z' \sqrt{zz'} x^{\nu+1}} \times \left[\frac{(2\nu+2) F_{\mu-\nu-1}(\mu+\nu+1)}{(2\nu+1) F_{\mu-\nu+1}(2\mu) F_{\mu'-\nu}(2\mu') F_{\mu'-\nu}(\mu'+\nu)} \right]^{1/2} \\ \times \left[1 - \sum_{k=0}^{\mu+\nu} \gamma_k(\mu, \nu) F_{\mu'-\nu}(\mu'-\nu-k) \frac{x^k}{(1+x)^{\mu'-\nu+k+1}} \right] \delta_{\nu\nu'} \delta_{\sigma\sigma'} \quad (4.3.108)$$

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1 HİDROJEN MOLEKÜLÜNÜN MOLEKÜLER ORBİTALLERİNİN BULUNMASI

5.1.1 Minimal Baz Durumu

Minimal bazlar her atom için gerekli minimum baz sayısını içerir. Hidrojen molekülünün temel durum için, HFR denklemlerinin çözümünde yapılan hesaplamalarında gerçekleştirilen ilk adım çekirdekler arası uzaklığın belirlenmesidir. Denge durumunda Hidrojen molekülü için bu uzaklık hesaplamalarda $R=1.4$ olarak alınmıştır.

Bir sonraki adım, matris elemanlarının değerlendirilmesinde karşımıza çıkan, moleküler integrallerin çözülmesi için kullanılacak olan baz setlerinin seçilmesidir.

Matris elemanlarının incelenmesi aşamasında $R=1.4$ değerindeki örtme matrisi;

$$S = \begin{pmatrix} 1.0 & 0.67874 \\ 0.67874 & 1.0 \end{pmatrix} \quad (5.1.1)$$

olarak elde edilir. Daha sonra ki adımda hesaplanan kinetik enerji matrisi;

$$T = \begin{pmatrix} 0.70805 & 0.23296 \\ 0.23296 & 0.70805 \end{pmatrix} \quad (5.1.2)$$

Çekirdekle etkileşim enerjisi matrisi;

$$V = \begin{pmatrix} -1.83626 & -1.19923 \\ -1.19923 & -1.83626 \end{pmatrix} \quad (5.1.3)$$

Kinetik enerji ve çekirdekle etkileşim enerjisi matris elemanları elde edilerek bir sonraki aşama olan öz Hamilton matrisinin hesaplanmasıdır. Buna göre;

$$H_{\text{öz}} = T + V \quad (5.1.4)$$

$$H_{\text{öz}} = \begin{pmatrix} -1.12821 & -0.96627 \\ -0.96627 & -1.12821 \end{pmatrix} \quad (5.1.5)$$

(5.1.5) tek elektronlu etkileşimleri içeren matristir. Başka bir deyişle elektronun çekirdekle etkileşimleri içeren matristir.

Bildiğimiz gibi öz Hamilton için çözüm;

$$H_{\text{öz}}C = SC\varepsilon \quad (5.1.6)$$

ile verilir. Moleküler orbitallerdeki elektron-elektron etkileşimleri G matrisine dahil olan matris elemanlarını oluşturur ve G 'nin $H_{\text{öz}}$ matrisine dahil edilmesiyle Fock matrisi F elde edilmiş olunur.

Hesaplama için gerekli olan matris elemanlarının bulunmasında bundan sonraki aşama G matrisine dahil olan iki elektronlu, iki merkezli integrallerin hesaplanmasıdır.

$$G = \begin{pmatrix} 1.04275 & 0.826371 \\ 0.826371 & 1.04275 \end{pmatrix} \quad (5.1.7)$$

Hidrojen molekülü için hesaplamalarda karşımıza çıkan bazı çok merkezli özel integraller;

$$(u_1 u_1 \| u_1 u_1) = 0.74375 \quad (5.1.8)$$

$$(u_2 u_2 \| u_2 u_2) = 0.74375 \quad (5.1.9)$$

$$(u_1 u_1 \| u_2 u_2) = 0.557542 \quad (5.1.10)$$

$$(u_1 u_1 \| u_1 u_2) = 0.442494 \quad (5.1.11)$$

$$(u_1 u_2 \| u_2 u_1) = 0.303856 \quad (5.1.12)$$

olarak hesaplanır. Burada $(u_1 u_1 \| u_1 u_1)$ ve $(u_2 u_2 \| u_2 u_2)$ integralleri aynı orbitallerdeki elektronlar arasındaki etkileşmelerden doğan integrallerdir. $(u_1 u_1 \| u_2 u_2)$ iki merkezli integralleri ise farklı orbitallerdeki etkileşmelerden doğan integrallerdir.

