

170483

T.C

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

BAZI ÇOK ELEKTRONLU ATOMLARIN MULTİPLET ENERJİ
ÇİFTLENİM-İZDÜŞÜM KATSAYILARININ HESAPLANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MURAT ERTÜRK

DANIŞMAN

PROF.DR. OSMAN DEMİRCAN

ÇANAKKALE-2004

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

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

Başkan : Prof. Dr. Mehmet Emin ÖZEL



Üye : Prof. Dr. Osman DEMİRCAN



Üye : Prof. Dr. Serhat ÖZDER



Üye : Doç. Dr. İsmail TAHTAN



Üye : Yrd. Doç. Dr. Oktay YILMAZ



Üye :

Kod No: 163

Yukarıda imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Enstitü Müdürü



İÇİNDEKİLER

ÖZ	I
ABSTRACT	II
SİMGELER VE KISALTMALAR	III
ÇİZELGELER	V
1. GİRİŞ	1
2. TEZİN KONUSU VE AMACI	4
3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	5
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	6
4.1 ÇOK ELEKTRONLU ATOMLAR İÇİN KUANTUM KURAMI.....	6
4.1.1 Perdelenmiş Simetrik Alan Yaklaşımı	7
4.1.2 Özdeş Parçacıkların Ayırt Edilemezliği İlkesi.....	12
4.1.3 Determinant Dalga Fonksiyonu.....	14
4.2 MATRİS ELEMANLARININ HESAPLANMASINDA DETERMİNANT DALGA FONKSİYONLARI YÖNTEMİ	17
4.2.1 Tek ve İki Elektronlu Operatörler-Slater Kuramı.....	17
4.2.2 Çok Elektronlu Operatörler ve Matris Elemanları.....	19
4.3 KAPALI KABUKLU ATOMLAR İÇİN HARTREE-FOCK YÖNTEMİ.....	25
4.4 MULTİPLET TERİM ENERJİLERİ.....	33
4.4.1 Kapalı Kabuk Dışında Tek Elektronlu Atomlar.....	33
4.4.2 Açık Kabuklarında İki ve Daha Fazla Elektronlu Atomlar.....	33

4.5 AÇIK KABUKLU BAZI ATOMLARIN VE İYONLARIN ÇİFTLENİM-İZDÜŞÜM KATSAYILARI.....	35
4.5.1 Determinant Dalga Fonksiyonları.....	37
4.5.2 Çiftlenim-İzdüşüm Katsayıları.....	43
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	47
6. ÖZET.....	49
7. SUMMARY.....	50
8. KAYNAKLAR.....	51
TEŞEKKÜRLER.....	52
ÖZGEÇMİŞ.....	53
EK-1.....	54

ÖZ

Çok elektronlu atomların-iyonların özellikleri çeşitli yaklaşım yöntemleri kullanılarak incelenir. Bunlardan, günümüzde yaygın olarak kullanılan Hartree-Fock yöntemidir. Bu yöntemde 'serbest parçacıklar' modelinden faydalanılır. Bu modelde çok elektronlu atomların veya iyonların dalga fonksiyonu Slater determinantlarından oluşur. Determinantı oluşturan tek elektronlu dalga fonksiyonları, enerji formülünde determinant dalga fonksiyonlarına göre varyasyon hesabı yapılarak bulunur.

Çok elektronlu atomların veya iyonların multipler terimlerinin enerjisi için determinant dalga fonksiyonlarına göre matris elemanları hesaplanmaktadır. Multipler terim enerjilerinin belirlenmesinde Guseinov (1998a) tarafından önerilen yöntem kullanılarak çiftlenim-izdüşüm katsayıları hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Perdelenmiş Alan Yaklaşımı, Determinant Dalga Fonksiyonu, Çok Elektronlu Operatörler ve Matris Elemanları, Hartree-Fock Yöntemi, Çiftlenim-İzdüşüm Katsayıları, Multipler Terimlerin Enerjisi.

ABSTRACT

The properties of multielectron atoms and ions are usually investigated by various approximation procedures. Nowadays, most commonly used approach is Hartree-Fock method. This method benefits from 'free particles' model. The total wave function of multielectron atoms or ions is constructed as Slater determinants. One-electron wave functions formed by determinants are obtained by calculating the variation in the energy formula according to determinantal wave function .

Multiplet terms energy of multielectron atoms or ions are calculated by determinantal wave functions. According to new method which is proposed by I.I. Guseinov (1998a), for determinations of multiplet terms energy, coupling-projection coefficients calculated.

Key Words: Screened Field Approach, Determinantal Wave Function, Multi Electron Operators and Matrix Elements, Hartree-Fock Method, Coupling-Projection Coefficients, Multiplet Terms Energy.

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu tezde kullanılan kısaltmalar ve simgeler açıklamalarıyla birlikte aşağıda belirtilmektedir.

<u>Simge</u>	<u>Acıklama</u>
\hat{H}	Hamilton Operatörü
$V(r_\mu)$	Perdelenmiş Alan Potansiyeli
Z	Atom Çekirdeğinin Yüğü
Z'	Atom Çekirdeğinin Perdelenmeden Sonraki Yüğü
N	Elektronların Sayısı
r_μ	μ . Elektronun Çekirdekten Olan Uzaklığı
C	μ . Elektronun Atomun Yüzeyindeki Elektronlarla Olan Etkileşmesi
\hat{H}_0	Serbest Elektronlar İçin Hamilton Operatörü
\hat{W}	Perdelenmiş Alan Yaklaşımında Etkileşme Operatörü
ζ	Perdelenme Sabiti
σ_i	i Numaralı Elektronun Perdelenme Sabiti
\hat{P}	Değiş-Tokuş Operatörü
λ	Yer değiştirme Operatörünün Öz Değeri
\hat{A}	Anti-Simetrikleştirme Operatörü
\hat{M}	Tek ve İki Elektronlu Operatör
\hat{F}^{Nt}	Çok Elektronlu Atomun Toplam Operatörü
HF	Hartree-Fock
\hat{F}	Fock Operatörü
HFR	Hartree-Fock-Roothaan

STO

A_{kl}^j

B_{kl}^j

Slater Atom Orbitali

Coulomb Çiftlenim-İzdüşüm Katsayısı

Değiş-Tokuş (Exchange) Çiftlenim-İzdüşüm
katsayısı



ÇİZELGELER

<u>Çizelge No</u>	<u>Çizelgenin Adı</u>	<u>Çizelgenin Sayfası</u>
Çizelge 4.2.1	5 elektronlu dizgede 3 elektronlu operatör için Toplam oluşturan terim sayısı	20
Çizelge 4.5.1	$1s^1 2p^2$ dizilişi durumunda determinant dalga fonksiyonları	39
Çizelge 4.5.2	$1s^1 2p^2$ dizilişi durumunda mikro durumlar ve terimlere dağılımı	41
Çizelge 4.5.3	$1s^1 2p^2$ dizilişi durumunda terimlerin determinant dalga fonksiyonları ve doğrusal kombinasyon katsayıları	42
Çizelge 4.5.4	Elektronlararası etkileşme durumunda oluşan terimler	43
Çizelge 4.5.5	$1s^1 2p^2$ dizilişinde etkileşimin dikkate alınması durumunda en düşük enerji seviyesi olan 4P terimi için Çiftlenim – İzdüşüm katsayıları	44
Çizelge 4.5.6	$1s^2 2p^1$ dizilişinde etkileşimin dikkate alınması durumunda en düşük enerji seviyesi olan 2P terimi için Çiftlenim – İzdüşüm katsayıları	44
Çizelge 4.5.7	$1s^2 2s^1$ dizilişinde etkileşimin dikkate alınması durumunda en düşük enerji seviyesi olan 2S terimi için Çiftlenim – İzdüşüm katsayıları	45
Çizelge 4.5.8	$1s^2 2s^1 2p^1$ dizilişinde etkileşimin dikkate alınması durumunda en düşük enerji seviyesi olan 3P terimi için Çiftlenim–İzdüşüm katsayıları	45

Çizelge 4.5.9	$1s^2 3d^1$ dizilişinde etkileşimin dikkate alınması durumunda en düşük enerji seviyesi olan 2D terimi için Çiftlenim – İzdüşüm katsayıları	46
Çizelge 4.5.10	$1s^1 2s^1$ dizilişinde etkileşimin dikkate alınması durumunda en düşük enerji seviyesi olan 3S terimi için Çiftlenim – İzdüşüm katsayıları	46



1.GİRİŞ

Periyodik tabloda hidrojen atomundan sonra yer alan atomlar çok elektronlu atomlar olarak adlandırılır. Çok elektronlu atomların incelenmesinde, ortaya çıkan problemler yüzünden Schrödinger denklemi tam olarak çözülemez. Çok elektronlu problem, kuantum mekaniğinde uygulanan yaklaşım yöntemleri ile incelenmeye çalışılmaktadır. İncelenen atomların veya iyonların, elektronlarının sayısı iki veya daha fazla olduğu durumda Schrödinger denklemi, bu sistemler için yaklaşımlarla ve yaklaşık olarak çözülebilmektedir. Böyle çok parçacıklı (atom, iyon, molekül, çekirdek,...) dizgelerin (sistemlerin) incelenmesinde, kendi kendine uyumlu alan (SCF-self consistent field) veya Hartree-Fock (1928,1930) olarak adlandırılan, basit kavramlı, yaklaşım yöntemi kullanılmaktadır.

Bu yöntemde, atomlar veya iyonlarda bulunan çok elektronlu dizge (sistem) için Schrödinger denklemi tek elektronlu denkleme indirgenir. Tek elektronlu denkleme indirmeye yapılması için, N elektronlu atomun veya iyonun N-1 sayıda elektronu, çekirdeğin yükünü veya çekirdeğin elektrik alanını perdelediği varsayılır. Bu yöntem perdelenmiş alan yaklaşımı olarak bilinir. Elektronlar, bu perdelenme etkisiyle çekirdeğin yükünü veya elektrik alanını azaltır ve çok elektronlu problem bu şekilde yaklaşımda bulunularak basitleştirilmeye çalışılır. Bu perdelenmiş alan yaklaşımından faydalanılarak, N elektronlu atomda (veya iyonda) her bir dalga fonksiyonu (orbital) için bir denklem bulunur. N elektronlu atomun elektronları için tanımlanan bu denklemler dizgesine Hartree-Fock (HF) denklemler dizgesi denir.

Çok elektronlu atomları ve bu atomların iyonlarını incelemek için kullanılan perdelenmiş alan yaklaşımından tek elektronlu denklemler elde edilmekle beraber, perdelenmeden dolayı değişen potansiyelin ifadesi belli değildir. Bu perdelenmiş potansiyel veya N elektronlu atomun veya iyonun tek elektronlu dalga fonksiyonları, varyasyon ilkesini uyguladıktan sonra bulduğumuz HF denklemlerinden bulunabilir.

Özdeş parçacıkların ayırt edilemezliği (indistinguishability of identical particles) ilkesi ve serbest elektronlar betisi (modeli) dikkate alındığında, N elektronlu atomun veya iyonun toplam dalga fonksiyonunu belirlemek için Slater (1929) tarafından

önerilen determinant dalga fonksiyonlarından faydalanılır. N elektronlu atomun veya iyonun durumunu belirleyen determinant dalga fonksiyonları, elektronlar (fermion türü parçacık olduğundan) dizgesinin uymuş olduğu anti-simetrik özelliğe sahiptir.

HF denklemlerinin çözümünden bulunan toplam enerji değerleri deneyle %1 civarında hata ile uyum sağlamaktadır. Bu nedenle duyarlılığı yüksek deneysel ölçümler ile, kuramsal olarak çalışılan ve bilgisayar yardımı ile yapılan hesaplamaların daha uyumlu hale getirilmesi için, günümüzde de çeşitli yöntemler denenmektedir. Duyarlı hesaplama sorununu çözmek ve kuramsal olarak deneysel sonuçlarla uyum sağlamak için elektronlararası etkileşmeleri de dikkate almak gerekmektedir. Bunun için Hylleraas (1928-1929) tarafından sunulan iki yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden birincisinde, elektronlararası uzaklığı içeren fonksiyonlar, HF denklemlerinin çözümünden sonra belirlenen determinant dalga fonksiyonları ile çarpılarak deneysel sonuçlarla uyum sağlamaya çalışılmıştır. Buna literatürde Hylleraas ilişkili dalga (correlated wave function) yöntemi denir. Hylleraas'ın ikinci önerdiği yöntem ise diziliş etkileşimi (configuration interaction) yöntemi denir. Bu yöntemle göre elektronlar dizgesinin dalga fonksiyonu, birbirinden farklı olan dizilişlerin dalga fonksiyonlarının doğrusal kombinasyonlarından bulunur.

Daha kullanışlı olan, Hylleraas'ın birinci önerdiği yöntemden (Hylleraas yöntemi) faydalanmak için ortaya çıkan matris elemanlarının hesaplanması gerekir. Matris elemanlarının hesaplanmasında ortaya çıkan matematiksel zorlukların giderilebilmesi için yapılan kuramsal çalışmalar son yıllarda ilerlemeler sağlamıştır.

Bu çalışmada, kapalı ve açık kabuklu dizgeler (atom, iyon, molekül,...vs) için literatüre İsrail Guseinov (Hüseyin, ÇOMÜ Fizik Böl., Çanakkale) (1998a,1998b) tarafından sunulan yeni yöntem kullanılmıştır. Multiplet terim enerjilerinin hesaplanması için, toplam enerjinin genel ifadesinde bulunan Çiftlenim-İzdüşüm katsayıları, elektronların değişik dizilimi (konfigurasyon) durumunda çok elektronlu atomlar ve bunların iyonları için sayısal olarak hesaplanmıştır. Tek açık kabuklu ve kapalı kabuklu atom ve iyon için Roothaan (1951,1960) tarafından önerilen yöntemden faydalanılır. Açık kabuklarının sayısı iki veya daha fazla olan atomlar ve iyonlar için, Guseinov yönteminden faydalanılarak hesaplamalar yapılabilmektedir. Yeni yöntemle

ilk kez hesaplanan çiftlenim-izdüşüm katsayıları, özdeş parçacıkların ayırt edilemezliği ilkesi dikkate alınarak bulunan enerjinin genel formülünde yer almaktadırlar. Dört indisli olan bu katsayılar A_{kl}^{ij} Coulomb ve B_{kl}^{ij} değiş-tokuş (exchange) Çiftlenim-İzdüşüm katsayıları olarak adlandırılırlar. Hartree-Fock-Roothaan (HFR) denklemlerini yeni önerilen yöntemle çözmek için çiftlenim-izdüşüm katsayıları hesaplanmalı ve atom-iyon için dalga fonksiyonlarının (orbitallerin) perdelenme katsayıları dikkate alınmalıdır. HFR denklemler dizgesinin çözümünden dalga fonksiyonları ve her bir dalga fonksiyonunun enerjileri bulunabilecektir.



2. TEZİN KONUSU VE AMACI

Tezin amacı, çok elektronlu atomların ve iyonların, elektron dizilişine göre değişen multipler terim dalga fonksiyonlarının belirlenmesi ve multipler terim enerjilerinin hesaplanması için gerekli Çiftlenim-İzdüşüm katsayılarının I.I Guseinov (1998a,1998b) tarafından önerilen yeni yöntemle hesaplanmasıdır. Çok elektronlu atomlar ve iyonlar için multipler terim enerji Çiftlenim-İzdüşüm katsayıları, yeni önerilen Guseinov yöntemi ile ilk kez hesaplanacaktır. Açık kabuklu, çok elektronlu atomlar ve iyonlar için hesaplanacak bu katsayılar, literatürde bilinen tek açık kabuklu durumda yapılabilen hesaplamalardan farklı olarak, değişik dizilişe sahip birden fazla açık kabuk durumunda bulunan (He^+ , Li , Li^+ , Be , Be^+ , Be^{++} , B , B^+ , B^{++} , ...vb.) atomlar ve iyonlar için multipler terim enerjilerinin kuramsal olarak hesaplanmasında kullanılabilir.

Multipler terim enerjilerinin hesaplanması, özellikle astrofizik çalışmalarında, atom tayflarının (spektrumların) belirlenmesi ve incelenmesinde çok önemlidir. Atom tayflarının incelenmesi deneysel veya yarı-deneysel yollarla yapılabilmektedir. Multipler terim enerji Çiftlenim-İzdüşüm katsayılarının ve multipler terim dalga fonksiyonlarının bulunması ile, ele alınan farklı dizilişe sahip çok elektronlu atomların ve iyonların fiziksel ve kimyasal (elektronik enerji geçişlerine karşılık gelen frekanslar, geçiş olasılığı,...vs) özellikleri incelenebilecektir. Böylece yeni yöntemin sınanması için, hesaplanabilecek multipler terim enerji değerleri ile literatürdeki değerler karşılaştırılabilir.

3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bir veya daha fazla açık kabuk durumunda bulunan, değişik dizilişe sahip atom ve iyon türleri için multipler terim enerji Çiftlenim-İzdüşüm katsayıları, Guseinov (Hüseyn) tarafından önerilmiş fakat yeni yöntemle daha önce hesaplanmamıştır. Literatürde bilinen (Roothaan 1960,1951) kapalı ve tek açık kabuklu elektron dizilişi durumundan farklı olarak, birden fazla açık kabuğa sahip elektron dizilişi durumunda da enerji hesaplamalarının yapılabilmesi için yeni yöntem uygulanacaktır. Uygulayacağımız yeni yöntem ile bulacağımız katsayılar ilk kez hesaplanacaktır.

