

TC  
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI

AÇIK KABUKLU ATOM VE MOLEKÜLLER  
İÇİN  
HARTREE-FOCK TEORİSİ

90540

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ramazan DEMİR

ÇANAKKALE-1999

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

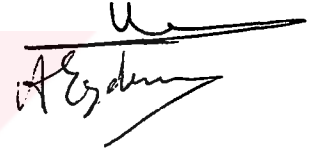
Bu araştırma jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan (Tez Danışmanı) : Prof.Dr. İsrail HÜSEYİN (GUSEINOV)



Üye : Prof.Dr. Eyüp ÖZDEMİR

Üye : Yrd.Doç.Dr. Ahmet ERDEM



Kod No:

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylım.

Enstitü Müdürü  
Prof. Dr. Cevdet PEZCAN



## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZ .....	i
ABSTRACT .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	iii
ÇİZELGELER .....	vi
ŞEKİLLER .....	vii
1. GİRİŞ .....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	3
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	4
3.1 KAPALI KABUKLU ATOM VE MOLEKÜL TEORİSİ .....	4
3.1.1 Atom ve Moleküllere İlişkin Hartree-Fock-Roothaan Denklemleri ....	4
3.1.2 Hartree-Fock-Roothaan Teorisinde Baz Fonksiyonlarının Önemi ve Slater Tipli Atom Orbitallerinin Kullanılmasının Gerekliliği .....	7
3.2 AÇIK KABUKLU ATOM VE MOLEKÜLÜN HARTREE- FOCK-ROOTHAAN TEORİSİ .....	11
3.2.1 Açık Kabuklu Atom ve Moleküller İçin Hartree-Fock (HF) ve Hartree-Fock-Roothaan (HFR) Denklemleri .....	11
3.2.2 Elektron Konfigürasyonu ve Terimler .....	17
3.2.3 Karbon ve Azot İçin Terimlerin ve Dalga Fonksiyonlarının Hesaplanması İçin Guseinov'un Yeni Yöntemi (GUSEINOV, 1999) .....	19
4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....	38
4.1 KARBON VE AZOT İÇİN ÇİFTLENİM-İZDÜŞÜM KATSAYILARININ HESAPLANMASI VE BİLGİSAYAR UYGULAMASI .....	38
4.1.1 Karbon ve Azot Açık Kabuklu Atomları İçin Çiftlenim- İzdüşüm $A_{kl}^{ij}$ ve $B_{kl}^{ij}$ Katsayılarının Hesaplanması .....	38

5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	49
6. ÖZET .....	50
7. SUMMARY .....	51
8. KAYNAKLAR .....	52
TEŞEKKÜR .....	54
ÖZGEÇMİŞ .....	55



## ÖZ

Sunulan bu tezde, ilk olarak karbon ve azot atomlarının temel ve uyarılmış elektron konfigürasyonları için  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{S}^2$  ve  $\hat{S}_z$  operatörlerinin özfonksiyonları olan ve determinant dalga fonksiyonlarından oluşan ifadeler ve Çiftlenim-İzdüşüm katsayılarının sayısal değerleri bulunmuştur. Daha sonra, bulunan bu ifade ve değerlerinden faydalanılarak azot atomunun temel terimi, orbital enerjileri ve lineer kombinasyon katsayıları hesaplanmıştır.

Hesaplamaların güvenli olması için Virial katsayısı da hesaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Çiftlenim-İzdüşüm Katsayıları, Hartree-Fock (HF) ve Hartree-Fock-Roothaan (HFR) Teorileri, Slater Atom Orbitalleri, Determinant Dalga Fonksiyonları.

## **ABSTRACT**

In this thesis, it is found that Eigen functions of  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{S}^2$  and  $\hat{S}_z$  operators can be expressed in terms of determinantal wave functions for ground and excited configuration of Carbon and Nitrogen atom. From these relations and obtained coupling-projection coefficient values, orbital energies and linear combination coefficients were calculated for Nitrogen atom.