Fock matrisi F ;

$$F = \begin{pmatrix} -0.0854585 & -0.1398983 \\ -0.1398983 & -0.0854585 \end{pmatrix} \quad (5.1.13)$$

Bildiğimiz gibi HFR denklemini genelleştirilmiş özdeğer problemine dönüştürmek için hesaplamalarda kullanılacak bir dönüştürme matrisine ihtiyaç duyulur. Bu dönüştürme matrisi, HFR denklemlerindeki örtme matrisi denklemden çıkarılarak, HFR denkleminin bilinen matris yöntemleriyle çözülebilen bir denklem olmasına imkan sağlar. X olarak verilen dönüştürme matrisiyle, Fock matrisinin köşegenleştirilmesiyle lineer kombinasyon katsayıları ve enerji hesaplanmış olur.

Buna göre;

$$X = S^{1/2} \quad (5.1.14)$$

$$S^{-1/2} F C = S^{-1/2} S C \varepsilon \quad (5.1.15)$$

$$S^{-1/2}F(S^{-1/2}S^{1/2})C = S^{-1/2}C\varepsilon \quad (5.1.16)$$

$$S^{-1/2}FS^{-1/2}(S^{-1/2}C) = (S^{-1/2}C)\varepsilon \quad (5.1.17)$$

$$F'C' = C'\varepsilon \quad (5.1.18)$$

F' matrisinin köşegenleştirilmesiyle bulunacak yeni lineer kombinasyon katsayıları ile, HFR denklemlerindeki katsayılar, dönüşüm matrisi ile hesaplanarak problem çözülür.

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

R	Temel Durum Orbital Parametreleri
	$\zeta = \zeta'$
0.5	1.49342
0.6	1.45085
0.7	1.40325
0.8	1.36068
0.9	1.33939
1.0	1.29180
1.1	1.27051
1.2	1.24420
1.3	1.22291
1.4	1.18034
1.5	1.15905
1.6	1.14590
1.7	1.13274
1.8	1.11146
1.9	1.09017
2.0	1.06888
2.1	1.04760
2.2	1.04760
2.3	1.03444
2.4	1.02129
2.5	1.00000
3.0	0.95240
3.5	0.93111
4.0	0.90983
4.5	0.86725
5.0	0.86725
5.5	0.85410
6.0	0.85410
6.5	0.85410
7.0	0.85410
8.0	0.85410
9.0	0.85410
10	0.85410
12	0.85410
14	0.85410
16	0.85410
18	0.85410
20	0.85410
50	1.00000

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

R	$\int \chi_1^* \chi_2 dV$	$\int \chi_1^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \chi_1 dV$	$\int \chi_1^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \chi_2 dV$	$\zeta = \zeta'$
0.5	0.915907	1.114900	0.824763	1.49325
1.0	0.780065	0.846361	0.400193	1.30105
1.5	0.655480	0.679978	0.204489	1.16617
2.0	0.547936	0.574695	0.108518	1.07218
2.5	0.454972	0.505601	0.057596	1.00559
3.0	0.374444	0.458602	0.029070	0.95770
3.5	0.215462	0.588466	-0.000115	1.08486
4.0	0.144064	0.609164	-0.007975	1.10378
4.5	0.109216	0.574280	-0.008917	1.07171
5.0	0.082552	0.545662	-0.008443	1.04466
6.0	0.043734	0.516854	-0.006147	1.01671
7.0	0.022176	0.500107	-0.003798	1.00011
8.0	0.011296	0.483596	-0.002178	0.98345
9.0	0.006011	0.462888	-0.001231	0.96217
10	0.003448	0.436647	-0.000716	0.93450
12	0.001434	0.376125	-0.000280	0.86732
14	0.000519	0.344240	-0.000100	0.82974
16	0.000088	0.365506	-0.000019	0.85499
18	0.000014	0.381771	-0.000003	0.87380
20	0.000005	0.355920	-0.0000012	0.84370
50	0.000001	0.500000	-0.0000007	1.00000

Çizelge 5.1.3 Temel durum için çekirdekle etkileşim matris elemanlarının Hesaplanması

R	$\int \chi_1^* \left(\frac{1}{r_b} \right) \chi_1 dV$	$\int \chi_1^* \left(\frac{1}{r_a} \right) \chi_1 dV$	$\int \chi_1^* \left(\frac{1}{r_a} \right) \chi_2 dV$	$\zeta = \zeta'$
0.5	1.49325	1.236171	1.215270	1.49325
1.0	1.30105	0.815044	0.829450	1.30105
1.5	1.16617	0.557552	0.611237	1.16617
2.0	1.07210	0.394941	0.478420	1.07218
2.5	1.00559	0.286033	0.390790	1.00559
3.0	0.95770	0.209659	0.329209	0.95770
3.5	1.08486	0.116767	0.285024	1.08486
4.0	1.10378	0.072281	0.249802	1.10378
4.5	1.07171	0.050203	0.222138	1.07171
5.0	1.04466	0.035037	0.199964	1.04466
6.0	1.01671	0.016186	0.166661	1.01671
7.0	1.00011	0.007291	0.142856	1.00011
8.0	0.98345	0.003339	0.125000	0.98345
9.0	0.96217	0.001612	0.111111	0.96217
10	0.93450	0.000844	0.100000	0.93450
12	0.86732	0.000298	0.083333	0.86732
14	0.82974	0.000094	0.071428	0.82974
16	0.85499	0.0000143	0.062500	0.85499
18	0.87380	2.15798×10^{-6}	0.055555	0.87380
20	0.84370	7.08076×10^{-7}	0.050000	0.84370
50	1.00000	9.83662×10^{-21}	0.020000	1.00000