Yeni yöntemde, periyodik tablodaki atomların ve bunların iyonlarının elektron dizilişlerinden belirlenen multipler terimlerinin enerjisi için tek bir formül bulunmaktadır. Varyasyon ilkesini dikkate alarak, atomlar için bulunan Hartree-Fock denklemleri, söz konusu Çiftlenim-İzdüşüm katsayılarını içermektedir. Böylece yeni yöntemle tezde bulunacak multipler terim Çiftlenim-İzdüşüm katsayılarından yararlanılarak, Hartree-Fock denklemleri çözülebilecektir. Bu çözümlerden faydalanılarak fiziksel ve kimyasal özellikler incelenebilecektir.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 ÇOK ELEKTRONLU ATOMLAR İÇİN KUANTUM KURAMI

Kuantum mekaniğinin keşfinden sonra, çok elektronlu atom, iyon ve molekülerin özelliklerinin anlaşılması için yapılan çalışmalar devam etmektedir. Çok elektronlu atomlar için varolan problemler, yaklaşım yöntemleri ile incelenebilmektedir. Çok elektronlu problem, Schrödinger'in tek elektronlu hidrojen atomu için çözdüğü denklemin, çok elektronlu atomlar-iyonlar ve moleküllere yaklaşımlarda bulunularak uygulanmasıyla çözülmeye çalışılır. Bu yaklaşım yöntemlerinden günümüzde en yaygın olanı ise Hartree-Fock olarak adlandırılan yöntemdir. Bu yöneme kendi kendine uyumlu alan (self consistent field theory) yöntemi de denir.

Bu yöneme göre N elektronlu atomun Schrödinger denklemi, tek elektronlu denkleme indirgenir. Bu indirgeme yapılırken $N-1$ sayıda elektronun, atom çekirdeğinin yükünü veya çekirdeğin elektrik alanını perdelediği varsayılır. Bu durumda her bir elektron diğer elektronların perdelenmesi altındaki elektrik alanında bulunur. Bu yaklaşımda, perdelenen atom çekirdeğinin oluşturduğu elektrik alanı Coulomb alanından farklı olacaktır. Bu potansiyelde perdelenmiş potansiyeldir. Bu durumda elektronlar perdelenmiş potansiyelin etkisindedirler.

Atomlardaki etkileşmeler, elektrik ve magnetik etkileşmeleri içermek üzere çeşitlidir. Bu etkileşmelerde, elektriksel kuvvetler magnetik kuvvetlerden oldukça büyüktür. Bu yüzden önce elektriksel etkileşmeler dikkate alınarak, ele alınan dizge (sistem) incelenebilir. Magnetik kuvvetler ise tedirginlik (pertürbasyon) kuramı uygulanarak incelenebilir.

Çok elektronlu atomlar ve iyonlar, perdelenmiş alanın özel durumu olan perdelenmiş simetrik (bakışım) alan durumu ile incelenecektir.

4.1.1 Perdelenmiş Simetrik Alan Yaklaşımı

Sadece elektriksel etkileşmeler dikkate alındığı durumda Hamilton operatörü, N elektron sayısını ve n ise (n > 1 molekül durumu) çekirdeklerin sayısını göstermek üzere:

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - \sum_a^n \frac{Z_a e^2}{r_{a\mu}} \right) + \sum_{\mu < \nu}^N \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \quad (4.1.1)$$

ile ifade edilir. Burada ikinci toplam, elektronların birbirleriyle olan etkileşmesini göstermektedir. Elektronlararası etkileşme enerjisi, atom çekirdeği ile elektronlar arasındaki etkileşme enerjisine yakındır. Bu durumda pertürbasyon yöntemini uygulamak zordur. Bu yöntemi uygulamak için perdelenmiş alan yaklaşımından faydalanılır. Perdelenmiş alan yaklaşımı, küresel simetrik atomlar için geçerli bir yaklaşımdır.

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

$$V(r_{\mu}) = -\frac{Z' e^2}{r_{\mu}} \quad Z' = Z - (N - 1) \quad (4.1.2)$$

şeklinde olur. Buradaki Z' , elektronların perdelemesi dikkate alındığında atom çekirdeğinin azalmış olan yük miktarıdır. μ numaralı elektronun diğer elektronlara göre atom çekirdeğine çok yakın olduğu durumda etkileşme potansiyeli:

$$V(r_{\mu}) = -\frac{Z'(r_{\mu}) e^2}{r_{\mu}} \quad Z'(r_{\mu}) = (Z - r_{\mu} C) \quad (4.1.3)$$

ifadesiyle belirlenir. C sabiti yüzeydeki elektronlarla olan toplam etkileşmeyi göstermektedir. Burada perdelenmiş yük uzaklığa da bağlıdır. Potansiyel ifadesi de

perdelenmiş potansiyeldir. $V(r_\mu)$ potansiyelini bulmak için varyasyon ilkesinden faydalanılarak denklemler bulunur. Bu denklemlere Hartree-Fock denklemleri denir. Bu çözüm yöntemi “kendi kendine uyumlu alan yöntemi” diye adlandırılır. Bu yöntemle bulunan sonuçlar deneysel olarak elde edilen verilerle tam olarak uyum sağlamamaktadır. Bunun nedeni, Pauli dışarlama ilkesinin dikkate alınmamasıdır. Çok elektronlu bir atomda enerji değerinin hesaplanabilmesi için (4.1.1) ile verilen Hamilton operatörü $+V(\vec{r}_\mu)$ ve $-V(\vec{r}_\mu)$ eklenip çıkarılarak şu şekilde yazılır:

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{\mu=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_\mu^2 + V(\vec{r}_\mu) \right)}_{1.\text{terim}} + \underbrace{\sum_{\mu=1}^N \left(-V(\vec{r}_\mu) - \sum_a^n \frac{Z_a e^2}{r_{a\mu}} \right)}_{2.\text{terim}} + \underbrace{\sum_{\mu < \nu}^N \frac{e^2}{r_{\mu\nu}}}_{3.\text{terim}} \quad (4.1.4)$$

Burada 1.terim serbest elektronlar için Hamilton operatörüdür. 2.terim çıkarılan $-V(\vec{r}_\mu)$ potansiyelinin etkisiyle göreceli olarak daha küçük değerli olacaktır. 3.terim ise elektronlar arasındaki Coulomb öteleme enerjisini göstermektedir. (4.1.4) denklemini sembolik olarak,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{w} \quad (4.1.5)$$

şeklinde yazabiliriz ve burada

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mu=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_\mu^2 + V(\vec{r}_\mu) \right) \quad (4.1.6)$$

$$\hat{w} = \sum_{\mu=1}^N \left(-V(\vec{r}_\mu) - \sum_a^n \frac{Z_a e^2}{r_{a\mu}} \right) + \sum_{\mu < \nu}^N \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \quad (4.1.7)$$

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

$$\hat{H}_0 \Psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N) = \sum_{\mu=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 + V(\vec{r}_{\mu}) \right) \Psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N) = E_0 \Psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (4.1.8)$$

şeklinindedir.

Bu denklemdeki $V(r_{\mu})$ potansiyeli, atomlar için merkezci alan potansiyelidir. Moleküller için bu potansiyel \vec{r}_{μ} konum vektörüne bağlı $V(\vec{r}_{\mu})$ potansiyelidir. Çok elektronlu atomlar incelenirken kullanılan merkezci alan potansiyeli $V(r_{\mu})$, küresel simetriktir. Bunun nedeni atomun geometrik olarak küresel simetriye sahip olmasıdır. Lineer moleküller için potansiyel eksensel simetriye sahiptir. Lineer olmayan molekül durumunda ise molekülün geometrik simetrisi $V(\vec{r}_{\mu})$ 'nin simetrisi ile aynıdır. İncelenen dizgelere göre potansiyel hakkında, dizgenin geometrik özelliklerden faydalanılarak, atom, iyon ve moleküllerde olduğu gibi, bilgi edinilebilir. Bu durumda \hat{H}_0 operatörü de dizgenin simetrisinin özelliklerini taşır. (4.1.8) denkleminde $r_{\mu\nu}$ gibi bağımlı değişkenleri içeren terim olmadığına göre, değişkenlerine ayırma yöntemi ile çözülebilir:

$$\Psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N) = u(x_1) u(x_2) u(x_3) \dots u(x_N) \quad (4.1.9)$$

(4.1.9) denklemi (4.1.8)'de yerine yazılır ve (4.1.9)'a bölünür:

$$\frac{\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V(\vec{r}_1) \right) u(x_1) u(x_2) u(x_3) \dots u(x_N)}{u(x_1) u(x_2) u(x_3) \dots u(x_N)} \quad (4.1.10)$$

ifadesinde, operatör sadece $u(x_1)$ etkiyecektir ve denklem

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V(\vec{r}_1)\right) \frac{u(x_1) u(x_2) u(x_3) \dots u(x_N)}{u(x_1) u(x_2) u(x_3) \dots u(x_N)} + \dots = E_0 \frac{u(x_1) u(x_2) u(x_3) \dots u(x_N)}{u(x_1) u(x_2) u(x_3) \dots u(x_N)} \quad (4.1.11)$$

$$\frac{\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V(\vec{r}_1)\right) u(x_1)}{u(x_1)} + \dots = E_0 \quad (4.1.12)$$

şekline getirilir. Değişkenlerine ayırma yöntemi ile (4.1.8) denkleminin çözümü (4.1.9)

$$E_0 = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \dots + \epsilon_N = \sum_{\mu=1}^N \epsilon_{\mu} \quad (4.1.13)$$

ve (4.1.13) olarak bulunur. Bu yöntemde aynı numaralı terimler birbirlerine eşit yazılır:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V(\vec{r}_1)\right) u(x_1) = \epsilon_1 u(x_1) \quad (4.1.14)$$

veya

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

ile gösterilir. $\mu = 1, 2, 3 \dots N$ kadar değer alır. (4.1.15) denklemini genel olarak

$$\sum_{\mu=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})\right) u(x) = \epsilon u(x) \quad (4.1.16)$$

şeklinde yazılabilir. Elde edilen (4.1.16) denklemi çözüldükten sonra, (4.1.15) denkleminde numaralar eklenerek sonuca ulaşılır. Böylece perdelenmiş alan

yaklaşımında bulunularak, N elektronlu atomun veya iyonun Schrödinger denklemi, tek elektronlu denkleme indirgenir ve böylece N elektronlu atomun dalga fonksiyonu bulunmuş olur. Özel olarak, küresel simetriye sahip atomlar için merkezci alan durumu geçerli olacaktır:

$$V(\vec{r}) = V(r) \quad (4.1.17)$$

Çok elektronlu problem, tek elektronlu probleme indirilirken etkileşme potansiyeli olan

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (4.1.18)$$

perdelenmeden dolayı (4.1.18) denkleminde farklı olacaktır. Çok elektronlu atom probleminde, merkezci alan durumunda Schrödinger denkleminin çözümü önemlidir.

Merkezcil alana sahip atomlar için Schrödinger denkleminin çözümü radyal ve küresel olmak üzere iki çarpandan oluşur ve U dalga fonksiyonunu göstermek üzere çarpanlar:

$$U_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (4.1.19)$$

şeklinde gösterilir. Küresel $Y_{lm}(\theta, \phi)$ fonksiyonları, \hat{M}^2 ve \hat{M}_z operatörlerinin öz fonksiyonlarıdır. Radyal dalga fonksiyonu

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} R_{nl}(r) \quad (4.1.20)$$

denklemindeki gibi yazılır ve radyal denklemi çözmek için $V(r)$ potansiyeli belli olmalıdır. Bu durumda tek elektronun ϵ_{nl} ile gösterilen enerjisi de bulunmuş olur. Potansiyel belli olduğunda, öz değer ve öz fonksiyon bulunur. $V(r)$ potansiyeli

perdelenmeden dolayı, $V(r, \zeta)$ şeklinde ve perdelenme sabiti olan ζ ' ya da bağlı olacaktır. Perdelenme sabitinin bulunması için çeşitli yöntemler vardır. Bu yöntemler: Hatree-Fock yöntemi, Slater kuralları ve N.Bessis ve G. Bessis'in (Bessis-Bessis) analitik yöntemidir. Bu çalışmada, analitik yöntem olan Bessis-Bessis (1981) yöntemi ile perdelenme sabiti bilgisayardan faydalanılarak minimal baz ve genişletilmiş baz durumları için elektron dizilişine bağlı olarak

$$\zeta_i = \frac{Z - \sigma_i}{n_i} \quad (4.1.21)$$

formülü ile hesaplanmıştır (Ek-1). Burada ζ perdelenmeyi, σ_i i numaralı elektronun perdelenme sabitini ve n baş kuantum sayısını gösterir.

4.1.2 Özdeş Parçacıkların Ayırt edilemezliği İlkesi

Atom ve moleküllerde elektriksel etkileşmeler, magnetik etkileşmelerden (spin-spin, orbital-spin,...) oldukça büyüktür $(\frac{v}{c})^2$ ile orantılıdır). Bu durumda magnetik etkileşmeleri dikkate alınmadan sadece elektriksel etkileşmeler göz önüne alınabilir. Ancak her iki etkileşmede dikkate alındığında bile Hamilton operatörünün önemli bir simetri özelliği vardır. Bu operatör özdeş parçacıkların koordinatlarının yer değiştirmesine göre simetriktir:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{elektrik}} + \hat{V}_{\text{magnetik}} + \hat{V}_{\text{elektromagnetik}} + \hat{V}_{\text{rölativistik}} \quad (4.1.22)$$

$$\hat{P}_{12} \hat{H}(1, 2) = \hat{H}(2, 1) = \hat{H}(1, 2) \quad (4.1.23)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_2^2 + \nabla_1^2) \quad (4.1.24)$$

burada \hat{P} yer değiştirme operatörüdür. Yer değiştirme operatörü aynı zamanda Hermityen operatördür ve Hamilton operatörü ile sıra değiştirme (komütatif) özelliğine sahiptir:

$$\hat{P}_{\mu\nu} \hat{H}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_\mu, x_\nu, \dots, x_N) = \hat{H}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_\mu, x_\nu, \dots, x_N) \hat{P}_{\mu\nu} \quad (4.1.25)$$

Hamilton operatörünün öz fonksiyonu olan $\Psi(\dots x_\mu, x_\nu, \dots)$ aynı zamanda Hamilton operatörü ile komütatif olan yer değiştirme operatörünün de öz fonksiyonudur:

$$\hat{P}_{\mu\nu} \Psi(\dots x_\mu, x_\nu, \dots) = \lambda \Psi(\dots x_\mu, x_\nu, \dots) \quad (4.1.26)$$

λ yer değiştirme operatörünün öz değeridir. $\lambda = \pm 1$ değerlerini alır. Özdeş parçacıklar sisteminin dalga fonksiyonu, yer değiştirmelere göre simetrik veya anti-simetrik olacaktır.

Spini kesirli sayıda olan $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots)$ parçacıklar için anti-simetrik dalga fonksiyonu (Ψ_a), spini tam sayıda olan $(0, 1, 2, \dots)$ parçacıklar için simetrik dalga fonksiyonu (Ψ_s) geçerlidir. Anti-simetrik özellikte dalga fonksiyonuna sahip parçacıklar Fermi-Dirac istatistiğine uyarlar. Spini simetrik özelliği olan parçacıklar ise Bose-Einstein istatistiğine uyarlar.

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

$$\left| \hat{P}_{\mu\nu} \Psi_a(\dots x_\mu, x_\nu, \dots) \right|^2 = \left| \pm \Psi_a(\dots x_\mu, x_\nu, \dots) \right|^2 = \left| \Psi_s(\dots x_\mu, x_\nu, \dots) \right|^2 \quad (4.1.27)$$

yer değiştirmeden önce ve sonra olasılığın aynı olduğu görülür. Bu özelliğe özdeş parçacıkların ayırt edilemezliği (indistinguishability of identical particles) ilkesi diye adlandırılır. Koordinatlara göre yer değiştirme olursa fiziksel özellikler değişmez kalır. Özdeş parçacıklar kuantum mekaniğine göre seçilmezdirler. Tüm etkileşmeleri dikkate aldığımızda bile bu seçilmezlik ilkesi geçerlidir. Bu ilke dikkate alındığında Pauli ilkesi, seçilmezlik ilkesinin özel durumu olarak ortaya çıkar.

Elektron bulutlarının keşiştiği bölgelerde elektronlar seçilmezdirler. Bu elektronların 4 kuantum sayısı da $(nlm_l m_s)$ aynı olamaz. Bunun nedeni elektron bulutlarının keşiştiği yerde ortaya çıkan değiş-tokuş (exchange) kuvvetleridir. Bu kuvvetler yardımıyla periyodik tablo ve özellikleri daha iyi anlaşılır.

4.1.3 Determinant Dalga Fonksiyonu

Atomlar da bulunan elektronlar: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1 \dots$ şeklinde dizilişe (konfigürasyona) sahiptirler. Her bir elektron için dalga fonksiyonu, tek elektronlu $u_n(x)$ atom-spin orbitalleri olarak tanımlanır:

$$u_n(x) = u_i(x) u_{m_s}(\sigma) \quad (4.1.28)$$

$$u_i = u_{nlm_l} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (4.1.29)$$

$$u_{m_s}(\sigma) = \delta_{m_s \sigma} \quad (4.1.30)$$

burada $n \equiv im_s$, $i \equiv nlm_l$, $x \equiv x\sigma$ ve $x \equiv xyz$. Tek elektronlu dalga fonksiyonları, uzay koordinatları ve spin koordinatları ile ifade edilmiş olur.