Sensitivity of calculations is verified by calculation of virial coefficient.

**Key words:** Coupling-Projection coefficient, Hartree-Fock (HF) and Hartree-Fock-Roothaan (HFR) Theory, Slater Atomic Orbital, Determinantal Wave Functions.

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmaktadır.

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
$u_i$	i numaralı Atom veya Moleküler Orbitali
$U_i$	Determinant Dalga Fonksiyonu
$\chi_p$	Slater Atom Orbitali
$C_{p_i}$	Lineer Kombinasyon Katsayıları
$\varepsilon_i$	i Numaralı Atom Orbitalinde veya Moleküler Orbitalinde Bulunan Elektronun Enerjisi
$S_{pq}$	Slater AO'larına Göre Örtme İntegrali
$F_{pq}$	Fock Operatörünün Matris Elemanı
$H_{pq}$	Tek Elektronlu Operatörün Matris Elemanı
$G_{pq}$	İki Elektronlu Operatörün Matris Elemanı
$J_{pqrs}$	Elektronlararası Coulomb Etkileşme Enerjisi (veya Coulomb İntegrali)
$J_{psrq}$	Elektronlararası Değiş-Tokuş Etkileşme Enerjisi (veya Değiş-Tokuş İntegrali)
$A_{k\ell}^{ij}$	Coulomb Çiftlenim (Coupling) Katsayısı
$B_{k\ell}^{ij}$	Değiş-Tokuş Çiftlenim (Exchange Coupling) Katsayısı.
$\xi$	Etkin Çekirdek Yüğü
$S_{lm}(\theta, \varphi)$	Reel veya Küresel Harmonikler

$P_{\ell m}$	Normalleşmiş Assosiye Legendre Fonksiyonu
$E$	Açık Kabuklu Atom ve Molekülün Toplam Enerjisi
$J_{k\ell}^{ij}$	Elektronlararası Coulomb Etkileşme İntegrali
$K_{k\ell}^{ij}$	Elektronlararası Değiş-Tokuş Etkileşme İntegrali
$r_a$	Elektronun a Çekirdeğinden Olan Uzaklığı
$r_{12}$	Elektronlararası Mesafe
$\hat{F}^i$	Fock Operatörü
$\hat{a}^{ij}$	Coulomb Çiftlenim-İzdüşüm Operatörü
$\hat{b}^{ij}$	Değiş-Tokuş Çiftlenim-İzdüşüm Operatörü
$f_i$	Altkabukların Elektronlarca Kesirsel Dolma Oranı
$f_{LS}$	Terimin Bozunma Derecesi
$N$	İncelenen Atomun Elektron Sayısı
$\sigma$	Spin Koordinatı
$m_s$	Spin Kuantum Sayısı



**Kısaltma**

AO

MO

SAO

HF

HFR

**Açıklama**

Atom Orbitalleri

Moleküler Orbital

Slater Atom Orbitali

Hartree-Fock

Hartree-Fock-Roothaan



## ÇİZELGELER

<u>Çizelge No</u>	<u>Çizelge Adı</u>	<u>Çizelge Sayfası</u>
Çizelge:3.2.1	Karbonun Temel Durumunun Slater Yöntemine Göre Hesaplanan Olası Bağımsız Determinant Fonksiyonları	22
Çizelge: 3.2.2	Bağımsız Determinant Fonksiyonları Bulma Yöntemi (Guseinov, 1999)'nin Karbonun Temel Durumu İçin Uygulanması	25
Çizelge: 3.2.3	Karbonun Temel Durumunun Bağımsız Determinant Fonksiyonları Bulma Yöntemi (Guseinov,1999)'ne Göre Hesaplanan Bağımsız Determinant Fonksiyonları	26
Çizelge:3.2.4	Bağımsız Determinant Fonksiyonları Bulma Yöntemi (Guseinov, 1999)'nin Karbonun Uyarılmış Durumu İçin Uygulanması	31
Çizelge: 3.2.5	Karbonun Uyarılmış Durumunun Bağımsız Determinant Fonksiyonları Bulma Yöntemi (Guseinov,1999)'ne Göre Hesaplanan Bağımsız Determinant Fonksiyonları	31