Çizelge 5.1.4 Farklı R değerleri için tek ve iki merkezli Coulomb matris elemanlarının hesaplanması

R	$\int \chi_1 \chi_1^* \left(\frac{1}{r_{21}} \right) \chi_1 \chi_1^* dV$	$\int \chi_1 \chi_1^* \left(\frac{1}{r_{21}} \right) \chi_2 \chi_2^* dV$	$\zeta = \zeta'$
0.5	0.933281	0.870474	1.49325
1.0	0.813154	0.671987	1.30105
1.5	0.728857	0.533757	1.16617
2.0	0.670060	0.437957	1.07218
2.5	0.628491	0.368955	1.00559
3.0	0.598567	0.317259	0.95770
3.5	0.678041	0.281952	1.08486
4.0	0.689862	0.248683	1.10378
4.5	0.669818	0.221593	1.07171
5.0	0.652916	0.199696	1.04466
6.0	0.635446	0.166604	1.01671
7.0	0.625067	0.142845	1.00011
8.0	0.614662	0.124997	0.98345
9.0	0.601358	0.111111	0.96217
10	0.584064	0.099999	0.93450
12	0.542077	0.083333	0.86732
14	0.518592	0.071428	0.82974
16	0.534370	0.062500	0.85499
18	0.546131	0.055555	0.87380
20	0.527316	0.050000	0.84370
50	0.625000	0.020000	1.00000

Çizelge 5.1.5 Farklı R değerleri için hibrit ve değiş-tokuş matris elemanlarının hesaplanması

R	$\int \chi_1 \chi_1^* \left(\frac{1}{r_{21}} \right) \chi_1 \chi_2^* dV$	$\int \chi_1 \chi_2^* \left(\frac{1}{r_{21}} \right) \chi_2 \chi_1^* dV$	$\zeta = \zeta'$
0.5	0.826697	0.757691	1.49325
1.0	0.580604	0.454967	1.30105
1.5	0.414468	0.274991	1.16617
2.0	0.302872	0.169542	1.07218
2.5	0.224794	0.105511	1.00559
3.0	0.168141	0.065604	0.95770
3.5	0.097468	0.022537	1.08486
4.0	0.061546	0.009746	1.10378
4.5	0.043217	0.005276	1.07171
5.0	0.030448	0.002859	1.04466
6.0	0.014308	0.000771	1.01671
7.0	0.006534	0.000259	1.00011
8.0	0.003024	0.000143	0.98345
9.0	0.001472	0.000097	0.96217
10	0.000776	0.000066	0.93450
12	0.000276	0.000030	0.86732
14	0.000088	0.000010	0.82974
16	0.000013	1.36529×10^{-6}	0.85499
18	2.04767×10^{-6}	1.22279×10^{-7}	0.87380
20	6.74147×10^{-7}	2.7098×10^{-8}	0.84370
50	9.66906×10^{-21}	7.24368×10^{-32}	1.00000

Çizelge 5.1.6 Farklı kuantum sayıları için Coulomb integralinin hesaplanması

n_1	l_1	m_1	ζ_1	n'_1	l'_1	m'_1	ζ'_1	n_2	l_2	m_2	ζ_2	n'_2	l'_2	m'_2	ζ'_2	R		Kaynak[7]
1	0	0	5.2	1	0	0	5.2	2	0	0	4.1	2	0	0	4.1	0.2	1.822892553	1.822892554
10	2	2	0.2	2	1	0	3.1	3	1	1	1.5	3	2	1	3	0.2	-1.2501684762E-12	-1.2501684762E-12
1	0	0	5.2	10	2	0	0.2	5	1	0	0.6	7	0	0	0.5	8.5	-3.23167752550E-17	-3.231677526E-17
2	1	0	3.1	2	1	0	3.1	4	2	2	0.5	4	2	2	0.5	8.5	0.08752847763	0.08752847763
2	1	1	4.0	2	1	1	4.0	3	1	1	1.5	3	2	1	3.0	8.5	0.0062190436999	0.006218171281
4	3	0	3.5	4	3	1	2.6	7	0	0	0.5	3	2	1	3.0	8.5	0.000414095616951	0.0004140951670
1	0	0	5.2	2	1	0	3.1	2	0	0	4.1	3	2	0	2.5	0.2	-0.236064302	-0.236064302
1	0	0	5.2	10	2	0	0.2	2	0	0	4.1	3	2	0	2.5	0.2	9.761923159	9.761923159
10	2	0	0.2	2	1	0	3.1	3	1	1	1.5	3	2	1	3.0	8.5	2.768090270	2.768090267