Hamilton operatörü, magnetik ve rölativistik gibi etkileşmelerin ihmal edilmesi durumunda genel olarak (4.1.1) denklemi ile yazılır ve özel durum olarak bu denklem:

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - \sum_a^n \frac{Z_a e^2}{r_{a\mu}} \right) + \sum_{\mu < \nu}^N \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \quad (4.1.31)$$

$n=1$ atom için Hamilton operatörüdür, $n>1$ ise molekül için Hamilton operatörüdür. (4.1.31) ifadesinden faydalanarak,

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (4.1.32)$$

denklemini çözmek mümkün değildir. Perdelenmiş alan yaklaşımından faydalanılarak (4.1.5) denkleminde $\hat{W}=0$ yazarak, elektronlararası etkileşmeleri dikkate almadan, serbest elektronlar modeli oluşturulur ve çok elektronlu problem tek elektronlu probleme indirgenir. Tek elektronlu problemin çözümü olarak $u_n(x)$ tek elektronlu dalga fonksiyonu ile gösterilir. Bu durumda çok elektronlu atomun dalga fonksiyonu olarak (4.1.9)'u elde edilir. Elde edilen (4.1.9) denkleminde ki dalga fonksiyonu anti-simetrik özelliğe sahip değildir. Elektronlar özdeş parçacıklardır ve seçilmezlik ilkesinin geçerli olabilmesi için elektronlar dizgesinin dalga fonksiyonunun anti-simetrikleştirilmesi gerekir. Anti-simetrikleştirme işlemi ile serbest elektronlar dizgesinin dalga fonksiyonu elde edilir ve matematiksel ifadesi

$$U = \sum_P^{N!} \epsilon_P u_{n_1}(x_1) u_{n_2}(x_2) u_{n_3}(x_3) \dots u_{n_N}(x_N) \quad (4.1.33)$$

şeklinde olur. Burada \hat{P} yer değiştirme operatörüdür. Bu ifade N katlı determinantın açılımıdır ve sistemin dalga fonksiyonu Slater determinantları olarak adlandırılan determinantlardan oluşur. Slater determinantı sembolik olarak:

$$U = \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{A} [u_{n_1}(x_1) u_{n_2}(x_2) \dots u_{n_N}(x_N)] \quad (4.1.34a)$$

şeklinde ifade edilir. Burada \hat{A} operatörü anti-simetrikleştirme operatörü olarak tanımlanır. Bu denklem açık olarak determinant şeklinde yazılarak ifadesi

$$U = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_{n_1}(x_1) & u_{n_2}(x_1) & \cdot & \cdot & \cdot & u_{n_N}(x_1) \\ u_{n_1}(x_2) & u_{n_2}(x_2) & \cdot & \cdot & \cdot & u_{n_N}(x_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ u_{n_1}(x_N) & u_{n_2}(x_N) & \cdot & \cdot & \cdot & u_{n_N}(x_N) \end{vmatrix} \quad (4.1.34b)$$

şeklinde gösterilir.

Bu formüllerden görüldüğü gibi serbest elektronlar modelinde her bir elektron 4 kuantum sayısı ile gösterilir. Serbest elektronlar modelinden bulunan, seçilmezlik ilkesinin matematiksel ifadesi olan, Slater determinantının bir özelliği olarak iki elektronun 4 kuantum sayısı da aynı olduğu durumda ($n_1 \equiv n_2$), determinantın iki sütunu da aynı olacağı için determinantın değeri sıfıra eşit olacaktır. Bu durumun bulunma olasılığı da sıfır olur. Bu durum özel olarak Pauli dışarlama ilkesi olarak adlandırılır. Pauli ilkesi koordinatlara göre de söylenebilir. İki elektronun bulunduğu koordinatlar aynı ($x_1 \equiv x_2$) olduğu zaman determinantın iki satırı aynı olur ve bu durumda determinantın değeri yine sıfıra eşit olacaktır. Pauli ilkesi elektronlararası etkileşmenin olmadığı veya ihmal edilebildiği durumda geçerli olur.

Seçilmezlik ilkesi ve özdeş parçacıkların anti-simetrik dalga fonksiyonuna sahip olma özelliğinden faydalanılarak

$$\Psi_a(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \Phi(xyz) s(\sigma) \quad (4.1.35)$$

yazılabilir ve (4.1.35) ifadesinde $\Phi_a S_s$, $\Phi_s S_a$ gibi durumlar ortaya çıkar. Bu iki çarpım, dalga fonksiyonunun anti-simetrik olması özelliğini sağlayacaktır. İki parçacıktan oluşan sistem için S=0 Singlet, S=1 Triplet spin fonksiyonları bulunur. Yer değiştirmelere göre, Singlet spin fonksiyonları anti-simetrik, Triplet spin fonksiyonları

simetrik özelliğe sahiptir. Bu çalışmada Slater determinant dalga fonksiyonları kullanılarak hesaplamalar yapılacaktır.

4.2 MATRİS ELEMANLARININ HESAPLANMASINDA DETERMİNANT DALGA FONKSİYONLARI YÖNTEMİ

4.2.1 Tek ve İki Elektronlu Operatörler-Slater Kuramı:

Çok elektronlu atom ve moleküller için elektronlarının yer değiştirmelerine göre simetrik operatörün beklenen değeri veya geçiş olasılığı, determinant dalga fonksiyonları kullanılarak hesaplanmalıdır. Determinant dalga fonksiyonlarını U ve V ile gösterirsek beklenen değer eşitliği:

$$\langle M \rangle = \int U^* \hat{M} V d\tau \quad (4.2.1)$$

ile gösterilir. U ve V farklı determinantlardır. \hat{M} tek ve iki elektronlu operatörü gösterir. Burada $d\tau$ ise elektronların uzay koordinatlarına göre integral, spin koordinatlarına göre toplamı gösterir ve

$$d\tau = \sum_{\sigma_1 = \pm \frac{1}{2}} dx_1 dy_1 dz_1 \sum_{\sigma_2 = \pm \frac{1}{2}} dx_2 dy_2 dz_2 \dots \sum_{\sigma_N = \pm \frac{1}{2}} dx_N dy_N dz_N \quad (4.2.2)$$

formülü ile ifade edilebilir. Determinant dalga fonksiyonlarına göre tek ve iki elektronlu operatörler için Slater (1929,1931,1960) tarafından teorem ispat edilmiştir.

Slater teoreminde perdelenmiş alan yaklaşımı kullanılmıştır. Perdelenmiş alan yaklaşımında dizgenin Hamilton operatörü (4.1.5) denklemi ile verilir. Burada kalan "Coulomb etkileşmesini" dikkate alınabilir. $\hat{W} \neq 0$ veya çok küçük olduğu durumda pertürbasyon kuramı (I.N. Levine (1983), Slater (1960) ve L.Pilar Frank (1990)) uygulanabilir. Pertürbasyon kuramına göre birinci yaklaşımda enerjiyi hesaplamak için dalga fonksiyonu sıfıncı yaklaşımda kullanılır. Enerji ifadesi $E = E^0 + E^1$ ise dalga

fonksiyonu için $\Psi = \Psi^0 + \Psi^1 \cong \Psi^0$ kullanılır. Böylece E^1 değerini hesaplamak için determinant dalga fonksiyonlarından faydalanmak yeterlidir. Burada enerji hesabı için, determinant dalga fonksiyonlarına göre matris elemanı iki bölüme ayrılarak

$$E = \underbrace{\int U^* \hat{H}_0 U d\tau}_{E^0} + \underbrace{\int U^* \hat{W} U d\tau}_{E^1} \quad (4.2.3)$$

Şeklinde yazılır. (4.2.3) ifadesi birleştirilerek,

$$E = \int U^* \left(\hat{H}_0 + \hat{W} \right) U d\tau = \int U^* \hat{H} U d\tau \quad (4.2.4)$$

denklemi elde edilir. Böylece birinci yaklaşımda enerji için (4.2.4) ifadesi bulunur. Determinantların özelliklerinden faydalanarak U ve V determinantları sembolik olarak yazılabilir:

$$U = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\hat{p}}^{N!} \prod_{\mu=1}^N U_{n_{\mu}} \left(x_{\hat{p} \mu} \right) \quad (4.2.5)$$

$$V = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\hat{p}}^{N!} \prod_{\nu=1}^N V_{m_{\nu}} \left(x_{\hat{p} \nu} \right) \quad (4.2.6)$$

(4.2.5) ve (4.2.6) denklemlerinde yer değiştirmeler koordinatlara göre yazıldı. Aynı yer değiştirmeleri kuantum sayıları için de yazılabilir:

$$U = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\hat{p}}^{N!} \prod_{\mu=1}^N U_{n_{\hat{p} \mu}} \left(x_{\mu} \right) \quad (4.2.7)$$

$$V = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\hat{P}}^{N!} \prod_{\nu=1}^N V_{m_{\hat{P}\nu}}^{\Lambda} (x_{\nu}) \quad (4.2.8)$$

Bu formüllerde yer değiştirme operatörü ($xyz\sigma$) koordinatlarını veya ($n_l m_l$) ile gösterilen kuantum sayılarının yerlerini değiştirir. (4.2.7) ve (4.2.8) denklemleri (4.2.1) denkleminde yerine yazılarak:

$$M_{UV} = \int U^* \hat{M} V d\tau = \frac{1}{N!} \int \sum_{\hat{P}}^{N!} \prod_{\mu=1}^N U_{n_{\mu}}^{\Lambda} (x_{\hat{P}\mu}) \hat{M} \sum_{\hat{Q}}^{N!} \prod_{\nu=1}^N V_{m_{\nu}}^{\Lambda} (x_{\hat{Q}\nu}) d\tau \quad (4.2.9)$$

elde edilir. (4.2.9) denkleminde bulunan U_n ve V_m determinant dalga fonksiyonları birbirleri ile ortogonal (dik) ve normaldirler. Bu fonksiyonların argümanları da aynıdır. Slater teoremi olarak adlandırılan bu teoremden çok katlı, N elektron sayısına bağlı determinantlar matematiksel hesaplamaları zorlaştırmaktadır.

4.2.2 Çok Elektronlu Operatörler ve Matris elemanları:

Matris elemanlarının hesaplanmasındaki matematiksel zorluklar, I.I. Guseinov (1998b) tarafından t-elektronlu operatör için, sadeleştirilmiş ve matematiksel zorluklar basitleştirilmiştir. Guseinov yönteminde N elektronlu atomun toplam operatörü:

$$\hat{F}^{\Lambda Nt} = \begin{cases} \sum_{\mu_1=1}^{N-t+1} \sum_{\mu_2=\mu_1+1}^{N-t+2} \dots \sum_{\mu_t=\mu_{t-1}+1}^N \hat{f}^t(x_{\mu_1 \mu_2 \dots \mu_t}) & 1 \leq t \leq N \\ 1 & t = 0 \end{cases} \quad (4.2.10)$$

ile tanımlanır. Böylece t , $0 \leq t \leq N$ arasında değerler alır. Çok elektronlu atomun toplam operatörünün, t-elektronlu operatörlerin toplamı olduğu görülür. Toplamların sayısı t kadar olur. \hat{f}^t operatörü t! kadar yer değiştirmelere göre simetriktir ve sistemin

operatörü \hat{F}^{Nt} ise, $N!$ kadar yer değiştirmelere göre simetrik operatrdur. \hat{F}^{Nt} Operatrndeki toplam terim sayısı ise,

$$\frac{N!}{t!(N-t)!} \quad (4.2.11)$$

formülü ile belirlenir. Örneğin 5 elektronlu bir sistemde, $t=3$ elektronlu operatör durumunda, operatörde 10 tane terim tablo halinde gösterilirse:

Çizelge 4.2.1 5 elektronlu dizgede 3 elektronlu operatör için toplam oluşturan terim sayısı.

μ_1	μ_2	μ_3
1	2	3
1	2	4
1	2	5
1	3	4
1	3	5
1	4	5
2	3	4
2	3	5
2	4	5
3	4	5

olduğu görülür. Hesaplamalar yapılırken kullanılan çok elektronlu atomun toplam operatörü, örneğin 5 elektronlu atomun 3 elektronlu \hat{f}^3 operatörlerine göre toplam \hat{F}^{53} operatörü

$$\begin{aligned} \hat{F}^{53} = & \sum_{\mu_1=1}^3 \sum_{\mu_2=\mu_1+1}^4 \sum_{\mu_3=\mu_2+1}^5 \hat{f}^3(x_{\mu_1 \mu_2 \mu_3}) = \hat{f}^3(x_{123}) + \hat{f}^3(x_{124}) + \hat{f}^3(x_{125}) + \hat{f}^3(x_{134}) + \\ & \hat{f}^3(x_{135}) + \hat{f}^3(x_{145}) + \hat{f}^3(x_{234}) + \hat{f}^3(x_{235}) + \hat{f}^3(x_{245}) + \hat{f}^3(x_{345}) \end{aligned} \quad (4.2.12)$$

denklemi ile belirlenir. Burada koordinatların indisleri ile

$$\begin{aligned} x_{123} = r_{12} r_{13} r_{23}, \quad x_{124} = r_{12} r_{14} r_{24}, \quad x_{125} = r_{12} r_{15} r_{25}, \quad x_{134} = r_{13} r_{14} r_{34}, \\ x_{135} = r_{13} r_{15} r_{35}, \quad x_{145} = r_{14} r_{15} r_{45}, \quad x_{234} = r_{23} r_{24} r_{34}, \quad x_{235} = r_{23} r_{25} r_{35}, \\ x_{245} = r_{24} r_{25} r_{45}, \quad x_{345} = r_{34} r_{35} r_{45} \end{aligned} \quad (4.2.13)$$

ifadeleri gösterilmiş olur. t-elektronlu operatör olan \hat{f}^3 , burada $3!=6$ sayıda yer değiştirmelere göre ve toplam operatör olan \hat{F}^{53} ise $5!=120$ sayıda yer değiştirmelere göre simetrik ve bu yer değiştirmeler altında değişmezdirler. Bu özelliklere sahip olan operatörlerin, Guseinov yönteminde, ortonormal (birim boylu-dik) determinant dalga fonksiyonlarına göre matris elemanları hesaplanırken determinantlar U^k ile gösterilir:

$$U^k = \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{A} [u_{n_1}(x_1) u_{n_2}(x_2) \dots u_{n_{N-k}}(x_{N-k}) u_{n'_{N-k+1}}(x_{N-k+1}) \dots u_{n'_N}(x_N)] \quad (4.2.14)$$

Burada k, determinanttaki farklı sütunların sayısıdır. Böylece determinantlardaki farklı sütunlar, birbirlerinden k indisleme ile ayırt edilirler. Burada U^k determinantında kuantum sayılarındaki üssü işareti birbirlerinden farklı durumları belirtmek için kullanılır. Determinantlardaki N-k değerine kadar olan terimler birbirleri ile aynıdır. Geri kalan terimler parçacıkların yerleşimine bağlı olarak, farklı sütunları temsil ederler. Birbirinden farklı determinantlar $k=0$, $k=1$ ve $k=2$ durumunda:

$$U^0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{A} [u_{n_1}(x_1) u_{n_2}(x_2) \dots u_{n_N}(x_N)] \quad (4.2.15a)$$

$$U^1 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{A} \left[u_{n_1}(x_1) u_{n_2}(x_2) \dots u_{n'_N}(x_N) \right] \quad (4.2.15b)$$

$$U^2 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{A} \left[u_{n_1}(x_1) u_{n_2}(x_2) \dots u_{n'_{N-1}}(x_{N-1}) u_{n'_N}(x_N) \right] \quad (4.2.15c)$$

ile belirlenir ve matris elemanlarının ifadesi

$$\begin{aligned} F_{U^0 U^k}^{Ntk} &= \int U^{0*} \hat{F}^{Nt} U^k d\tau = \\ &= \sum_{\mu_1=1}^{N-t+1} \sum_{\mu_2=\mu_1+1}^{N-t+2} \dots \sum_{\mu_{t-k-1}=\mu_{t-k-2}+1}^{N-k-1} \sum_{\mu_{t-k}=\mu_{t-k-1}+1}^{N-k} \\ &\quad \sum_{\hat{Q}}^u J \left(n_{\mu_1} n_{\mu_2} \dots n_{\mu_{t-k}} n_{N-k+1} \dots n_N; \hat{Q} n_{\mu_1} n_{\mu_2} \dots n_{\mu_{t-k}} n'_{N-k+1} \dots n'_N \right) \quad t \geq k \end{aligned} \quad (4.2.16a)$$

$$F_{U^0 U^k}^{Ntk} = \int U^{0*} \hat{F}^{Nt} U^k d\tau = 0 \quad t < k \quad (4.2.16b)$$

ile gösterilir. Denklem (4.2.16a) ile verilen matris elemanının ifadesindeki J ise

$$J \left(n_{\mu_1} n_{\mu_2} \dots n_{\mu_{t-k}} n_{N-k+1} \dots n_N; \hat{Q} n_{\mu_1} n_{\mu_2} \dots n_{\mu_{t-k}} n'_{N-k+1} \dots n'_N \right) = \int T^{0*} \hat{f}^{Nt}(x_{12..t}) T^k d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_t \quad (4.2.17)$$

formülü ile gösterilir. Bu integrali oluşturan T determinantları, t-katlı determinantlardır ve ifadesi anti-simetrikleştirme operatörü ile sembolik olarak:

$$T^k = \frac{1}{\sqrt{t!}} \hat{A} \left[u_{n_{\mu_1}}(x_1) u_{n_{\mu_2}}(x_2) \dots u_{n_{\mu_{t-k}}}(x_{t-k}) u_{n'_{N-k+1}}(x_{t-k+1}) \dots u_{n'_N}(x_t) \right] \quad (4.2.18)$$