Çizelge:3.2.6	Azotun Temel Durumunun Bağımsız Determinant Fonksiyonları Bulma Yöntemi (Guseinov,1999)'ne Göre Hesaplanan Bağımsız Determinant Fonksiyonları	33
Çizelge: 4.1.1	Karbonun Temel Durumu ve <sup>3</sup> P Terim Sembolü İçin Hesaplanan Çiftlenim-İzdüşüm Katsayıları	41
Çizelge: 4.1.2	Karbonun Uyarılmış Durumu ve <sup>5</sup> S Terim Sembolü İçin Hesaplanan Çiftlenim-İzdüşüm Katsayıları	43
Çizelge: 4.1.3	Azotun Temel Durumu ve <sup>4</sup> S Terim Sembolü İçin Hesaplanan Çiftlenim-İzdüşüm Katsayıları	45
Çizelge: 4.1.4	Azotun Temel Durumu İçin Turbo-Pascal 7.0 Diliyle Yazılmış Bilgisayar Programından Bulunan Lineer Kombinasyon Katsayıları	47

## ŞEKİL

<u>Şekil No</u>	<u>Şekil Adı</u>	<u>Şekil Sayfası</u>
Şekil:3.2.1	Azot atomunun enerji düzeylerine göre terim sembolleri.	35



## 1. GİRİŞ

Teorik fiziğin ve bilgisayar tekniğinin son gelişmeleri atom ve moleküllerin özelliklerini inceleme yönünden yeni gelişmelerin nedeni olmaktadır. Atom ve moleküllerin özelliklerinin teorik incelemeleri kuantum mekaniğinin uygulaması ile ilişkilidir. Atom ve moleküller için kuantum mekaniğinin ilgili denklemlerini çözmek yoluyla sistemin enerji düzeylerini, elektron yükü dağılımını ve diğer özelliklerini incelemek olasıdır.

Atom ve moleküllerin özellikleri Slater Determinant Dalga Fonksiyonları aracılığıyla hesaplanır. Bunun için sistemin herhangi bir özelliğine karşılık gelen operatörün determinant dalga fonksiyonlarına göre matris elemanı hesaplanmalıdır. Bu hesaplamalar sonucu, sistemin fiziksel özellikleri, lineer kombinasyon katsayıları ve operatörleri içeren çok merkezli integraller cinsinden ifade edilir. Böylelikle fiziksel özellikleri hesaplamak için lineer kombinasyon katsayıları, operatörleri ve baz fonksiyonları içeren çok merkezli atom ve moleküler integraller hesaplanmalıdır.

Günümüzde, açık kabuklu atom ve moleküllerin toplam elektron enerjisini ve HF-HFR denklemlerine giren katsayıları, genel olarak bulmak mümkün değildir. Bundan dolayı herhangi bir atom ve molekül için bu katsayıları özel olarak hesaplamak gerekir. Katsayılar için bulunan tablolardan yararlanarak HFR denklemlerine giren lineer kombinasyon katsayılarını sayısal olarak hesaplamak gerekir.

Sunulan bu tez üç ana bölümden meydana gelmiştir.

Birinci bölümde, kapalı kabuklu atom ve molekülün HFR teorisinin özetleri ve baz fonksiyonları hakkında bilgi verilmektedir.

İkinci bölümde, açık kabuklu atom ve molekülün HFR teorisi ve elektron konfigürasyonu ve terimler hakkında bilgi verilmektedir.

Üçüncü bölümde ise karbon ve azot atomları için ortaya çıkan A ve B katsayıları bulunmuş ve azot atomunun temel durumu için bilgisayarda HFR denklemleri çözülmüştür.