Çizelge 5.1.7 Farklı kuantum sayıları için Hibrit İntegralinin hesaplanması

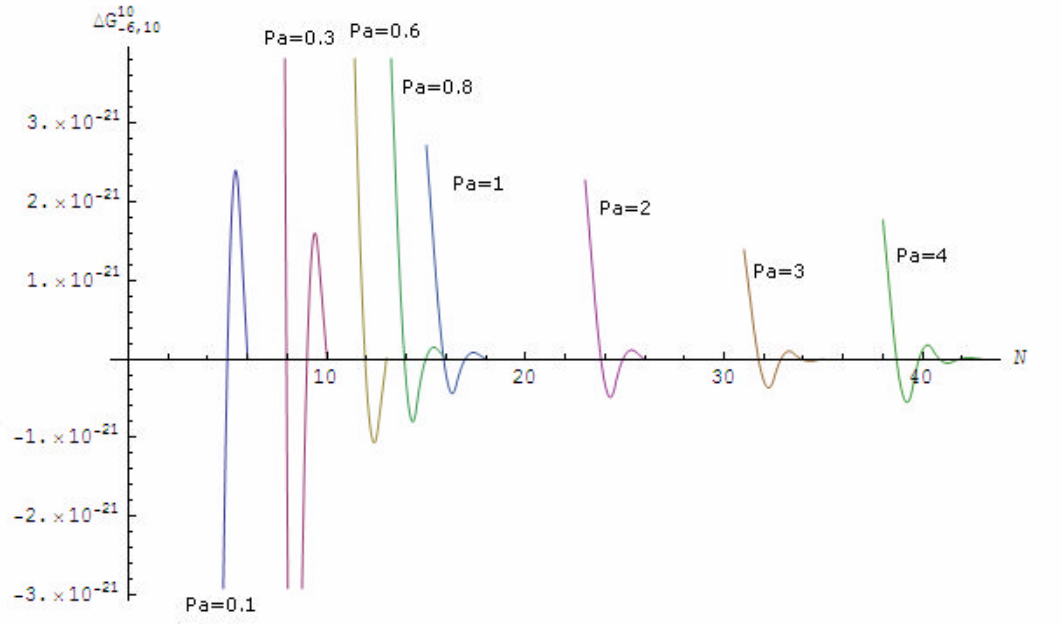
n_1	l_1	m_1	ζ_1	n'_1	l'_1	m'_1	ζ'_1	n_2	l_2	m_2	ζ_2	n'_2	l'_2	m'_2	ζ'_2	R		Kaynak[7]
1	0	0	5.2	1	0	0	5.2	1	0	0	5.2	2	0	0	4.1	0.2	0.1822833227	0.18222833273
1	0	0	5.2	10	2	0	0.2	4	3	1	2.6	3	2	1	3.0	2.5	0.1359099964E-14	0.1359099964E-14
1	0	0	5.2	4	3	0	3.5	2	1	0	3.1	2	0	0	4.1	8.5	0.2325601073E-12	0.2325601073E-12
10	2	0	0.2	1	0	0	5.2	4	3	1	2.6	3	2	1	3.0	8.5	0.2365335832E-19	0.2365335832E-19
2	1	0	3.1	10	2	0	0.2	4	3	0	3.5	5	1	0	0.6	0.2	0.5209770811E-14	0.5209770811E-14
2	1	0	3.1	2	1	0	3.1	4	3	0	3.5	3	2	0	2.5	8.5	0.1087085814E-4	0.1087085814E-4
10	2	0	0.2	2	1	0	3.1	1	0	0	5.2	3	2	0	2.5	2.5	5.975238729E-14	5.975238730E-14
2	1	1	0.2	2	1	1	3.1	10	2	0	0.2	2	1	1	3.1	2.5	0.09506905217	-
3	2	2	5.2	3	2	2	5.2	2	1	1	3.1	2	1	1	3.1	0.8	0.63382413115	-