şekindedir. Bu formülden T^0 , T^1 ve T^2 için aşağıdaki farklı determinantlar elde edilir:

$$T^0 = \frac{1}{\sqrt{t!}} \hat{A} \left[u_{n_{\mu_1}}(x_1) u_{n_{\mu_2}}(x_2) \dots u_{n_N}(x_t) \right] \quad (4.2.19a)$$

$$T^1 = \frac{1}{\sqrt{t!}} \hat{A} \left[u_{n_{\mu_1}}(x_1) u_{n_{\mu_2}}(x_2) \dots u_{n'_N}(x_t) \right] \quad (4.2.19b)$$

$$T^2 = \frac{1}{\sqrt{t!}} \hat{A} \left[u_{n_{\mu_1}}(x_1) u_{n_{\mu_2}}(x_2) \dots u_{n'_{N-1}}(x_{t-1}) u_{n'_N}(x_t) \right] \quad (4.2.19c)$$

T ile gösterilen t-katlı determinantalara göre matris elemanının ifadesi:

$$\begin{aligned} J \left(n_{\mu_1} n_{\mu_2} \dots n_{\mu_{t-k}} n_{N-k+1} \dots n_N; \hat{Q} n_{\mu_1} n_{\mu_2} \dots n_{\mu_{t-k}} n'_{N-k+1} \dots n'_N \right) = \\ = \int u_{n_{\mu_1}}^*(x_1) u_{n_{\mu_2}}^*(x_2) \dots u_{n_{\mu_{t-k}}}(x_{t-k}) u_{n_{N-k+1}}^*(x_{t-k+1}) \dots u_{n_N}^*(x_t) \\ \hat{f}^t(x_{1,2..t}) \hat{Q} u_{n_{\mu_1}}(x_1) u_{n_{\mu_2}}(x_2) \dots u_{n_{\mu_{t-k}}}(x_{t-k}) u_{n'_{N-k+1}}(x_{t-k+1}) \dots u_{n'_N}(x_t) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_t \end{aligned} \quad (4.2.20)$$

şeklinde tanımlanır. Bu çalışmada kullanılan ve hesaplanması gereken, $t=1$ ve $t=2$ elektronlu operatörler için matris elemanları, yukarıda ifadeleri verilen (4.2.16a), (4.2.16b), (4.2.17) ve (4.2.18) denklemlerine göre hesaplanır:

$t=1$ a) $k=0$:

$$F_{U^0 U^0}^{N10} = \sum_{\mu=1}^N J(n_{\mu_1} n_{\mu_1}), \quad J(n_{\mu_1} n_{\mu_1}) = \int u_{n_{\mu_1}}^*(x_1) \hat{f}^1(x_1) u_{n_{\mu_1}}(x_1) d\tau_1 \quad (4.2.21)$$

b) $k=1$:

$$F_{U^0 U^1}^{N11} = J(n_N n'_N), \quad J(n_N n'_N) = \int u_{n_N}^*(x_1) \hat{f}^1(x_1) u_{n'_N}(x_1) d\tau_1 \quad (4.2.22)$$

$t=2$ a) $k=0$:

$$\begin{aligned}
F_{U^0 U^0}^{N20} &= \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\mu_2=\mu_1+1}^N \sum_{\hat{Q}}^{2!} J(n_{\mu_1} n_{\mu_2}, \hat{Q} n_{\mu_1} n_{\mu_2}) = \\
&= \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\mu_2=\mu_1+1}^N \left[J(n_{\mu_1} n_{\mu_2}, n_{\mu_1} n_{\mu_2}) - J(n_{\mu_1} n_{\mu_2}, n_{\mu_2} n_{\mu_1}) \right]
\end{aligned} \quad (4.2.23)$$

burada iki elektronlu operatöre göre J integrallerinin ifadeleri:

$$J(n_{\mu_1} n_{\mu_2}, n_{\mu_1} n_{\mu_2}) = \int u_{n_{\mu_1}}^r(x_1) u_{n_{\mu_2}}(x_2) \hat{f}^2(x_{12}) u_{n_{\mu_1}}(x_1) u_{n_{\mu_2}}(x_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (4.2.23a)$$

$$J(n_{\mu_1} n_{\mu_2}, n_{\mu_2} n_{\mu_1}) = \int u_{n_{\mu_1}}^*(x_1) u_{n_{\mu_2}}(x_2) \hat{f}^2(x_{12}) u_{n_{\mu_2}}(x_1) u_{n_{\mu_1}}(x_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (4.2.23b)$$

ile belirlenir. Bir tane farklı sütun durumunda matris elemanı:

b) k=1:

$$\begin{aligned}
F_{U^0 U^1}^{N21} &= \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\hat{Q}}^{2!} J(n_{\mu_1} n_N, \hat{Q} n_{\mu_1} n'_N) = \\
&= \sum_{\mu=1}^{N-1} \left[J(n_{\mu_1} n_N, n_{\mu_1} n'_N) - J(n_{\mu_1} n_N, n'_N n_{\mu_1}) \right]
\end{aligned} \quad (4.2.24)$$

şeklindedir. Buradaki J integrallerinin ifadeleri ise

$$J(n_{\mu_1} n_N, n_{\mu_1} n'_N) = \int u_{n_{\mu_1}}^r(x_1) u_{n_N}(x_2) \hat{f}^2(x_{12}) u_{n_{\mu_1}}(x_1) u_{n'_N}(x_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (4.2.24a)$$

$$J(n_{\mu_1} n_N, n'_N n_{\mu_1}) = \int u_{n_{\mu_1}}^*(x_1) u_{n_N}(x_2) \hat{f}^2(x_{12}) u_{n'_N}(x_1) u_{n_{\mu_1}}(x_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (4.2.24b)$$

şeklindedir.

İki tane farklı sütun durumunda matris elemanı:

c) k=2:

$$F_{U^0 U^2}^{N 2 2} = \sum_{\hat{Q}}^{2^1} J \left(\mathbf{n}_{N-1} \mathbf{n}_N, \hat{Q} \mathbf{n}'_{N-1} \mathbf{n}'_N \right) =$$

$$= J \left(\mathbf{n}_{N-1} \mathbf{n}_N, \mathbf{n}'_{N-1} \mathbf{n}'_N \right) - J \left(\mathbf{n}_{N-1} \mathbf{n}_N, \mathbf{n}'_N \mathbf{n}'_{N-1} \right) \quad (4.2.25)$$

ile gösterilir ve buradaki J integralleri ise

$$J \left(\mathbf{n}_{N-1} \mathbf{n}_N, \mathbf{n}'_{N-1} \mathbf{n}'_N \right) = \int u_{n_{N-1}}^*(x_1) u_{n_N}^*(x_2) \hat{f}^2(x_{12}) u_{n'_{N-1}}(x_1) u_{n'_N}(x_2) dr_1 dr_2 \quad (4.2.26a)$$

$$J \left(\mathbf{n}_{N-1} \mathbf{n}_N, \mathbf{n}'_N \mathbf{n}'_{N-1} \right) = \int u_{n_{N-1}}^*(x_1) u_{n_N}^*(x_2) \hat{f}^2(x_{12}) u_{n'_N}(x_1) u_{n'_{N-1}}(x_2) dr_1 dr_2 \quad (4.2.26b)$$

şeklinde ifade edilirler.

Bu çalışmada ki hesaplamalar, yukarıda elde edilen analitik denklemlere dayalı olarak yapılmıştır. Matris elemanlarının hesaplanmasında Guseinov yönteminin uygulanması ile matematiksel zorluklar aşılmıştır.

4.3 KAPALI KABUKLU ATOMLAR İÇİN HARTREE-FOCK YÖNTEMİ

$1s^2 2s^2 2p_1^2 2p_0^2 2p_{-1}^2 3s^2 3p_1^2 3p_0^2 3p_{-1}^2 \dots$ şeklinde gösterilen kapalı kabuklu atomun enerji ifadesi için, pertürbasyon yönteminin sıfıncı yaklaşımında , determinant dalga fonksiyonu kullanılır. Bu determinant N elektronlu kapalı kabuklu atomlar için tekdir ve aşağıdaki gibi gösterilir:

$$U = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_{n_1}(x_1) & u_{n_2}(x_1) & \dots & u_{n_{N-k}}(x_1) & u_{n_{N-k+1}}(x_1) & \dots & u_{n_N}(x_1) \\ u_{n_1}(x_2) & u_{n_2}(x_2) & \dots & u_{n_{N-k}}(x_2) & u_{n_{N-k+1}}(x_2) & \dots & u_{n_N}(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_{n_1}(x_N) & u_{n_2}(x_N) & \dots & u_{n_{N-k}}(x_N) & u_{n_{N-k+1}}(x_N) & \dots & u_{n_N}(x_N) \end{vmatrix} \quad (4.3.1)$$

Buradaki $\sqrt{N!}$ normalleştirme çarpanıdır. Determinant dalga fonksiyonunu oluşturan tek elektronlu $u_n(x)$ fonksiyonları (4.1.28) ifadesi ile belirtilen atom-spin orbitalleri olarak tanımlanır. Tek elektronlu dalga fonksiyonları uzay koordinatlarına ve spin koordinatlarına göre ortonormallik özelliğine sahiptirler ve bu ortonormallik şartı matematiksel olarak:

$$\int u_i^* u_j dv = \delta_{ij} \quad (4.3.2)$$

$$\sum_{\sigma} u_{m_s}^*(\sigma) u_{m'_s}(\sigma) = \delta_{m_s m'_s} \quad (4.3.3)$$

şeklinde yazılır. Buradaki spin dalga fonksiyonları matrislerle de gösterilir:

$$u_{1/2}(1/2) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \alpha \quad (4.3.4)$$

$$u_{-1/2}(-1/2) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \beta \quad (4.3.5)$$

Tek elektronlu atom-spin orbitallerinin, uzay ve spin koordinatlarının ortonormallik özelliği, $n = im_s$, $n' = jm'_s$ simgeleri kullanılarak

$$\sum_{\sigma} \int u_n^*(x) u_{n'}(x) dx = \sum_{\sigma} \int u_i^*(x) u_{m_s}^*(\sigma) u_j(x) u_{m'_s}(\sigma) dv = \delta_{ij} \delta_{m_s m'_s} = \delta_{nn'} \quad (4.3.6)$$

şeklinde gösterilir. Atom-spin orbitalleri ortonormal oldukları için determinant dalga fonksiyonu da ortonormaldir. Bu sonuç Slater (1929) tarafından ispat edilmiştir:

$$\int U^* U d\tau = 1 \quad (4.3.7)$$

Burada $d\tau = \sum_{\sigma_1} dx_1 \sum_{\sigma_2} dx_2 \dots \sum_{\sigma_N} dx_N$ ile ifade edilir. Atomun Hamilton operatörü atom birimlerinde

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \frac{Z}{r_{\mu}} \right) + \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\nu=\mu+1}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (4.3.8)$$

denklemini şeklinde yazılır. Atomların, enerjilerinin hesaplanması için kullanılan Hamilton operatörü, tek elektronlu ve iki elektronlu operatör diye adlandırılan iki kısımdan oluşur:

$$\hat{H} = \hat{F}^{(N1)} + \hat{F}^{(N2)} \quad (4.3.9)$$

burada

$$\hat{F}^{(N1)} = \sum_{\mu=1}^N \hat{f}^{(1)}(x_{\mu}) \quad (4.3.10a)$$

$$\hat{f}^{(1)}(x_{\mu}) = -\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \frac{Z}{r_{\mu}} \quad (4.3.10b)$$

$$\hat{F}^{(N2)} = \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\nu=\mu+1}^N \hat{f}^{(2)}(x_{\mu\nu}) \quad (4.3.11a)$$

$$\hat{f}^{(2)}(x_{\mu\nu}) = \frac{1}{r_{\nu\mu}} \quad (4.3.11b)$$

ile verilir.

Atomun enerjisini bulmak için, tek ve iki elektronlu operatörlerin toplamından oluşan Hamilton operatörünün determinant dalga fonksiyonlarına göre matris elemanlarını hesaplamalıyız. Pertürbasyon kuramının birinci yaklaşımına göre enerjinin beklenen değeri

$$E = E^0 + E^1 = \int U^* \hat{H}_0 U d\tau + \int U^* \hat{W} U d\tau = \int U^* \hat{H} U d\tau \quad (4.3.12)$$

formülünden bulunur. Hamilton operatörünün (4.3.9) ifadesi dikkate alınarak (4.3.12) ifadesi tek ve iki elektronlu operatörlerin matris elemanları ile ifade edilir:

$$E = E_{UU} = F_{UU}^{(N1)} + F_{UU}^{(N2)} \quad (4.3.13)$$

burada

$$F_{UU}^{N1} = \int U^* \hat{F}^{(N1)} U d\tau \quad (4.3.14)$$

$$F_{UU}^{N2} = \int U^* \hat{F}^{(N2)} U d\tau \quad (4.3.15)$$

(4.3.14) ve (4.3.15) ile verilen matris elemanlarının hesaplanması için Slater'in önerdiği simetrik operatörlerin determinant dalga fonksiyonlarına göre, matris elemanları hesaplanır. Bu teoremin uygulanmasından bulunan sonuçlar aşağıdaki gibidir:

Atom için tek elektronlu operatörün matris elemanı:

$$F_{UU}^{N1} = \sum_{\mu=1}^N J_{n,\mu} \quad (4.3.16)$$

Atom için iki elektronlu operatörün matris elemanı:

$$F_{UU}^{N2} = \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\nu=\mu+1}^N (J_{n_{\mu} n_{\nu}} - K_{n_{\mu} n_{\nu}}) \quad (4.3.17)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitliklerde

$$J_{n_{\mu}} = \int u_{n_{\mu}}^*(x_1) \hat{f}^{(1)}(x_1) u_{n_{\mu}}(x_1) d\tau \quad (4.3.18)$$

$$J_{n_{\mu} n_{\nu}} = \int \int u_{n_{\mu}}^*(x_1) u_{n_{\nu}}^*(x_2) \hat{f}^{(2)}(x_2) u_{n_{\mu}}(x_1) u_{n_{\nu}}(x_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (4.3.19)$$

$$K_{n_{\mu} n_{\nu}} = \int \int u_{n_{\mu}}^*(x_1) u_{n_{\nu}}^*(x_2) \hat{f}^{(2)}(x_2) u_{n_{\nu}}(x_1) u_{n_{\mu}}(x_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (4.3.20)$$

ile tanımlanır. Bu denklemlerde ki n_{μ} ve n_{ν} indisleri nlm_{μ} orbital ve m_{μ} spin kuantum sayılarını içerir. (4.3.18), (4.3.19) ve (4.3.20) integrallerin de spin koordinatları üzerinden toplam işlemi yapılması gerekir. HF denklemlerini bulmak için enerji ifadesi sadece atom orbitalleri ile ifade edilmelidir. Eşdeyişle, enerji denklemi elektronların spinlerinden bağımsız olarak elde edilmelidir. Bu işlemlerin yapılması için (4.3.16) ve (4.3.17) ifadeleri ile verilen matris elemanlarında spin fonksiyonlarının ortonormallik şartından, yani (4.3.3) ifadesinden faydalanılarak, spin kuantum sayısı ve spin koordinatlarına göre toplam işlemi yapılmalıdır. Böylece sadece uzay koordinatlarına bağlı olacak şekilde enerji ifadesi elde edilir. Bu işlemler yapılarak aşağıdaki formüller bulunur:

$$F_{UU}^{N1} = \sum_{i=1}^n \sum_{m_s=\pm\frac{1}{2}} \sum_{\sigma_1=\pm\frac{1}{2}} \int \int u_i^*(x_j) u_{m_s}^*(\sigma_1) \hat{f}(x_1) u_i(x_1) u_{m_s}(\sigma_1) dv_i \quad (4.3.21a)$$

$$= 2 \sum_{i=1}^n H_i \quad (4.3.21b)$$

$$F_{UU}^{N2} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \sum_{m_1=\pm\frac{1}{2}} \sum_{\sigma_1=\pm\frac{1}{2}} \sum_{m_2=\pm\frac{1}{2}} \sum_{\sigma_2=\pm\frac{1}{2}} \iint u_i^*(x_1) u_{m_1}^*(\sigma_1) u_k^*(x_2) u_{m_2}^*(\sigma_2) f^{(N2)}(x_{21}) u_i(x_1) u_{m_1}(\sigma_1) u_k(x_2) u_{m_2}(\sigma_2) dv_1 dv_2 -$$

$$- \iint u_i^*(x_1) u_{m_1}^*(\sigma_1) u_k^*(x_2) u_{m_2}^*(\sigma_2) f^{(N2)}(x_{21}) u_k(x_1) u_{m_2}(\sigma_1) u_i(x_2) u_{m_1}(\sigma_2) dv_1 dv_2 \quad (4.3.22a)$$

$$= \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n (2J_{ik} - K_{ik}) \quad (4.3.22b)$$

Burada n atom orbitallerinin sayısını, i ve k indisleri ise atom orbitallerinin numarasını gösterir:

$$l, k = 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \ 7 \ 8 \ 9 \ 10 \ 11 \ 12 \ 13 \ 14 \ \dots \quad (4.3.23)$$

$$nlm \equiv 100 \ 200 \ 211 \ 210 \ 21-1 \ 300 \ 311 \ 310 \ 31-1 \ 322 \ 321 \ 320 \ 32-1 \ 32-2 \dots$$