Sunulan bu tezin amacı, karbon (C) ve azot (N) atomları için orbital enerjileri ve HFR denklemlerine giren katsayıları hesaplamak ve bu katsayılardan yararlanılarak azot atomu için orbital enerjileri ve lineer kombinasyon katsayıları elde etmektir.



## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Kuantum mekaniğinin temel denklemi olan Schrödinger Denklemini çok elektronlu atom ve moleküller için duyarlı çözebilmek günümüzde olası değildir. Bundan dolayı yaklaşım yöntemleri önerilmektedir. Günümüzde yaklaşım yöntemlerinden Hartree-Fock (HF) Yöntemi ve bu yöntemin özel bir durumu olan Hartree-Fock-Roothaan (HFR) Yöntemi yaygın biçimde kullanılmaktadır (ROOTHAN1951 ve 1960).

HF yöntemine göre çok elektronlu sistemin toplam dalga fonksiyonu Slater Determinantları olarak uygulanabilir. Slater Determinant Dalga Fonksiyonları, tek elektronlu atom spin orbitali ya da moleküler spin orbitalinden oluşturulur. Bu orbitallerin elektronun kartezyen koordinatlarına bağlı olan kısmı yani atom ve moleküler orbitalleri, HF denklemleri çözülerek elde edilir. HFR yönteminde ise atom ve moleküler orbitaller baz fonksiyonlarının (Slater Atom Orbitalleri, Gauss Atom Orbitalleri vs.) lineer kombinasyonları ile belirtilir. Lineer kombinasyon katsayıları ise HFR denklemlerini çözmek biçimiyle bulunur.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 KAPALI KABUKLU ATOM VE MOLEKÜL TEORİSİ

##### 3.1.1 Atom ve Moleküllere İlişkin Hartree-Fock-Roothaan (HFR) Denklemleri

Teorik hesaplamaların deneysel sonuçlarla kıyaslanması sonucu; atom ve moleküler orbitalleri Slater Atom Orbitali (SAO) tipli baz fonksiyonlarının lineer kombinasyonundan oluşturmak daha avantajlı görülmektedir (GASIOROWICZ,1991). Bundan dolayı,  $i$  atom orbital numarasını göstermek üzere  $u_i$  atom ve moleküler orbitali,

$$u_i = \sum_p \chi_p C_{pi} \quad (3.1.1)$$

biçiminde ifade edilir. Burada baz fonksiyonu  $\chi_p$  Slater tipli atom orbitali ve  $p$ ,  $p \equiv n \ell m$  olarak tanımlıdır.  $n$  baş kuantum sayısı,  $\ell$  orbital kuantum sayısı,  $m$  magnetik kuantum sayısıdır.  $C_{pi}$  lineer kombinasyon katsayılarıdır.

Yukarıda yazıldığı biçimde (3.1.1) denklemi ile belirtilen orbital, determinant dalga fonksiyonunun elemanlarıdır (bkz. denklem (3.2.33-a)).  $C_{pi}$  katsayıları, determinant dalga fonksiyonuna göre atom veya molekülün Hamilton operatörünün beklenen değerinin yani toplam enerjisinin minimum olması koşulu ile bulunabilir. Kapalı kabuklu atom ve moleküller için  $C_{pi}$  katsayıları, aşağıda verilen ve enerjinin minimum olma koşulunu taşıyan HFR denklemleri kullanılarak hesaplanmaktadır (ROOTHAAN, 1951):

$$\sum_q (F_{pq} - \epsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0 \quad (3.1.2)$$



Burada  $\epsilon_i$  i numaralı atom orbitalinde veya moleküler orbitalinde bulunan elektronun enerjisidir.  $S_{pq}$ , Slater AO'larına göre örtme integrali olup (SLATER, 1960) aşağıdaki biçimde tanımlanır:

$$S_{pq} = \int \chi_p \chi_q dV \quad (3.1.3)$$

Burada q, p gibidir yani  $q=n' l' m'$  dır.