Çizelge 5.1.8 Farklı kuantum sayıları için Değiş Tokuş İntegralinin hesaplanması

n_1	l_1	m_1	ζ_1	n'_1	l'_1	m'_1	ζ'_1	n_2	l_2	m_2	ζ_2	n'_2	l'_2	m'_2	ζ'_2	R		Kaynak[7]
1	0	0	5.2	2	0	0	4.1	1	0	0	5.2	2	0	0	4.1	0.2	0.07585519043943	0.0758557864E-01
1	0	0	5.2	7	0	0	0.5	1	0	0	5.2	7	0	0	0.5	0.2	2.0652813917E-13	2.0652814927E-13
2	1	0	3.1	3	2	1	3	2	1	0	3.1	3	1	1	1.5	2.5	-0.0014968470405	0.2646504315E-02
4	3	0	3.5	2	0	0	4.1	1	0	0	5.2	3	2	0	2.5	0.2	-0.0040254173046	0.4026184506E-02
2	1	0	3.1	5	1	0	0.6	1	0	0	5.2	3	2	0	2.5	2.5	-0.0010581311549	-0.0010580112503
1	0	0	5.2	3	1	1	1.5	1	0	0	5.2	3	2	1	3	2.5	-0.0000689497212	0.0000689553106
2	1	0	3.1	2	0	0	4.1	1	0	0	5.2	2	0	0	4.1	0.2	-0.2717097278617	0.2717140886000
1	0	0	5.2	2	0	0	4.1	1	0	0	5.2	2	0	0	4.1	2.5	9.52969393578E-6	9.4386704222E-06
1	0	0	5.2	2	0	0	4.1	2	1	0	3.1	2	0	0	4.1	2.5	-0.0000207104384	0.1285068983E-03

Çizelge 5.1.9 Farklı kuantum sayıları için yardımcı $G_{-nn'}^q$ yardımcı fonksiyonunun hesaplanması

n	n'	q	pa	p	pt	$G_{-nn'}^q$ (Denk.4.3.32)	$G_{-nn'}^q$ (Denk.4.3.30) N=50	Kaynak[8]
10	6	8	0.3	2	1	5.37660254969283E-7	5.37660254969283E-7	5.37660254969285E-7
2	20	20	0.03	20	0.6	6.54028788640017E-7	6.54028788640017E-7	6.54028788640490E-7
6	5	4	0.8	20	14	9.31873241207543E-8	9.31873241207543E-8	9.31873241207543E-8
8	10	8	0.07	6	0.6	4.32621788285232E-13	4.32621788285232E-13	4.32621788285232E-13
10	10	10	0.03	0.8	0.08	0.00430438163691663	0.00430438163691663	0.00430438163691663
6	5	6	1.8	10	1	3.89450668379653E-6	3.89450668379653E-6	3.89469485984450E-6
4	7	9	15	20	12	-0.127394189845300	-	-0.127394189845034
7	6	6	0.1	10	6	5.79216008648375E-13	5.79216008648375E-13	-
7	4	4	15	0.07	0.35	5454.04088648600	-	-
9	8	8	60	50	15	6.08412021547722E-7	-	6.08412021547722E-7
9	6	7	100	60	6	-4.2809844990270E-14	-	-



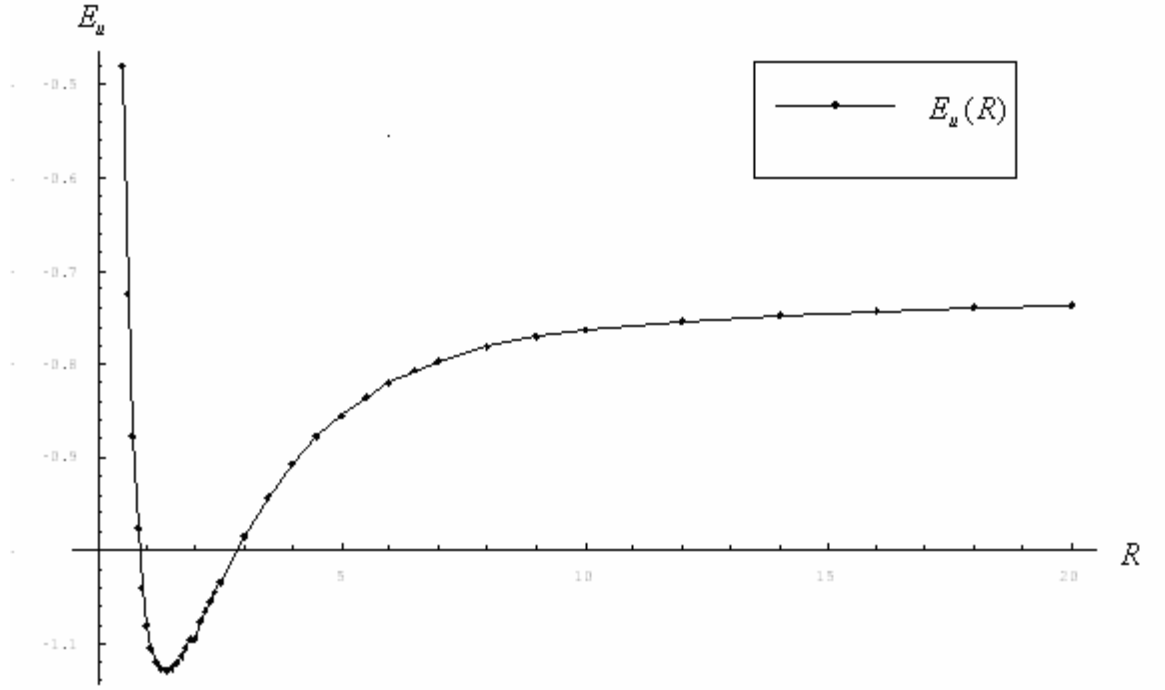
Şekil 5.1.1 G_{-m}^q ifadesi için yakınsaklık