(4.3.21b) ve (4.3.22b) eşitliklerindeki H_i , J_{ik} ve K_{ik} ifadeleri aşağıdaki gibidir:

$$H_i = \int u_i^*(x_1) \hat{H} u_i(x_1) dv_1, \quad \hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r} \quad (4.3.24)$$

$$J_{ik} = \iint u_i^*(x_1) u_k^*(x_2) \frac{1}{r_{21}} u_i(x_1) u_k(x_2) dv_1 dv_2 \quad (4.3.25)$$

$$K_{ik} = \iint u_i^*(x_1) u_k^*(x_2) \frac{1}{r_{21}} u_k(x_1) u_i(x_2) dv_1 dv_2 \quad (4.3.26)$$

(4.3.21b) ve (4.3.22b) eşitlikleri (4.3.13) denkleminde dikkate alınarak kapalı kabuklu atomlar için enerji ifadesi bulunur:

$$E(1s, 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \dots) = 2 \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i,k=1}^n (2J_{ik} - K_{ik}) \quad (4.3.27)$$

Enerjinin (4.3.27) ifadesinde yararlanarak varyasyon teorisini uygulamakla u_i atom orbitalleri için HF denklemleri bulunur;

$$\hat{F} u_i = \epsilon_i u_i \quad (4.3.28)$$

Burada \hat{F} tek ve iki elektronlu operatörlerden oluşan Fock operatörüdür ve \hat{H} tek elektronlu operatörü, \hat{G} ise iki elektronlu operatörü göstermek üzere:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{a1}} \quad (4.3.29)$$

$$\hat{G} = \sum_k \left(2 J_{kk} - K_{kk} \right) \quad (4.3.30)$$

ve Fock operatörü:

$$\hat{F} = \hat{H} + \hat{G} \quad (4.3.31)$$

denklemleri ile ifade edilir. HF denklemleri açık şekilde atomlar için

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + \hat{V}^i(x_1) \right) u_i(x_1) = \epsilon_i u_i(x_1) \quad (4.3.32)$$

denklemini şeklini alır. HF denklemindeki \hat{V}^i potansiyel operatörüdür. HF denklemleri integre-diferansiyel denklemlerdir. Böyle denklemlerin analitik çözümü mümkün değildir. Bundan dolayı denklemler sadece sayısal olarak çözülür. İstedığımız duyarlılığın bulunmasına kadar iterasyon yapılır. İterasyon yapılarak gerçek potansiyel hesaplanmış olur. Hartree (1928)'nin önerdiği bu yöntemle denklemlerin çözümü, kendi kendine uyumlu alan yöntemi (self consistent field, SCF) diye adlandırılır. Bu yüzden

HF denklemlerine SCF denklemleri de denir. SCF, HF denklemlerinin çözüm yöntemidir.

(4.3.27) denklemindeki toplam enerji ifadesindeki $(\sum_i H_i)$ toplamı tek elektronlu etkileşme enerjisini göstermektedir. Bundan dolayı $\epsilon_i = E - \sum_i H_i$ ifadesi iki elektronlu etkileşmeyi gösterir. Toplam enerji ifadesi ise tek ve iki elektronlu etkileşmelerin toplamı olarak:

$$E = \sum_i (H_i + \epsilon_i) \quad (4.3.33)$$

denklemini şeklinde gösterilir.

Matris elemanlarının hesaplanması için analitik dalga fonksiyonları (u_i) üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Roothaan (1951) u_i dalga fonksiyonlarını (orbitallerini) analitik ifadeleri belli olan baz fonksiyonları üzerinden doğrusal (lineer) kombinasyon şeklinde yazmayı önermiştir.

$$u_i = \sum_q \chi_q C_{qi} \quad (4.3.34)$$

Baz fonksiyonları olarak χ_q Slater atom orbitalleri (STOs), Gauss orbitalleri gibi fonksiyonlardan faydalanılır. C_{qi} 'ler için doğrusal olmayan cebirsel denklemler dizgesi (sistemi) bulunur. C_{qi} 'ler için bulunan bu denklemler dizgesine Hartree-Fock-Roothaan denklemleri denir. Doğrusal kombinasyon kısa olarak LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital) olarak yazılır. HFR denklemleri de kendi kendine uyumlu alan yöntemi ile çözülür.

4.4 MULTİPLET TERİM ENERJİLERİ

4.4.1 Kapalı Kabuk Dışında Tek Elektronlu Atomlar:

Bu atomların valans değeri birdir. Valans elektronu açık kabuğa aittir. Kapalı kabuk dışında tek elektronu olan atomların determinant dalga fonksiyonları sadece son sütunu değişecektir. Böylece açık kabuktaki durum fonksiyonları tek enerjiye ait olacaktır. Bu durum, etkileşmenin dikkate alınmadığı ($W=0$) durum için geçerlidir. Bu durumda enerji spine bağlı değildir.

Valans elektronunun kapalı kabuklardaki elektronlarla ve kapalı kabuktaki elektronların birbirleriyle etkileşme enerjisi incelediğinde:

- Kapalı kabuktaki elektronlarla valans elektronunun etkileşme enerjisi, bu valans elektronunun m ve m_s kuantum sayılarına bağlı değildir.
- Herhangi bir kapalı kabuğun elektronları arasındaki etkileşme enerjisi bu kabuktaki elektronların m ve m_s kuantum sayılarına bağlı değildir.
- iki kapalı kabuk arasındaki etkileşme enerjisi de bu kabuklardaki elektronların m ve m_s kuantum sayılarına bağlı değildir. Başka bir deyişle kapalı kabuklar kendilerini küresel simetrik olarak gösterirler.

4.4.2 Açık Kabuklarında İki ve Daha Fazla Elektronlu Atomlar:

Atom elektronları merkezci $V(r)$ alanında hareket eder. Bu alanda harekette, klasik mekanikten bilindiği gibi parçacığın veya parçacıklar dizgesinin toplam açısai momentumu (L) korunur. Tek elektron için açısai momentum sabittir. $l = sbt$. Çok elektronlu durum içinde toplam açısai momentum $L = \sum_i l_i = sbt$. sabit olacaktır. Aynı zamanda, açısai momentumun büyüklüğü ifade eden \hat{L}^2 operatörü ile seçilen z koordinatına ait bileşen \hat{L}_z operatörü kendi aralarında ve Hamilton \hat{H}_0 operatörü ile komütatiftirler:

$$\hat{L}^2 \hat{L}_z = \hat{L}_z \hat{L}^2 \quad \hat{H}_0 \hat{L}^2 = \hat{L}^2 \hat{H}_0 \quad \hat{H}_0 \hat{L}_z = \hat{L}_z \hat{H}_0 \quad (4.4.1)$$

Toplam spin operatörü de bu operatörlerle komütatif özelliğe sahiptir. Böylece $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z$ operatörleri birbirleri ile komütatifir ve öz fonksiyonları aynıdır. Yani açık kabuklarındaki elektronlar dikkate alınarak bulunan determinant dalga fonksiyonlarının doğrusal kombinasyonlarından, bu beş operatörün öz fonksiyonları bulunabilir:

$$\Psi_{M_L M_S}^{L S} = C_i U_i \quad (4.4.2)$$

(4.4.2) denklemindeki $\Psi_{M_L M_S}^{L S}$ fonksiyonları $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z$ operatörlerinin anti-simetrikleştirilmiş öz fonksiyonlarıdır. L tam orbital, S ise spin kuantum sayısıdır. M_L ve M_S ise onlara karşı gelen magnetik kuantum sayılarıdır. Etkileşmenin dikkate alınmadığı durumda bu operatörlerin denklemleri:

$$\begin{aligned} w = 0 : \quad \hat{H}_0 \Psi_{M_L M_S}^{L S} &= E_0 \Psi_{M_L M_S}^{L S} \\ \hat{L}^2 \Psi_{M_L M_S}^{L S} &= \hbar^2 l(l+1) \Psi_{M_L M_S}^{L S} \\ \hat{L}_z \Psi_{M_L M_S}^{L S} &= \hbar M_L \Psi_{M_L M_S}^{L S} \\ \hat{S}^2 \Psi_{M_L M_S}^{L S} &= \hbar^2 s(s+1) \Psi_{M_L M_S}^{L S} \\ \hat{S}_z \Psi_{M_L M_S}^{L S} &= \hbar M_S \Psi_{M_L M_S}^{L S} \end{aligned} \quad (4.4.3)$$

Bu denklemlerdeki $\Psi_{M_L M_S}^{L S}$ dalga fonksiyonları ortonormaldirler:

$$\int \Psi_{M_L M_S}^{L S*} \Psi_{M_L' M_S'}^{L' S'} d\tau = \delta_{L L'} \delta_{S S'} \delta_{M_L M_L'} \delta_{M_S M_S'} \quad (4.4.4)$$

Tek elektronlu atomda olduğu gibi, çok elektronlu atomlarda da elektron dizilişine bağlı olarak, terimin enerjisi etkileşmenin olmadığı ($W=0$) durumda M_L ve M_S kuantum sayılarına bağlı olmayacaktır. Sadece L ve S değerlerine bağlı olacaktır. Çok

elektronlu atomlar için L ve S değerleri momentumların vektöriyel toplama kuralından bulunur.

Açık kabuklu elektron dizilişinde etkileşmenin olmadığı ($W=0$) durumunda toplam enerji valans elektronlarının m ve m_s değerlerine bağlı değildir. Elektronlararası etkileşmenin dikkate alınmadığı durumda enerji dejenere durumlara sahiptir. Elektronlararası etkileşmenin dikkate alındığı ($W \neq 0$) durumda dejenere kısmen de olsa yarılmalara neden olur. Enerji seviyesinin bu şekilde yarılmaya bulunana yeni enerji seviyeleri atomun terimi olarak adlandırılır. Atomik terim sembolü olarak gösterilen L değerleri tek atomlu duruma benzer olarak büyük harflerle

$L = \begin{matrix} 0 & 1 & 2 & 3 \\ S & P & D & F \dots \end{matrix}$ şeklinde gösterilir. Terim işaretinin sol üst tarafında terimin

multipletiği ^{2s+1}L yazılır. L ve S'nin herhangi bir değerinde $f=(2S+1)x(2L+1)$ sayıda dejenere vardır.

$\Psi_{M_L M_S}^{LS}$ dalga fonksiyonlarının doğrusal kombinasyonlarından oluşan terimlerin doğrusal kombinasyon katsayıları alçaltma ve yükseltme (basamak) operatörleri ile bulunur:

$$\left(\hat{L}_x \pm i \hat{L}_y \right) \Psi_{M_L M_S}^{LS} = [L(L+1) - M_L(M_L \pm 1)]^{\frac{1}{2}} \Psi_{M_L \pm 1 M_S}^{LS} \quad (4.4.5a)$$

$$\left(\hat{S}_x \pm i \hat{S}_y \right) \Psi_{M_L M_S}^{LS} = [S(S+1) - M_S(M_S \pm 1)]^{\frac{1}{2}} \Psi_{M_L M_S \pm 1}^{LS} \quad (4.4.5b)$$

4.5 AÇIK KABUKLU BAZI ATOMLARIN VE İYONLARIN ÇİFTLENİM-İZDÜŞÜM KATSAYILARI

Bu çalışmada, kapalı ve açık kabuklu dizgeler için (atom,molekül,çekirdek...vs) I.I. Guseinov tarafından önerilen yeni yöntem göre, toplam enerjinin genel ifadesinde bulunan çiftlenim-izdüşüm katsayıları bilgisayardan faydalanılarak bazı hafif çok elektronlu atomlar ve iyonlar için bulunmuştur. Roothaan (1960) tarafından önerilen

yöntem sadece açık kabuklarının sayısı tek olan atomlar için geçerlidir. I.I. Guseinov (1998a,1998b) tarafından önerilen yeni yöntem ile açık kabuklarının sayısı bir veya birden fazla olduğu durumlarda, özdeş parçacıkların seçilmezliği ilkesi dikkate alınarak, çiftlenim-izdüşüm katsayıları içeren enerji denklemi ile hesaplamalar yapılabilmektedir.

Çiftlenim-izdüşüm katsayıları dört indislidir. A_{kl}^{ij} Coulomb ve B_{kl}^{ij} değiş-tokuş (exchange) çiftlenim-izdüşüm katsayıları olarak adlandırılırlar. Hartree-Fock-Roothaan denklemlerini çözmek için, gerekli çiftlenim-izdüşüm katsayıları önceden hesaplanmalı ve atom orbitallerinin perdelenme sabitleri dikkate alınmalıdır. Atomlar ve iyonlar için verilen elektron dizilişine bağlı olarak, farklı atom terimlerinin çiftlenim-izdüşüm katsayıları bulunmuştur ve enerji ifadesinde:

$$E = \int U^* \hat{H} U d\tau = 2 \sum_{i=1}^n f_i H_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n (2 A_{kl}^{ij} J_{kl}^{ij} - B_{kl}^{ij} K_{kl}^{ij}) \quad (4.5.1)$$

yerlerine konularak hesaplama yapılabilir.

Kapalı kabukların birbirleriyle olan etkileşmelerini ve kapalı kabuk ile açık kabukların arasında olan etkileşimleri gösteren A_{kl}^{ij} Coulomb ve B_{kl}^{ij} değiş-tokuş (exchange) katsayılarının değerleri:

$$A_{kl}^{ij} = f_i f_k \delta_{ji} \delta_{lk} \quad \text{ve} \quad B_{kl}^{ij} = f_i f_k \delta_{ji} \delta_{lk} \quad (4.5.2)$$

formülleri ile hesaplanabilir. (4.5.2) denklemi ile belirlenen bu katsayılar

$$A_{kl}^{ij} = A_{ij}^{kl} \quad \text{ve} \quad B_{kl}^{ij} = B_{ij}^{kl} \quad (4.5.3)$$

özelliğine sahiptir ve burada indislerin değişim aralıkları ise:

$$1 \leq i \leq n_c, \quad 1 \leq j \leq n_c, \quad 1 \leq k \leq n, \quad 1 \leq l \leq n \quad (4.5.4a)$$

$$1 \leq i \leq n, \quad 1 \leq j \leq n, \quad 1 \leq k \leq n_c, \quad 1 \leq l \leq n_c \quad (4.5.4b)$$

ile belirlenir. Buradaki f_i ve f_k katılım katsayısı yada i numaralı kabuğun elektronlarca kesirsel dolma oranıdır. n_c kapalı kabukların ve n ise açık da dahil tüm kabukların sayısını gösterir. $(2L+1)(2S+1)$ elektronlar dizgesinin dejeneresini göstermek üzere terimin enerjisi:

$$E_{LS} = \frac{1}{(2L+1)(2S+1)} \sum_{M_L=-L}^L \sum_{M_S=-S}^S \Psi_{M_L M_S}^{LS*} \hat{H} \Psi_{M_L M_S}^{LS} d\tau \quad (4.5.5)$$

formülü ile hesaplanır. (4.5.5) denklemindeki enerji ifadesinde bulunan $\Psi_{M_L M_S}^{LS}$ için, incelenen farklı elektron dizilimi durumunda determinant dalga fonksiyonlarının doğrusal kombinasyonlarından oluşan ifadeleri bulunmuştur. (4.5.2) denklemiyle kapalı-kapalı ve kapalı-açık kabuk etkileşmelerinin katsayıları bulunur. Ancak açık-açık kabuk etkileşmelerinin çiftlenim-izdüşüm katsayıları (4.5.5) denkleminde, $\Psi_{M_L M_S}^{LS}$ dalga fonksiyonları, determinant dalga fonksiyonlarının doğrusal kombinasyonlarından oluşan ifadeleri yerlerine konularak atomik terim için bu katsayılar bulunur. (4.5.5) denklemi ile hesaplanan kapalı-kapalı, kapalı-açık ve açık-açık etkileşmeleri gösteren çiftlenim-izdüşüm katsayıları tablolar şeklinde gösterilmiştir.

4.5.1 Determinant Dalga Fonksiyonları:

Ele alınan atomların, dizilişlerine göre determinant dalga fonksiyonları bilgisayar yardımı ile bulunmuştur (Ek-1). Bu determinant dalga fonksiyonlarından $1s^1 2p^2$ için verilen tablo aşağıdaki gibidir ve diğer atomlar içinde benzer olacaktır:

Birbirinden bağımsız determinant sayısı:

$$f = \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} \quad (4.5.6a)$$

formülü ile hesaplanmıştır. Burada N_0 kabuğun alabileceği elektron sayısını, N ise kabuktaki elektron sayısını göstermek üzere; $1s^1 2p^2$ durumunda determinantların sayısı (4.5.6) formülüne göre f_{1s} ve f_{2p} değerlerinin çarpımı ile bulunur: $f_{1s} = 2$, $f_{2p} = 15$

$f_{1s} \cdot f_{2p} = 30$ tane determinant aşağıdaki gibi, sembolik olarak \hat{A} anti-simetrik operatörü ile gösterilebilir:

$$U^k \frac{1}{\sqrt{3!}} = \hat{A} \left[u_{10 m_{l_1} m_{s_1}}(x_1) u_{21 m_{l_2} m_{s_2}}(x_2) u_{21 m_{l_3} m_{s_3}}(x_3) \right] \quad (4.5.6b)$$

Bu ifade determinant şeklinde:

$$U^k = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} u_{10 m_{l_1} m_{s_1}}(x_1) & u_{21 m_{l_2} m_{s_2}}(x_1) & u_{21 m_{l_3} m_{s_3}}(x_1) \\ u_{10 m_{l_1} m_{s_1}}(x_2) & u_{21 m_{l_2} m_{s_2}}(x_2) & u_{21 m_{l_3} m_{s_3}}(x_2) \\ u_{10 m_{l_1} m_{s_1}}(x_3) & u_{21 m_{l_2} m_{s_2}}(x_3) & u_{21 m_{l_3} m_{s_3}}(x_3) \end{vmatrix} \quad (4.5.6c)$$

gösterilebilir. Burada m_l ve m_s kuantum sayıları değerler olarak, farklı determinantlar oluştururlar. Çizelge 4.5.1 ile verilen tabloda bu değerler açık olarak görülür.