(3.1.2) denklemindeki  $F_{pq}$  terimi iki terimin toplamıdır:

$$F_{pq} = H_{pq} + G_{pq} \quad (3.1.4)$$

Burada  $F_{pq}$  Fock operatörün,  $H_{pq}$  tek elektronlu operatörün,  $G_{pq}$  ise iki elektronlu operatörün matris elemanları olup aşağıdaki denklemlerle gösterilirler (ROOTHAAN,1951):

$$H_{pq} = \int \chi_p \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_a} \right] \chi_q dV \quad (3.1.5)$$

$$G_{pq} = \sum_j \sum_{rs} C_{rj} C_{sj} (2J_{pqrs} - J_{psrq}) \quad (3.1.6)$$

$$J_{pqrs} = \int \chi_p(1) \chi_q(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_r(2) \chi_s(2) dV_1 dV_2 \quad (3.1.7)$$

Burada  $Z_a$  , a çekirdeğinin atom numarası;  $C_{rj}$  , r indisli Slater Atom Orbitalle ilgili j.lineer kombinasyon;  $C_{sj}$  , s indisli Slater Atom Orbitalle ilgili j.lineer kombinasyon;  $J_{pqrs}$  , elektronlararası Coulomb etkileşme enerjisi (veya Coulomb İntegrali);  $J_{psrq}$  , elektronlararası değiş-tokuş (exchange) etkileşme enerjisi (veya değiş-tokuş integrali);  $r_a$  , elektronun a çekirdeğinden olan uzaklığı;  $r_{12}$  ise elektronlararası mesafe;  $dV_1$  , 1. elektronun hacim elemanı;  $dV_2$  , 2. elektronun hacim elemanıdır. (3.1.5) denklemindeki toplam, çekirdekler üzerinden yapılır.

Atom durumunda, sistemin bir tane çekirdeği olduğu için (3.1.5) denkleminde toplam alınmaz. (3.1.6) formülünde j kapalı orbitalleri gösteren indistir. (3.1.7) formülü ile belirlenen integral, elektronlararası Coulomb etki integralidir. q ve s indislerini yerdeğiştirmekle (3.1.6) formülündeki  $J_{psrq}$  değiş-tokuş etkileşme (enerji) integralleri bulunabilir.

Moleküler durumlarda yukarıdaki formüllerde  $\chi_p$  ,  $\chi_q$  ,  $\chi_r$  ve  $\chi_s$  merkezleri sırasıyla p, q, r ve s atomlarında olan Slater orbitalleridir. Bundan dolayı (3.1.7) integrallerine çok merkezli integraller de denir. Atom durumunda bu merkezlerin hepsinin aynı olmasından dolayı (3.1.7) ifadesine bir merkezli atom integrali denir.

(3.1.2) denklemler sisteminden görüldüğü gibi  $C_{pi}$  katsayılarını ve  $\epsilon_i$  orbital enerjilerini bulmak için  $S_{pq}$  ve  $F_{pq}$  integrallerini hesaplamak gereklidir. Bu integrallerin hesaplanması, atom ve moleküllerin kuantum mekaniğinde çözülmesi zor olan problemlerden birisidir. Bu problemlerin çözümü için yeni yöntemler geliştirilmektedir. Böylece  $S_{pq}$  ve  $F_{pq}$  integrallerini hesaplamakla (3.1.2) denklemler sisteminden  $C_{pi}$  katsayılarının sayısal değerleri bulunabilir.

Kapalı kabuklu atom ve moleküller için sadece bir tane determinant dalga fonksiyonu kullanılmaktadır. Böylece (3.1.2) denklemler sisteminden bulunan  $C_{pi}$  katsayılarının sayısal değerleri (3.1.1) formülünde yerine konursa atom ve moleküler orbitaller bulunmuş olur. Başka bir deyişle kapalı kabuklu sistemin determinant dalga fonksiyonu  $C_{pi}$  katsayıları aracılığıyla hesaplanabilir. Determinant dalga fonksiyonunun belli olması, kapalı sistemin özelliklerini görmek anlamına gelir.