Çizelge 5.1.10 $Q_{nn'}^q$ yardımcı fonksiyonunun hesaplanması

n	n'	q	p	pt	$Q_{nn'}^q(p, pt)$	Kaynak[8]
6	6	6	20	2	8.59582047779849E-12	8.59582047779849E-12
8	7	5	5	0.5	-258.541585204772	-258.541585204772
20	20	6	60	60	1.08339944122373E-12	1.08339944122373E-12
12	12	12	35	0.35	1.65945375223253E-20	1.65945375223253E-20
12	8	10	40	0.04	3.09001412687850E-22	3.09001412687850E-22
20	11	10	70	63	3.52359243176205E-20	3.54483727865623E-20
18	18	16	60	6	7.17096816664285E-33	-
10	12	10	20	0.1	3.22496240733417E-10	-
15	18	16	54	43.5	1.53669731933649E-13	-
25	15	15	85	8.5	4.67448207493891E-46	-
30	20	18	100	1	3.21700098663513E-52	-
35	25	21	120	1.2	1.11937269762500E-62	-
40	20	21	150	120	-7.14331851702303E-47	-
45	30	21	200	160	-1.05851624685875E-56	-
50	20	15	75	0.75	3.97972130433600E-34	-
50	35	35	175	140	-2.21730461499987E-50	-

Çizelge 5.1.11 Temel durum için enerji ve lineer kombinasyon katsayılarının hesaplanması

R	Temel Durum		
	E_g	$\zeta = \zeta'$	$C_{11} = C_{21}$
0.5	-0.480913	1.49342	0.510858
0.6	-0.724756	1.45085	0.514477
0.7	-0.877615	1.40325	0.518098
0.8	-0.975805	1.36068	0.521823
0.9	-1.039740	1.33939	0.526206
1.0	-1.080160	1.29180	0.529616
1.1	-1.105480	1.27051	0.533971
1.2	-1.119960	1.24420	0.538052
1.3	-1.126810	1.22291	0.542314
1.4	-1.128340	1.18034	0.545135
1.5	-1.126060	1.15905	0.549076
1.6	-1.121060	1.14590	0.553494
1.7	-1.113980	1.13274	0.557851
1.8	-1.105630	1.11146	0.561429
1.9	-1.096330	1.09017	0.564824
2.0	-1.086370	1.06888	0.568030
2.1	-1.075950	1.04760	0.571038
2.2	-1.065470	1.04760	0.576113
2.3	-1.054860	1.03444	0.579720
2.4	-1.044290	1.02129	0.583191
2.5	-1.033810	1.00000	0.585545
3.0	-0.984667	0.95240	0.602411
3.5	-0.942403	0.93111	0.620239
4.0	-0.907149	0.90983	0.635550
4.5	-0.878276	0.86725	0.645101
5.0	-0.854884	0.86725	0.658853
5.5	-0.835729	0.85410	0.668447
6.0	-0.820160	0.85410	0.677750
6.5	-0.807510	0.85410	0.685092
7.0	-0.797218	0.85410	0.690776
8.0	-0.781841	0.85410	0.698357
9.0	-0.771305	0.85410	0.702547
10	-0.763840	0.85410	0.704781
12	-0.754043	0.85410	0.706529
14	-0.747733	0.85410	0.706969
16	-0.743126	0.85410	0.707075
18	-0.739677	0.85410	0.707100
20	-0.736905	0.85410	0.707105
50	-0.980000	1.00000	1.000000



Şekil 5.1.1 Çekirdekler arası uzaklığa göre temel durum toplam enerji grafiği

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Moleküllerin yapısına ilişkin tüm teoriler, başlangıçta aynı basitleştirmeyi yapar. Bu teorilerden biri olan Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, elektronların kütesinin, çekirdeklerin kütesinden çok daha küçük olması nedeniyle çekirdekler arası uzaklığın sabit kabul edilmesi, hidrojen molekülü gibi diğer çok çekirdekli çok elektronlu moleküller için yapılan kuantum mekaniksel hesaplamalarda bir temel oluşturur.