Çizelge 4.5.1 $1s^1 2p^2$ dizilişi durumunda determinant dalga fonksiyonları

$m_l m_s$	$m_l m_s$	$m_l m_s$	$M_L M_S$	$U[1, 0, m_1, m_{s1}, 2, 1, m_2, m_{s2}, 2, 1, m_3, m_{s3}]$
$0 \frac{1}{2}$	$1 \frac{1}{2}$	$1 \frac{-1}{2}$	$2 \frac{1}{2}$	$u_1[0, \frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}]$
$0 \frac{1}{2}$	$1 \frac{1}{2}$	$0 \frac{1}{2}$	$1 \frac{3}{2}$	$u_2[0, \frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}]$
$0 \frac{1}{2}$	$1 \frac{1}{2}$	$0 \frac{-1}{2}$	$1 \frac{1}{2}$	$u_3[0, \frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}]$
$0 \frac{1}{2}$	$1 \frac{1}{2}$	$-1 \frac{1}{2}$	$0 \frac{3}{2}$	$u_6[0, \frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}]$
$0 \frac{1}{2}$	$1 \frac{1}{2}$	$-1 \frac{-1}{2}$	$0 \frac{1}{2}$	$u_7[0, \frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}, -1, -\frac{1}{2}]$
$0 \frac{1}{2}$	$1 \frac{-1}{2}$	$0 \frac{1}{2}$	$1 \frac{1}{2}$	$u_4[0, \frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}]$
$0 \frac{1}{2}$	$1 \frac{-1}{2}$	$0 \frac{-1}{2}$	$1 \frac{-1}{2}$	$u_{11}[0, \frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}]$
$0 \frac{1}{2}$	$1 \frac{-1}{2}$	$-1 \frac{1}{2}$	$0 \frac{1}{2}$	$u_8[0, \frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}]$
$0 \frac{1}{2}$	$1 \frac{-1}{2}$	$-1 \frac{-1}{2}$	$0 \frac{-1}{2}$	$u_{14}[0, \frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, -1, -\frac{1}{2}]$
$0 \frac{1}{2}$	$0 \frac{1}{2}$	$0 \frac{-1}{2}$	$0 \frac{1}{2}$	$u_9[0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}]$
$0 \frac{1}{2}$	$0 \frac{1}{2}$	$-1 \frac{1}{2}$	$-1 \frac{3}{2}$	$u_{18}[0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}]$
$0 \frac{1}{2}$	$0 \frac{1}{2}$	$-1 \frac{-1}{2}$	$-1 \frac{1}{2}$	$u_{19}[0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, -1, -\frac{1}{2}]$
$0 \frac{1}{2}$	$0 \frac{-1}{2}$	$-1 \frac{1}{2}$	$-1 \frac{1}{2}$	$u_{20}[0, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}]$
$0 \frac{1}{2}$	$0 \frac{-1}{2}$	$-1 \frac{-1}{2}$	$-1 \frac{-1}{2}$	$u_{22}[0, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}, -1, -\frac{1}{2}]$

$ml_1 ms_1$	$ml_2 ms_2$	$ml_3 ms_3$	$M_L M_S$	$U[1, 0, ml_1, ms_1, 2, 1, ml_2, ms_2, 2, 1, ml_3, ms_3]$
$0 \frac{1}{2}$	$-1 \frac{1}{2}$	$-1 \frac{-1}{2}$	$-2 \frac{1}{2}$	$u_{25}[0, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}, -1, -\frac{1}{2}]$
$0 \frac{-1}{2}$	$1 \frac{1}{2}$	$1 \frac{-1}{2}$	$2 \frac{-1}{2}$	$u_{26}[0, -\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}]$
$0 \frac{-1}{2}$	$1 \frac{1}{2}$	$0 \frac{1}{2}$	$1 \frac{1}{2}$	$u_5[0, -\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}]$
$0 \frac{-1}{2}$	$1 \frac{1}{2}$	$0 \frac{-1}{2}$	$1 \frac{-1}{2}$	$u_{12}[0, -\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}]$
$0 \frac{-1}{2}$	$1 \frac{1}{2}$	$-1 \frac{1}{2}$	$0 \frac{1}{2}$	$u_{10}[0, -\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}]$
$0 \frac{-1}{2}$	$1 \frac{1}{2}$	$-1 \frac{-1}{2}$	$0 \frac{-1}{2}$	$u_{15}[0, -\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}, -1, -\frac{1}{2}]$
$0 \frac{-1}{2}$	$1 \frac{-1}{2}$	$0 \frac{1}{2}$	$1 \frac{-1}{2}$	$u_{13}[0, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}]$
$0 \frac{-1}{2}$	$1 \frac{-1}{2}$	$0 \frac{-1}{2}$	$1 \frac{-3}{2}$	$u_{27}[0, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}]$
$0 \frac{-1}{2}$	$1 \frac{-1}{2}$	$-1 \frac{1}{2}$	$0 \frac{-1}{2}$	$u_{16}[0, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}]$
$0 \frac{-1}{2}$	$1 \frac{-1}{2}$	$-1 \frac{-1}{2}$	$0 \frac{-3}{2}$	$u_{28}[0, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, -1, -\frac{1}{2}]$
$0 \frac{-1}{2}$	$0 \frac{1}{2}$	$0 \frac{-1}{2}$	$0 \frac{-1}{2}$	$u_{17}[0, -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}]$
$0 \frac{-1}{2}$	$0 \frac{1}{2}$	$-1 \frac{1}{2}$	$-1 \frac{1}{2}$	$u_{21}[0, -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}]$
$0 \frac{-1}{2}$	$0 \frac{1}{2}$	$-1 \frac{-1}{2}$	$-1 \frac{-1}{2}$	$u_{23}[0, -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, -1, -\frac{1}{2}]$
$0 \frac{-1}{2}$	$0 \frac{-1}{2}$	$-1 \frac{1}{2}$	$-1 \frac{-1}{2}$	$u_{24}[0, -\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}]$
$0 \frac{-1}{2}$	$0 \frac{1}{2}$	$-1 \frac{-1}{2}$	$-1 \frac{-3}{2}$	$u_{29}[0, -\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}, -1, -\frac{1}{2}]$
$0 \frac{-1}{2}$	$-1 \frac{1}{2}$	$-1 \frac{-1}{2}$	$-2 \frac{-1}{2}$	$u_{30}[0, -\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}]$

Çizelge 4.5.1 ile belirlenen determinantların, M_L, M_S değerleri aynı olan durumlar mikrodurum olarak adlandırılır. Mikrodurumlar farklı terimlerde doğrusal kombinasyon şeklinde bulunurlar. $1s^1 2p^2$ dizilişine sahip atom-iyon için determinant dalga fonksiyonları kullanılarak mikrodurumların terimlere dağılımına bakılabilir.

Çizelge 4.5.2 $1s^1 2p^2$ dizilişi durumunda mikrodurumlar ve terimlere dağılımı

M_L	M_S		2D	4P	2P	2S
2	3/2	-				
	1/2	U_1	1			
	-1/2	U_{26}	1			
	-3/2	-				
1	3/2	U_2		1		
	1/2	$U_3U_4U_5$	1	1	1	
	-1/2	$U_{11}U_{12}U_{13}$	1	1	1	
	-3/2	U_{27}		1		
0	3/2	U_6		1		
	1/2	$U_7U_8U_9U_{10}$	1	1	1	1
	-1/2	$U_{14}U_{15}U_{16}U_{17}$	1	1	1	1
	-3/2	U_{28}		1		
-1	3/2	U_{18}		1		
	1/2	$U_{19} U_{20} U_{21}$	1	1	1	
	-1/2	$U_{22} U_{23} U_{24}$	1	1	1	
	-3/2	U_{29}		1		
-2	3/2	-				
	1/2	U_{25}	1			
	-1/2	U_{30}	1			
	-3/2	-				

Ψ_{M_L, M_S}^{LS} dalga fonksiyonlarını oluşturan determinant dalga fonksiyonları, mikrodurumların dağılımını gösteren tablodan faydalanılarak yazılır. Doğrusal kombinasyon katsayıları

(4.4.5a) ve (4.4.5b) denklemleri ile verilen, alçaltma-yükseltme (basamak) operatörleri yardımıyla bulunmuştur:

Çizelge 4.5.3 $1s^1 2p^2$ dizilişi durumunda terimlerin determinant dalga fonksiyonları ve doğrusal kombinasyon katsayıları

$${}^2D : M_L=2, M_S=1/2 \quad L=2, S=1/2$$

$\Psi_{2\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} = U_1$	$\Psi_{2-\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} = U_{26}$	$\Psi_{1\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_3 - U_4)$
$\Psi_{1-\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_{12} - U_{13})$	$\Psi_{0\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(U_7 - U_8 + 2U_9)$	$\Psi_{0-\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(U_{15} - U_{16} + 2U_{17})$
$\Psi_{-1\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_{19} - U_{20})$	$\Psi_{-1-\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_{23} - U_{24})$	$\Psi_{-2\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} = U_{25}$
$\Psi_{-2-\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} = U_{30}$		

$${}^4P : M_L=1, M_S=3/2 \quad L=1, S=3/2$$

$\Psi_{1\frac{3}{2}}^{1\frac{3}{2}} = U_2$	$\Psi_{1\frac{1}{2}}^{1\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(U_3 + U_4 + U_5)$	$\Psi_{1-\frac{1}{2}}^{1\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(U_{11} + U_{12} + U_{13})$
$\Psi_{1-\frac{3}{2}}^{1\frac{3}{2}} = U_{27}$	$\Psi_{0\frac{3}{2}}^{1\frac{3}{2}} = U_6$	$\Psi_{0\frac{1}{2}}^{1\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(U_7 + U_8 + U_{10})$
$\Psi_{0\frac{1}{2}}^{1\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(U_{14} + U_{15} + U_{16})$	$\Psi_{0-\frac{3}{2}}^{1\frac{3}{2}} = U_{28}$	$\Psi_{-1\frac{3}{2}}^{1\frac{3}{2}} = U_{18}$
$\Psi_{-1\frac{1}{2}}^{1\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(U_{19} + U_{20} + U_{21})$	$\Psi_{-1-\frac{1}{2}}^{1\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(U_{22} + U_{23} + U_{24})$	$\Psi_{-1-\frac{3}{2}}^{1\frac{3}{2}} = U_{29}$

$${}^2P : M_L=1, M_S=1/2 \quad L=1, S=1/2$$

$\Psi_{1/2}^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{6}}(U_3 + U_4 - 2U_5)$	$\Psi_{1/2}^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2U_{11} - U_{12} - U_{13})$
$\Psi_{0/2}^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{6}}(U_7 + U_8 - 2U_{10})$	$\Psi_{0/2}^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2U_{14} - U_{15} - U_{16})$
$\Psi_{-1/2}^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{6}}(U_{19} + U_{20} - 2U_{21})$	$\Psi_{-1/2}^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2U_{22} - U_{23} - U_{24})$

$${}^2S : M_L=0, M_S=1/2 \quad L=0, S=1/2$$

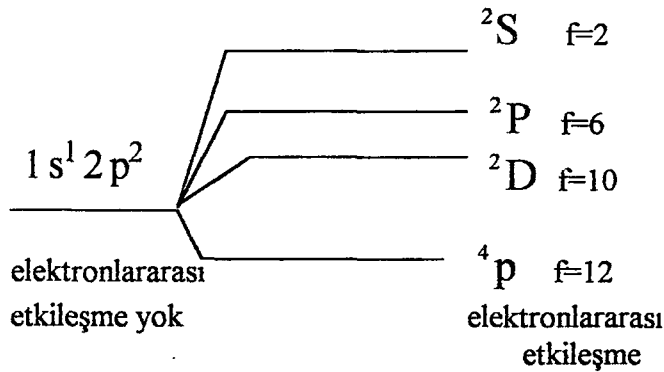
$\Psi_{0/2}^{0/2} = \frac{1}{\sqrt{3}}(U_7 - U_8 - U_9)$	$\Psi_{0/2}^{0/2} = \frac{1}{\sqrt{3}}(U_{15} - U_{16} - U_{17})$
--	---

Multiplet terimlerin enerjisi için gerekli (4.5.5) denkleminde bulunan $\Psi_{M_L M_S}^{LS}$ dalga fonksiyonlarının, determinantlarla olan ifadeleri yerine konularak çiftlenim-izdüşüm katsayıları hesaplanabilir. $1s^1 2p^2$ elektron dizilişi durumundan elde edilen multipler terimlerin enerji seviyelerinden, temel enerji seviyesi (ground level) olan 4P terimi için bu katsayılar bulunmuştur.

4.5.2 Çiftlenim-İzdüşüm Katsayıları:

$1s^1 2p^2$ dizilişinden bulunan terimlerden, temel durum seviyesinde olan 4P için bulunan Çiftlenim-İzdüşüm katsayıları tablo şeklinde verilmiştir:

Çizelge 4.5.4 Elektronlararası etkileşme durumunda oluşan terimler



Çizelge 4.5.5 $1s^1 2p^2$ dizilişinde etkileşimin dikkate alınması durumunda en düşük enerji seviyesi olan 4P terimi için Çiftlenim – İzdüşüm katsayıları

$A_{22}^{11} = A_{11}^{22} = \frac{1}{6}$	$B_{22}^{11} = B_{11}^{22} = \frac{2}{6}$	$A_{33}^{11} = A_{11}^{33} = \frac{1}{6}$	$B_{33}^{11} = B_{11}^{33} = \frac{4}{18}$
$A_{44}^{11} = A_{11}^{44} = \frac{1}{6}$	$B_{44}^{11} = B_{11}^{44} = \frac{5}{18}$	$A_{33}^{22} = A_{22}^{33} = \frac{1}{12}$	$B_{33}^{22} = B_{22}^{33} = \frac{1}{6}$
$A_{44}^{22} = A_{22}^{44} = \frac{1}{12}$	$B_{44}^{22} = B_{22}^{44} = \frac{1}{6}$	$A_{44}^{33} = A_{33}^{44} = \frac{1}{12}$	$B_{44}^{33} = B_{33}^{44} = \frac{5}{36}$

Bu yöntemle bulunan Çiftlenim-İzdüşüm katsayıları, farklı dizilişe sahip atom ve iyonlar için bulunmuştur. Dizilişleri belirtilen atom veya iyonlar için etkileşimin dikkate alındığında ortaya çıkan terimlerin enerjileri içerisinde, en düşük enerji seviyesi olan temel durumdaki terim enerjileri için elde edilen çiftlenim-izdüşüm katsayıları tablolar şeklinde aşağıda verilmiştir:

Çizelge 4.5.6 $1s^2 2p^1$ dizilişinde etkileşimin dikkate alınması durumunda en düşük enerji seviyesi olan 2P terimi için Çiftlenim – İzdüşüm katsayıları

$A_{11}^{11} = 1$	$B_{11}^{11} = 1$
$A_{22}^{11} = A_{11}^{22} = \frac{1}{6}$	$B_{22}^{11} = B_{11}^{22} = \frac{1}{6}$
$A_{33}^{11} = A_{11}^{33} = \frac{1}{6}$	$B_{33}^{11} = B_{11}^{33} = \frac{1}{6}$
$A_{44}^{11} = A_{11}^{44} = \frac{1}{6}$	$B_{44}^{11} = B_{11}^{44} = \frac{1}{6}$

Çizelge 4.5.7 $1s^2 2s^1$ dizilişinde etkileşimin dikkate alınması durumunda en düşük enerji seviyesi olan 2S terimi için Çiftlenim – İzdüşüm katsayıları

$A_{11}^{11} = 1$	$B_{11}^{11} = 1$
$A_{22}^{11} = A_{11}^{22} = \frac{1}{2}$	$B_{22}^{11} = B_{11}^{22} = \frac{1}{2}$

Çizelge 4.5.8 $1s^2 2s^1 2p^1$ dizilişinde etkileşimin dikkate alınması durumunda en düşük enerji seviyesi olan 3P terimi için Çiftlenim–İzdüşüm katsayıları

$A_{11}^{11} = 1$	$B_{11}^{11} = 1$		
$A_{22}^{11} = A_{11}^{22} = \frac{1}{2}$	$B_{22}^{11} = B_{11}^{22} = \frac{1}{2}$	$A_{33}^{11} = A_{11}^{33} = \frac{1}{6}$	$B_{33}^{11} = B_{11}^{33} = \frac{1}{6}$
$A_{44}^{11} = A_{11}^{44} = \frac{1}{6}$	$B_{44}^{11} = B_{11}^{44} = \frac{1}{6}$	$A_{55}^{11} = A_{11}^{55} = \frac{1}{6}$	$B_{55}^{11} = B_{11}^{55} = \frac{1}{6}$
$A_{33}^{22} = A_{22}^{33} = \frac{1}{12}$	$B_{33}^{22} = B_{22}^{33} = \frac{1}{6}$	$A_{44}^{22} = A_{22}^{44} = \frac{1}{12}$	$B_{44}^{22} = B_{22}^{44} = \frac{1}{6}$
$A_{55}^{22} = A_{22}^{55} = \frac{1}{12}$	$B_{55}^{22} = B_{22}^{55} = \frac{1}{6}$		

Çizelge 4.5.9 $1s^2 3d^1$ dizilişinde etkileşimin dikkate alınması durumunda en düşük enerji seviyesi olan 2D terimi için Çiftlenim – İzdüşüm katsayıları

$A_{11}^{11} = 1$	$B_{11}^{11} = 1$		
$A_{22}^{11} = A_{11}^{22} = \frac{1}{10}$	$B_{22}^{11} = B_{11}^{22} = \frac{1}{10}$	$A_{33}^{11} = A_{11}^{33} = \frac{1}{10}$	$B_{33}^{11} = B_{11}^{33} = \frac{1}{10}$
$A_{44}^{11} = A_{11}^{44} = \frac{1}{10}$	$B_{44}^{11} = B_{11}^{44} = \frac{1}{10}$	$A_{55}^{11} = A_{11}^{55} = \frac{1}{10}$	$B_{55}^{11} = B_{11}^{55} = \frac{1}{10}$
$A_{66}^{11} = A_{11}^{66} = \frac{1}{10}$	$B_{66}^{11} = B_{11}^{66} = \frac{1}{10}$		

Çizelge 4.5.10 $1s^1 2s^1$ dizilişinde etkileşimin dikkate alınması durumunda en düşük enerji seviyesi olan 3S terimi için Çiftlenim – İzdüşüm katsayıları

$A_{22}^{11} = A_{11}^{22} = \frac{1}{4}$
$B_{22}^{11} = B_{11}^{22} = \frac{1}{4}$

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çok elektronlu problem ile ilgili yapılan bu çalışmada, yeni gelişmeler dikkate alınarak, elektronların kabuklara (shell) değişik dizilişler ile yerleşmesi durumunda determinant dalga fonksiyonları incelenmiştir. Slater determinantları diye bilinen determinant şeklindeki dalga fonksiyonları, incelenen dizgenin (sistemin) durumunu belirler. Kuantum mekaniğinden bilindiği gibi, determinant dalga fonksiyonları belirlenerek istenilen özellikler (elektronik enerji geçişlerine karşılık gelen frekanslar, geçiş olasılığı, multipler terimlerin enerjileri,...vs) hesaplanabilmektedir.

Literatürde Hartree-Fock olarak bilinen denklemler, Slater determinantlarına göre enerjinin beklenen değer eşitliğinde varyasyon hesaplanarak elde edilir. Bu denklemler iterasyon yapılarak sayısal olarak çözülür ve determinantı oluşturan tek elektronlu dalga fonksiyonları belirlenir. Bu şekilde dalga fonksiyonları belirlenen atomların yada iyonların multipler terimlerin enerjileri bulunur. Bu çalışmada denklemlerin çözümünde kullanılmak üzere, tek elektronlu dalga fonksiyonlarından çok elektronlu dizgenin dalga fonksiyonu, determinant dalga fonksiyonları olarak belirlenmiş ve elde edilen determinant dalga fonksiyonları, elektronlararası etkileşmenin olmadığı durumda elde edilmiştir. Serbest elektronlar modelinden bulunan Hartree-Fock denklemlerinin çözümü, deneyle %1 hata ile uyum sağlamaktadır. Kuramsal olarak daha iyi sonuçlar elde etmek için Hylleraas (1928,1929)'ın önerdiği yöntemler ile elektronlararası etkileşmeler dikkate alınmaya çalışılır.

Çalışmada, ortonormallik şartına uyan determinant dalga fonksiyonları, bazı çok elektronlu dizgeler (atom-iyon) için bulunmuştur. Bu fonksiyonlar yardımı ile elektronlararası etkileşme dikkate alındığında ortaya çıkan multipler terimlerin enerjileri hesaplanabilir. Ayrıca multipler terimlerin enerjilerinin hesaplanması için Hartree-Fock (HF) denklemleri çözülmelidir. HF denklemleri çözülürken, Guseinov (1998a) tarafından önerilen yöntem ile bu çalışma yapılmıştır. HF denklemleri çözülmesi için gerekli, Guseinov (1998a) tarafından önerilen yeni çiftlenim-izdüşüm katsayıları bu çalışmada değişik elektron dizilişleri durumunda ilk kez hesaplanmıştır.

Oluşan multipler terimleri belirlenerek, determinant dalga fonksiyonlarının bu terimlere dağılımı tablo şeklinde yapılmıştır. Determinant dalga fonksiyonlarının doğrusal kombinasyonlarından oluşan toplam dalga fonksiyonları için doğrusal kombinasyon katsayıları hesaplanmıştır. Bu determinant dalga fonksiyonlarının ortonormallik (birim boylu-dik) şartını sağladığı görülmüştür.

Bu çalışmada farklı elektron dizilişleri için, özellikle açık kabuklarının sayısı birden fazla olduğu durumlarda ($1s^1 2s^1$, $1s^1 2p^2$, $1s^2 2s^1 2p^1$, ...vs), ilk defa bulunan çiftlenim-izdüşüm katsayıları ile Guseinov (1998a) tarafından önerilen, yeni Hartree-Fock-Roothaan (HFR) denklemleri çözülerek multipler terimlerin enerjileri hesaplanabilecektir. Multipler terimlerin enerji değerlerini daha duyarlı hesaplamak için elektronlararası etkileşmeyi (korelasyon) (Guseinov 1998b,2002a,2002b,2004) dikkate almak mümkün olacaktır.

Yapılan çalışmada, ortonormal determinant dalga fonksiyonları, doğrusal kombinasyon katsayıları ve perdelenme sabitleri hesaplanmıştır. Multipler terim enerjilerinden en düşük seviyede olan terim enerjilerinin hesaplanabilmesi için, yeni yöntemde önceden bilinmesi gereken çiftlenim-izdüşüm katsayıları bulunmuştur. HFR denklemlerini çözmek için, yapılan çalışmada bulunan değerler kullanılabilir. Bu çalışma aynı zamanda yeni yöntemin matematiksel olarak sınanmasını sağlayacaktır. Böylece Guseinov yönteminin periyodik tablodaki tüm elementler için multipler enerji seviyelerinin hesaplanmasını mümkün kılan bir araç olabileceği gösterilmiş olmaktadır.

6. ÖZET

Sunulan bu tezde, çok elektronlu atomların ve iyonların multipler terimlerin enerjileri incelenmiştir. Hartree-Fock perdelenmiş alan yöntemi kullanılarak, çok elektronlu dizgenin determinant dalga fonksiyonları belirlenmiştir. Belirlenen determinant dalga fonksiyonları çok elektronlu atomların veya iyonların multipler terimlerinin enerjilerinin hesaplanmasında kullanılır. Enerji değerlerinin elde edilmesi için determinant dalga fonksiyonlarına göre matris elemanlarının hesaplanması gerekir.

Multipler terimlerin enerjileri için, matris elemanlarının hesaplanmasında Guseinov (1998a) tarafından önerilen yeni yöntemden faydalanılmıştır. Enerji ifadesinde bulunan 4 indisli çiftlenim-izdüşüm katsayıları, kapalı ve açık elektron kabuklarına sahip bazı atom ve iyonlar için yeni yöntemle göre bulunmuştur. Çok elektronlu atomların veya iyonların multipler terimlerin enerjilerinin hesaplanması için, Hartree-Fock denklemlerinde bulunan bu katsayıların önceden hesaplanarak, yerlerine konulması gerekir.

Yapılan çalışmada ele alınan $(1s^1 2s^1, 1s^2 2s^1, 1s^2 2p^1, 1s^1 2p^2, 1s^2 2s^1 2p^1, 1s^2 3d^1)$ elektron dizilişindeki atomlar ve iyonlar için ilk kez çiftlenim-izdüşüm katsayıları bulunmuş ve tablolar şeklinde gösterilmiştir. Bu dizgelerin determinant dalga fonksiyonları ve atomik perdelenme sabitleri (Ek-1) belirlenmiştir. Böylece Guseinov yönteminin periyodik tablodaki tüm elementler için multipler enerji seviyelerinin hesaplanmasını mümkün kılan bir araç olabileceği gösterilmiş olmaktadır.

7. SUMMMARY

In this thesis, the multiplet terms energies of multielectron atoms and their ions were investigated. By the use of Hartree-Fock screened field method, the determinantal wave functions were established. These determinantal wave functions are used for calculation of multiplet terms energies of systems. In order to obtain the energy values, we have to calculate the matrix elements between determinantal wave functions.

In the calculation of matrix elements for multiplet terms energies were used new method presented by Guseinov (1998a). According to this method, 4-indexed Coupling-Projection coefficients are included into energy formulae for closed and open atomic and ionic electron shells. These coefficients must be known before calculating of multiplet terms energies of atoms or ions by the use of Hartree-Fock equations.

In this study, for the first time, the Coupling-Projection coefficients have been found for atoms and ions with some electronic configurations ($1s^1 2s^1$, $1s^2 2s^1$, $1s^2 2p^1$, $1s^1 2p^2$, $1s^2 2s^1 2p^1$, $1s^2 3d^1$) which were presented in tables. For these systems the determinantal wave functions and atomic screening constants (Appendix-1) were determined. So, it can be indicated that the Guseinov's method enables us to calculate the multiplet energy levels for all the elements in the Periodic Table.

8. KAYNAKLAR

1. D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc., 24, 89 (1928).
2. V. Fock, Z. Physik, 61, 126 (1930).
3. E. Hylleraas, Z. Phys., 48, 469 (1928)
4. E. Hylleraas, Z. Phys., 54, 347 (1929)
5. J.C Slater, Phys.Rev., 34:1293-1322 (1929)
6. J.C Slater, Phys.Rev., 35:509 (1930)
7. J.C Slater, Phys.Rev., 38:1109 (1931)
8. I. I. Guseinov, J. Mol. Struct. (Theochem), 422, 69-73 (1998a).
9. I. I. Guseinov, J. Mol. Structure (Theochem), 422, 75-78 (1998b).
10. C.C.J. Roothaan, Rev.Mod.Phys.,32,179 (1960)
11. C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23,69 (1951)
12. N. Bessis and G.Bessis, J. Chem. Phys., 74.,6. (1981)
13. J.C Slater, Quantum Theory of Atomic Structure, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York , (1960).
14. L.Pilar Frank, Elementary Quantum Chemistry. McGraw-Hill international Editions, Chemistry Series (1990).
15. E.U. Condon, G.H Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press, Cambridge (1970).
16. B.H. Bransden, C.J. Joachain, Atom ve molekül fiziği, Çevirenler: F Köksal, H. Gümüş, Bilim yayıncılık (1999).
17. Prof. Dr. Mustafa Cebe, Atom ve Molekül Kimyası (Kuantum kimyası), Uludağ Üniv. Güçlendirme vakfi yayın no; 129 VİPAŞ yayınları; 5 (1998).
18. Prof. Dr. Ayhan Zeren, Atomlar Moleküller, Birsen Yayın evi, (1998).
19. Prof. Dr Erol Aygün, Prof. Dr Mehmet Zengin, Atom ve Molekül Fiziği, Bilim Yayınları, (1998)
20. I. I. Guseinov, Int. J. Quant. Chem., 90, 114-118, (2002a).
21. I. I. Guseinov, Int. J. Quant. Chem., 90 980-985 (2002b).
22. I.I. Guseinov, J.Mol.Model.10:19-24, (2004).

TEŐEKKÖRLER

Tez çalıőmasında, hem çalışmalar sırasında karőılaőılan sorunların aőılmasında hem de tezin hazırlanmasında büyük emeği geçen sayın Prof. Dr. İsrafil HÜSEYİN (Guseinov) ile her zaman yardım ve desteğini gördüğüm tez danıőmanım sayın Prof. Dr. Osman DEMİRCAN'a içten teőekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez jüri üyelerine ve düzeltmelerindeki öneri ve değerlendirmeleri için Prof. M.E.Özel'e teőekkür ederim.



ÖZGEÇMİŞ

ADI SOYADI: MURAT ERTÜRK

ÖĞRENİM DURUMU

Lisans : 1997-2002 Akdeniz Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü

Y. Lisans: 2003-2004 Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

ULUSAL TOPLANTILARDA SUNULAN BİLDİRİLER:

1. Türk Fizik Derneği 22. Fizik Kongresi “Bazı Hafif Atomlar için HARTREE-FOCK-ROOTHAAN Yöntemi ile Multiplet Terim Enerjilerinin Hesaplanması” adlı sözlü bildiri (özet kitabında basıldı) sunulmuştur. 14-17 Eylül 2004 Bodrum/Türkiye.

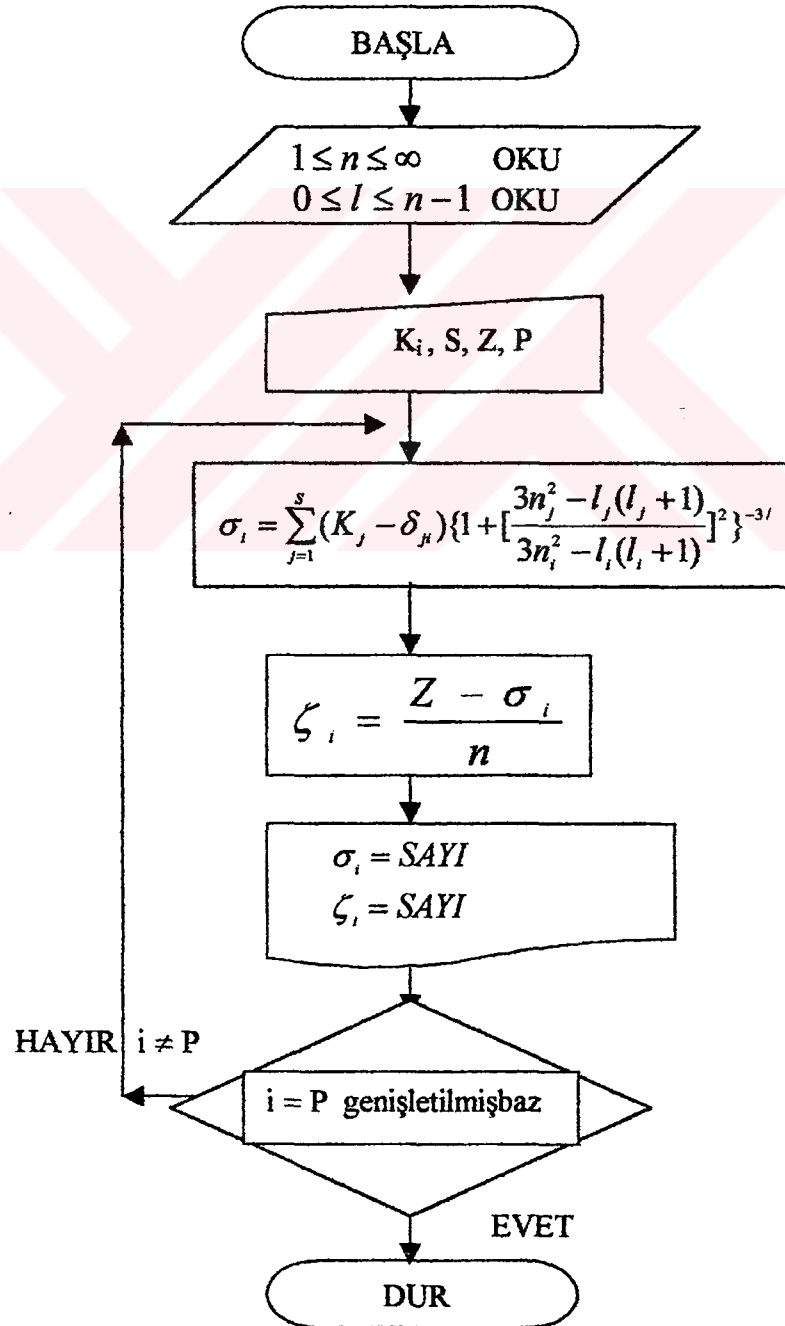
ÇALIŞILAN PROJELER:

1. “Atomlara Ait Multiplet Tablolarının Kuantum Mekaniksel Yolla Yenilenmesi” TBAG-2396 (103T172) nolu proje önerisidir. (Araştırmacı Olarak)
Başlama tarihi: 01/07/2004; Proje YÖNETİCİSİ: Prof. Dr. İsrail HÜSEYİN

EK-1: N. Bessis ve G. Bessis tarafından önerilen, atom orbitallerinin perdelenme sabitlerinin analitik olarak minimal baz durumunda ve genişletilmiş baz durumunda hesaplanması için Mathematica 5.0 ile yapılan programın akış şeması:

Değişkenler: n : baş kuantum sayısı, l : açısal kuantum sayısı, K_i : i numaralı kabuk, S : kabuk sayısı, Z : atom numarası, P : baz sayısı, σ_i : i numaralı kabuğun perdelenme miktarı, ζ_i : i numaralı atomik perdelenme sabiti.