Hidrojen molekülünün kuantum mekaniksel incelemesinin yapıldığı bu tezde Hartree perdelenmiş alan yaklaşımı kullanılarak, çok elektronlu problem tek elektronlu probleme indirgenerek molekül yapısının incelenmesi kolaylaştırılmış olur.

Yapılacak hesaplamalarda kullanılacak olan baz setlerinin belirlenmesi, problemin çözümünde çok büyük önem taşımaktadır. Elektronik yapının incelenmesi amacıyla yapılan bilgisayar programlarının verimliliği ve yapılan hesaplamaların sistemin fiziksel özelliklerini temsil edebilme becerisi, seçilen bu baz setlerine bağlı olarak değişmektedir.

STO tipi bazlar, sistemin fiziksel özelliklerini temsil edebilme becerisi açısından GTO tipi bazlara göre daha avantajlı olmasına rağmen, STO tipi bazların kullanılması sonucu hesaplamalarda ortaya çıkan çok merkezli çok elektronlu integrallerin çözümünde bir takım zorluklarla karşılaşmaktadır. Bu nedenle literatürde STO tipi bazlar GTO tipi bazlar cinsinden ifade edilerek bu sorun aşılmaya çalışılır.

Bu tezde kullanılan ψ^α tam ortonormal fonksiyonlar sistemi ve çok merkezli çok elektronlu moleküler integrallerin çözümünde kullanılan G_{-mn}^q ve Q_{-mn}^q yardımcı

fonksiyonları için hesaplamalar yapılarak fonksiyonların kullanılabilirliği incelenmiş ve verilen tablolarla literatürle karşılaştırılmıştır.

Farklı R değerleri için moleküler integrallerin değerleri hesaplanmış ve incelenmiştir. Ayrıca farklı kuantum sayıları için moleküler integraller hesaplanmış ve literatürle uyum içinde olduğu görülmüştür.

Ayrıca hidrojen molekülünün temel durum enerjisinin, orbital parametrelerinin ve lineer kombinasyon katsayılarının hesaplanmasında $\alpha = -1$ ve 0,1 için alınan sonuçların da literatürle karşılaştırıldığında doğruluğu tespit edilmiştir.

7. ÖZET

Sunulan bu tezde H_2 molekülünün, ψ^α tam ortonormal fonksiyonlar sistemi kullanılarak kuantum mekaniksel incelemesi yapılmıştır.

Molekülün temel durum enerjisinin hesaplanması için çekirdekler arası uzaklığın belirlenen her değerinde orbital parametrelerine eniyileme (optimizasyon) yapılmış, bu parametreler ve enerjiler için bulunan sonuçlar molekülün Schrödinger denkleminin çözümü ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

HFR denklemlerinin çözümünde ortaya çıkan moleküler integraller Guseinov'un önerdiği yöntemlerle çözülmüş, HFR denklemleri ve moleküler integraller için elde edilen çözümlerin programlanması Mathematica programlama dilinde yapılmıştır.

8. SUMMARY

In this thesis, the quantum mechanical evaluation of H_2 molecule was investigated using ψ^α complete orthonormal sets of exponential type orbital.

The optimization methods were applied to find each orbital parameter which corresponds to ground state energy of hydrogen molecule the values given in for each internuclear distance. Situated results were compared with literature for the parameters and the energy levels.

Molecular integrals occur in HFR calculations were solved by using the approximation, given by Guseinov's method. HFR equations and molecular integrals were programmed using mathematica program language.

9. KAYNAKLAR

1. Slater, C. J., 1930, "Cohesion in Monovalent Metals", Phys. Rev., 35:509.
2. Levine, I. N., 2000, Quantum Chemistry, 5th ed. (Prentice Hall, New Jersey).
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. Bourferguene, A., Jones, W. & Etemadi, B., 1998, "Calculations on Diatomic Molecules with Slater-Type Orbitals", Int. Quant. Chem., 70: 80-93.
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. Magnasco, V., Rapallo, A., 2000, "New Translation Method for STOs and Application to Calculation of Two-Center Two-Electron Integrals" J. Quant. Chem. 79:91-100
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_{nm}^g and G_{-nm}^g ", Int. J. Quant. Chem. 86: 440-449.
9. 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.
10. 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.