Akış şeması:



Yapılan program ile $1s^1 2p^2$ elektron dizilimi durumunda orbitallerin perdelenme sabitlerinin (σ_i) ve atomik perdelenme sabitlerinin (ζ_i), minimal baz ve genişletilmiş baz durumundaki bazı sayısal değerleri örnek olarak hesaplanmıştır:

$1s^1 2p^2$:

$\sigma_{1,0} \rightarrow 0.047451944405451536'$	$\zeta_{1,0} \rightarrow 2.9525480555945482'$
$\sigma_{2,0} \rightarrow 1.4662748894154358'$	$\zeta_{2,0} \rightarrow 0.7668625552922821'$
$\sigma_{2,1} \rightarrow 1.2322931018053394'$	$\zeta_{2,1} \rightarrow 0.8838534490973303'$
$\sigma_{3,0} \rightarrow 2.6310245923193087'$	$\zeta_{3,0} \rightarrow 0.12299180256023041'$
$\sigma_{3,1} \rightarrow 2.57960425316209'$	$\zeta_{3,1} \rightarrow 0.1401319156126366'$
$\sigma_{3,2} \rightarrow 2.442096857951911'$	$\zeta_{3,2} \rightarrow 0.18596771401602963'$
$\sigma_{4,0} \rightarrow 2.8706839865092393'$	$\zeta_{4,0} \rightarrow 0.03232900337269018'$
$\sigma_{4,1} \rightarrow 2.8598137054400947'$	$\zeta_{4,1} \rightarrow 0.03504657363997632'$
$\sigma_{4,2} \rightarrow 2.83362953785518'$	$\zeta_{4,2} \rightarrow 0.04159261553620497'$
$\sigma_{4,3} \rightarrow 2.7786690330043258'$	$\zeta_{4,3} \rightarrow 0.05533274174891856'$
$\sigma_{5,0} \rightarrow 2.9454325434892246'$	$\zeta_{5,0} \rightarrow 0.010913491302155088'$
$\sigma_{5,1} \rightarrow 2.942468481684057'$	$\zeta_{5,1} \rightarrow 0.01150630366318861'$
$\sigma_{5,2} \rightarrow 2.935773949385467'$	$\zeta_{5,2} \rightarrow 0.012845210122906625'$
$\sigma_{5,3} \rightarrow 2.9233349262201154'$	$\zeta_{5,3} \rightarrow 0.015333014755976926'$
$\sigma_{5,4} \rightarrow 2.90032587584502'$	$\zeta_{5,4} \rightarrow 0.01993482483099598'$
$\sigma_{6,0} \rightarrow 2.9733964488516484'$	$\zeta_{6,0} \rightarrow 0.004433925191391926'$
$\sigma_{6,1} \rightarrow 2.9723937949769965'$	$\zeta_{6,1} \rightarrow 0.00460103417050058'$
$\sigma_{6,2} \rightarrow 2.970211359111898'$	$\zeta_{6,2} \rightarrow 0.004964773481350345'$
$\sigma_{6,3} \rightarrow 2.966420853118031'$	$\zeta_{6,3} \rightarrow 0.005596524480328139'$
$\sigma_{6,4} \rightarrow 2.96013560632103'$	$\zeta_{6,4} \rightarrow 0.006644065613161665'$
$\sigma_{6,5} \rightarrow 2.9494695232879318'$	$\zeta_{6,5} \rightarrow 0.008421746118678037'$
$\sigma_{7,0} \rightarrow 2.985572358375587'$	$\zeta_{7,0} \rightarrow 0.002061091660630446'$
$\sigma_{7,1} \rightarrow 2.9851738866361752'$	$\zeta_{7,1} \rightarrow 0.002118016194832111'$
$\sigma_{7,2} \rightarrow 2.9843258815784273'$	$\zeta_{7,2} \rightarrow 0.002239159774510391'$
$\sigma_{7,3} \rightarrow 2.9829109931845172'$	$\zeta_{7,3} \rightarrow 0.0024412866879261075'$
$\sigma_{7,4} \rightarrow 2.980706659664797'$	$\zeta_{7,4} \rightarrow 0.002756191476457559'$
$\sigma_{7,5} \rightarrow 2.9772976371642557'$	$\zeta_{7,5} \rightarrow 0.0032431946908206195'$
$\sigma_{7,6} \rightarrow 2.9718711558605673'$	$\zeta_{7,6} \rightarrow 0.0040184063056332466'$
$\sigma_{8,0} \rightarrow 2.991523387633272'$	$\zeta_{8,0} \rightarrow 0.00105957654584099'$
$\sigma_{8,1} \rightarrow 2.9913445883750343'$	$\zeta_{8,1} \rightarrow 0.0010819264531207184'$
$\sigma_{8,2} \rightarrow 2.990969611674405'$	$\zeta_{8,2} \rightarrow 0.0011287985406993606'$
$\sigma_{8,3} \rightarrow 2.9903598129688724'$	$\zeta_{8,3} \rightarrow 0.001205023378890946'$
$\sigma_{8,4} \rightarrow 2.989445907554426'$	$\zeta_{8,4} \rightarrow 0.0013192615556967269'$

Elektronların kabuklara $1s^2 2p^1$ şeklinde dizilimi durumunda determinant dalga fonksiyonları şematik olarak:

$$U^k \frac{1}{\sqrt{3!}} = \hat{A} \left[u_{100 \frac{1}{2}}(x_1) u_{100 - \frac{1}{2}}(x_2) u_{21 m_{l_1} m_{s_1}}(x_3) \right] \quad (1)$$

$$U^k = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} u_{100 \frac{1}{2}}(x_1) & u_{100 - \frac{1}{2}}(x_1) & u_{21 m_{l_1} m_{s_1}}(x_1) \\ u_{100 \frac{1}{2}}(x_2) & u_{100 - \frac{1}{2}}(x_2) & u_{21 m_{l_1} m_{s_1}}(x_2) \\ u_{100 \frac{1}{2}}(x_3) & u_{100 - \frac{1}{2}}(x_3) & u_{21 m_{l_1} m_{s_1}}(x_3) \end{vmatrix} \quad (2)$$

şeklinde gösterilir ve determinantların tablo halinde gösterimi Çizelge A'da verilmiştir:

Çizelge A. $1s^2 2p^1$ dizilimi için determinant dalga fonksiyonları:

$m_{l_1} m_{s_1}$	M_L	M_S	$U \left[100 \frac{1}{2}, 100 - \frac{1}{2}, 21 m_{l_1} m_{s_1} \right]$
$1 \frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	$u_1 \left[1, \frac{1}{2} \right]$
$1 - \frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	$u_2 \left[1, -\frac{1}{2} \right]$
$0 \frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$u_3 \left[0, \frac{1}{2} \right]$
$0 - \frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	$u_4 \left[0, -\frac{1}{2} \right]$
$-1 \frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	$u_5 \left[-1, \frac{1}{2} \right]$
$-1 - \frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	$u_6 \left[-1, -\frac{1}{2} \right]$

şeklinde dir. Mikrodurumları gösteren tablo ise:

Çizelge B. $1s^2 2p^1$ dizilişi durumunda mikrodurumlar ve terimlere dağılımı

M_L	M_S		2P
1	$\frac{1}{2}$	U_1	1
	$-\frac{1}{2}$	U_2	1
0	$\frac{1}{2}$	U_3	1
	$-\frac{1}{2}$	U_4	1
-1	$\frac{1}{2}$	U_5	1
	$-\frac{1}{2}$	U_6	1

$1s^2 2p^1$ f=6

2P 6 katlı dejenerasyona sahip multipllet terim için Çizelge B. de mikrodurumlar gösterilmiştir.

Elektronların kabuklara $1s^2 2s^1$ şeklinde dizilimi durumunda determinant dalga fonksiyonları şematik olarak:

$$U^k \frac{1}{\sqrt{3!}} = \hat{A} \left[u_{100 \frac{1}{2}}(x_1) u_{100 - \frac{1}{2}}(x_2) u_{20 m_{l_1} m_{s_1}}(x_3) \right] \quad (3)$$

$$U^k = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} u_{100 \frac{1}{2}}(x_1) & u_{100 - \frac{1}{2}}(x_1) & u_{20 m_{l_1} m_{s_1}}(x_1) \\ u_{100 \frac{1}{2}}(x_2) & u_{100 - \frac{1}{2}}(x_2) & u_{20 m_{l_1} m_{s_1}}(x_2) \\ u_{100 \frac{1}{2}}(x_3) & u_{100 - \frac{1}{2}}(x_3) & u_{20 m_{l_1} m_{s_1}}(x_3) \end{vmatrix} \quad (4)$$

şeklinde gösterilir ve determinantların tablo halinde gösterimi Çizelge C'de verilmiştir.

Çizelge C. $1s^2 2s^1$ dizilimi için determinant dalga fonksiyonları:

$m_{l_1} m_{s_1}$	M_L	M_S	$U \left[100 \frac{1}{2}, 100 - \frac{1}{2}, 20 m_{l_1} m_{s_1} \right]$
$0 \frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$u_1 \left[0, \frac{1}{2} \right]$
$0 - \frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	$u_2 \left[0, -\frac{1}{2} \right]$

şeklinde dir. Mikro durumları gösteren tablo ise :

Çizelge D. $1s^2 2s^1$ dizilişi durumunda mikrodurumlar ve terimlere dağılımı

M_L	M_S		2S
0	$\frac{1}{2}$	U_1	1
	$-\frac{1}{2}$	U_2	1

$1s^2 2s^1 \quad f=2$

2S 2 katlı dejenerasyona sahip multipllet terim için Çizelge D. de mikrodurumlar gösterilmiştir.

Elektronların kabuklara $1s^2 2s^1 2p^1$ şeklinde dizilimi durumunda determinant dalga fonksiyonları şematik olarak:

$$U^k \frac{1}{\sqrt{4!}} = \hat{A} \left[u_{100 \frac{1}{2}}(x_1) u_{100 - \frac{1}{2}}(x_2) u_{20 m_{l_1} m_{s_1}}(x_3) u_{21 m_{l_2} m_{s_2}}(x_4) \right] \quad (5)$$

$$U^k = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} u_{100\frac{1}{2}}(x_1) & u_{100-\frac{1}{2}}(x_1) & u_{20m_{s_1}m_{s_1}}(x_1) & u_{21m_{s_2}m_{s_2}}(x_1) \\ u_{100\frac{1}{2}}(x_2) & u_{100-\frac{1}{2}}(x_2) & u_{20m_{s_1}m_{s_1}}(x_2) & u_{21m_{s_2}m_{s_2}}(x_2) \\ u_{100\frac{1}{2}}(x_3) & u_{100-\frac{1}{2}}(x_3) & u_{20m_{s_1}m_{s_1}}(x_3) & u_{21m_{s_2}m_{s_2}}(x_3) \\ u_{100\frac{1}{2}}(x_4) & u_{100-\frac{1}{2}}(x_4) & u_{20m_{s_1}m_{s_1}}(x_4) & u_{21m_{s_2}m_{s_2}}(x_4) \end{vmatrix} \quad (6)$$

şeklinde gösterilir ve determinantların tablo halinde gösterimi Çizelge E’de verilmiştir:

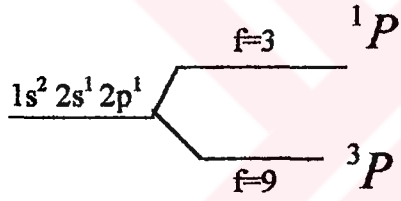
Çizelge E. $1s^2 2s^1 2p^1$ dizilimi için determinant dalga fonksiyonları:

m_{s_1}	m_{s_1}	m_{s_2}	m_{s_2}	M_L	M_S	$U[2, 0, m_{s_1}, m_{s_1}, 2, 1, m_{s_2}, m_{s_2}]$
0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	1	1	$u_1[0, \frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}]$
0	$\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	1	0	$u_2[0, \frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}]$
0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	1	$u_4[0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}]$
0	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	0	0	$u_5[0, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}]$
0	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	1	$u_7[0, \frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}]$
0	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-1	0	$u_8[0, \frac{1}{2}, -1, -\frac{1}{2}]$
0	$-\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	1	0	$u_3[0, -\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}]$
0	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	1	-1	$u_{10}[0, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}]$
0	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	0	$u_6[0, -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}]$
0	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	0	-1	$u_{11}[0, -\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}]$
0	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	0	$u_9[0, -\frac{1}{2}, -1, \frac{1}{2}]$
0	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-1	-1	$u_{12}[0, -\frac{1}{2}, -1, -\frac{1}{2}]$

şeklinde dir. Mikrodrumları gösteren tablo ise:

Çizelge F. $1s^2 2s^1 2p^1$ dizilişi durumunda mikrodurumlar ve terimlere dağılımı

M_L	M_S		3P	1P
1	1	U_1	1	
	0	$U_2 U_3$	1	1
	-1	U_{10}	1	
0	1	U_4	1	
	0	$U_5 U_6$	1	1
	-1	U_{11}	1	
-1	1	U_7	1	
	0	$U_8 U_9$	1	1
	-1	U_{12}	1	



9 katlı dejenerasyona sahip multipllet terim için Çizelge F. de mikrodurumlar gösterilmiştir.

Elektronların kabuklara $1s^2 3d^1$ şeklinde dizilimi durumunda determinant dalga fonksiyonları şematik olarak:

$$U^k = \frac{1}{\sqrt{3!}} \hat{A} \left[u_{100 \frac{1}{2}}(x_1) u_{100 - \frac{1}{2}}(x_2) u_{32 m_{l_1} m_{s_1}}(x_3) \right] \quad (7)$$

$$U^k = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} u_{100 \frac{1}{2}}(x_1) & u_{100 - \frac{1}{2}}(x_1) & u_{32 m_{l_1} m_{s_1}}(x_1) \\ u_{100 \frac{1}{2}}(x_2) & u_{100 - \frac{1}{2}}(x_2) & u_{32 m_{l_1} m_{s_1}}(x_2) \\ u_{100 \frac{1}{2}}(x_3) & u_{100 - \frac{1}{2}}(x_3) & u_{32 m_{l_1} m_{s_1}}(x_3) \end{vmatrix} \quad (8)$$

şeklinde gösterilir ve determinantların tablo halinde gösterimi Çizelge G' de verilmiştir:

Çizelge G. $1s^2 3d^1$ dizilimi için determinant dalga fonksiyonları:

m_{l_1}	m_{s_1}	M_L	M_S	$U[3, 2, m_{l_1}, m_{s_1}]$
2	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{1}{2}$	$u_1[2, \frac{1}{2}]$
2	$-\frac{1}{2}$	2	$-\frac{1}{2}$	$u_2[2, -\frac{1}{2}]$
1	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	$u_3[1, \frac{1}{2}]$
1	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	$u_4[1, -\frac{1}{2}]$
0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$u_5[0, \frac{1}{2}]$
0	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	$u_6[0, -\frac{1}{2}]$
-1	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	$u_7[-1, \frac{1}{2}]$
-1	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	$u_8[-1, -\frac{1}{2}]$
-2	$\frac{1}{2}$	-2	$\frac{1}{2}$	$u_9[-2, \frac{1}{2}]$
-2	$-\frac{1}{2}$	-2	$\frac{1}{2}$	$u_{10}[-2, -\frac{1}{2}]$

şeklinindedir. Mikrodurumları gösteren tablo ise:

Çizelge H. $1s^2 3d^1$ dizilişi durumunda mikrodurumlar ve terimlere dağılımı

M_L	M_S		$^2 D$
2	$\frac{1}{2}$	U_1	1
	$-\frac{1}{2}$	U_2	1
1	$\frac{1}{2}$	U_3	1
	$-\frac{1}{2}$	U_4	1
0	$\frac{1}{2}$	U_5	1
	$-\frac{1}{2}$	U_6	1
-1	$\frac{1}{2}$	U_7	1
	$-\frac{1}{2}$	U_8	1
-2	$\frac{1}{2}$	U_9	1
	$-\frac{1}{2}$	U_{10}	1

$1s^2 3d^1 \quad f=10$

$\underbrace{\hspace{10em}}_2 D$ 10 katlı dejenereye sahip multipler için Çizelge H. de mikrodurumlar gösterilmiştir.

Elektronların kabuklara $1s^1 2s^1$ şeklinde dizilimi durumunda determinant dalga fonksiyonları şematik olarak:

$$U^k \frac{1}{\sqrt{2!}} = \hat{A} \left[u_{10 m_{l_1} m_{s_1}}(x_1) u_{20 m_{l_2} m_{s_2}}(x_2) \right] \quad (9)$$

$$U^k = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} u_{10 m_{l_1} m_{s_1}}(x_1) & u_{20 m_{l_2} m_{s_2}}(x_1) \\ u_{10 m_{l_1} m_{s_1}}(x_2) & u_{20 m_{l_2} m_{s_2}}(x_2) \end{vmatrix} \quad (10)$$

şeklinde gösterilir ve determinantların tablo halinde gösterimi Çizelge I'da verilmiştir:

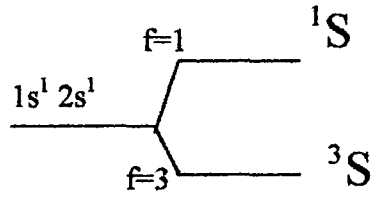
Çizelge I. $1s^1 2s^1$ dizilimi için determinant dalga fonksiyonları:

m_{l_1}	m_{s_1}	m_{l_1}	m_{s_1}	M_L	M_S	$U[1, 0, m_{l_1}, m_{s_1}, 2, 0, m_{l_2}, m_{s_2}]$
0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	1	$u_1[0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}]$
0	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	0	0	$u_2[0, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}]$
0	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	0	$u_3[0, -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}]$
0	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	0	-1	$u_4[0, -\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}]$

şeklinde dir. Mikrodurumları gösteren tablo ise:

Çizelge İ. $1s^1 2s^1$ dizilişi durumunda mikrodurumlar ve terimlere dağılımı

M_L	M_S		3S	1S
0	1	U_1	1	
	0	$U_2 U_3$	1	1
	-1	U_4	1	



3 katlı dejenereye sahip multipler için Çizelge İ. de mikrodurumlar gösterilmiştir.