11. Atom ve Molekül Fiziği, Prof. Dr. Erol Aygün, Prof. Dr. Mehmet Zengin, Bilim Yayıncılık, 1998.
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. Atom ve Molekül Fiziği, B. H. Brasden & C. J. Joachin, Çevirenler: F. Köksal ve H. Gümüş, Bilim Yayıncılık, 1999.
14. Roothaan, C. C. J., 1960, "Self-Consistent Field Theory for open Shells of Electronic Systems", Rev. Mod. Phys., 32: 179.
15. Guseinov, I. I., 1985, "Evaluation of two-centre overlap and nuclear-attraction integrals for Slater-type orbitals", Phys. Rev. A., 32: 1864.
16. 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.
17. Guseinov, I. I., 1998, "Restricted open shell Hartree-Fock Theory", J. Mol. Struc. 422: 69–70.
18. 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
19. 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.
20. Guseinov, I. I. & Mamedov B. A., 2002, "Computation of Molecular Integrals Over Slater-Types Orbitals. V. Calculation of Multicenter Electron Repulsion Integrals Using Auxiliary Functions" J. Mol. Struc. 528:245-253
21. . Guseinov, I.I. & Mamedov, B. A., 2000, "On the Calculation of Arbitrary Multielectron Molecular Integrals over Slater-Type Orbitals Using Recurrence Relations for Overlap Integrals. II. Two Center Expansion Method", Int. J. Quant. Chem. 81: 117–125.
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. Aringazin, A. K. & Kucherenko, M. G., 2000, "Exact Solution of the Restricted Three-Body Santalli-Shillady Model of H₂ Molecule" arXiv; Physic/0001056: 23.
24. Guseinov, I.I. & Mamedov, B. A., 2000, "On the Calculation of Arbitrary Multielectron Molecular Integrals over Slater-Type Orbitals Using Recurrence Relations for Overlap Integrals. I. Single-Center Expansion Method", *Int. J. Quant. Chem.* 78: 146–152.

EKLER

I. HFR programı akış şeması

$$FC=SCE \quad (E1. 1)$$

$K \times K$ C matrisin elemanları $c_{q,i}$ katsayılarından oluşur.

$$C = \begin{pmatrix} c_{1,1} & c_{1,2} & \cdot & \cdot & \cdot & c_{1,K} \\ c_{2,1} & c_{2,2} & \cdot & \cdot & \cdot & c_{2,K} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ c_{K,1} & c_{K,2} & \cdot & \cdot & \cdot & c_{K,K} \end{pmatrix} \quad (E1. 2)$$

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

$$E = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \epsilon_K \end{pmatrix} \quad (E1. 3)$$

$$S^{-1/2} S S^{-1/2} = I \quad (E1. 4)$$

$$S^{-1/2} F C = S^{-1/2} S C E \quad (E1. 5)$$

$$S^{-1/2} F (S^{-1/2} S^{1/2}) C = S^{-1/2} C E \quad (E1. 6)$$

$$S^{-1/2} F S^{-1/2} (S^{-1/2} C) = (S^{-1/2} C) E \quad (E1. 7)$$

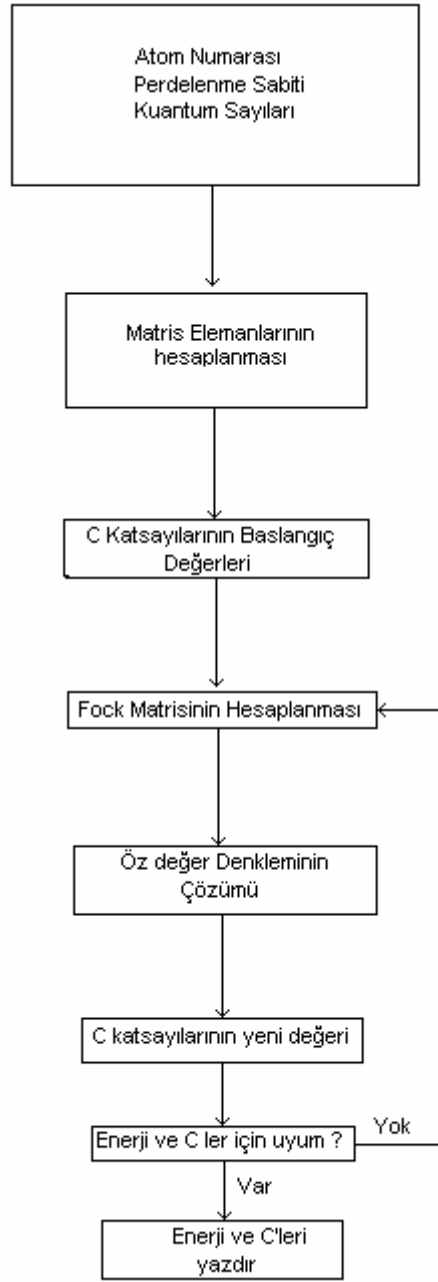
$$F C = C E \quad (E1. 8)$$

$$F = S^{-1/2} F S^{-1/2} \quad (E1. 9)$$

$$C = S^{-1/2} C \quad (E1. 10)$$

$$C = S^{-1/2} C \quad (E1. 11)$$

- 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 E1. 1 HFR denklemleri için akış şeması

TEŞEKKÜR

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

Ayrıca, alıőma arkadaşlarıma ve tezimin hazırlanması aşamasında bana gösterdiği sonsuz destekten dolayı Ali Bağcı'ya teşekkür ederim.