### 3.1.2 Hartree-Fock-Roothaan Teorisinde Baz Fonksiyonlarının Önemi ve Slater Tipli Atom Orbitallerinin Kullanılmasının Gerekliliği

Atom ve moleküler orbitalleri, fiziksel açıdan Slater fonksiyonlarının lineer kombinasyonları ile ifade etmek mantıklıdır. Bunun nedeni, başka tip orbitallerden farklı olarak, Slater fonksiyonlarının atomların özelliklerini daha iyi ifade etmesidir. Slater (SLATER, 1960) periyodik tabloya giren atomlar ve onların iyonlarının çeşitli özelliklerini araştırmada hidrojene benzer atomun dalga fonksiyonunun polinom şeklindeki ifadesindeki en yüksek mertebeli terimin kullanılmasının yararlı olduğunu göstermiştir. Başka bir deyişle, yaklaşık olarak atomların özelliklerini araştırırken;

$$\chi_{nlm}(\xi, \vec{r}) = (2\xi)^{n+\frac{1}{2}} [(2n)!]^{-\frac{1}{2}} r^{n-1} e^{-\xi r} S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.1.8)$$

formülü ile ifade olunan tek elektronlu dalga fonksiyonundan faydalanmak gerekir. Burada  $\xi$  etkin çekirdek yükü,  $n$  ise etkin başkuantum sayısıdır. Gerçek başkuantum sayısı belli olunca etkin başkuantum sayısını ( $n$ ) ve etkin çekirdek yükünü ( $\xi$ ) bulmak için Slater yarı deneysel kurallar önermiştir (SLATER, 1960) (“Slater Kuralları”).

Slater kurallarından faydalanarak herhangi bir atomun ve iyonu için  $\xi$  ve  $n$  sabitlerini bulmak mümkündür. Böylece herhangi bir atomun herbir elektronu için Slater orbitaline ait olan  $n$  ve  $\xi$  katsayılarının belli değerlerinde (3.1.8) formülünden faydalanılır.

$S_{lm}(\theta, \varphi)$  ise reel veya kompleks küresel harmonik fonksiyon;  $r$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$  elektronun küresel koordinatlarıdır.

Atom ve molekülün kuantum mekaniğinde reel küresel harmonik fonksiyonlardan yararlanmak avantajlıdır. Bu fonksiyonun ifadesi

$$S_{lm}(\theta, \varphi) = (\pi(1 + \delta_{m0}))^{-\frac{1}{2}} P_{\ell|m|}(\cos \theta) \begin{cases} \cos|m|\varphi, & \text{eğer } m \geq 0 \\ \sin|m|\varphi, & \text{eğer } m < 0 \end{cases} \quad (3.1.9)$$

biçiminde verilir.

Burada  $P_{\ell|m|}$  normalleşmiş assosiyel Legendre fonksiyonudur:

$$P_{\ell|m|}(x) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \left[ \frac{2\ell + 1}{2} \frac{(\ell - |m|)!}{(\ell + |m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} (1 - x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{\ell+|m|}}{dx^{\ell+|m|}} (x^2 - 1)^\ell \quad (3.1.10)$$

(3.1.9) ile ifade olunan reel küresel harmonik fonksiyon, ortonormallik özelliğine sahip, yani

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} S_{\ell m}(\theta, \varphi) S_{\ell' m'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{\ell \ell'} \delta_{m m'} \quad (3.1.11)$$

dir. Kolayca Slater Orbitalinin yalnızca  $\ell$  ve  $m$  kuantum sayılarına göre ortogonal olduğu ancak  $n$  kuantum katsayısına göre ortogonal olmadığı gösterilebilir. Bundan dolayı, ortonormallik özelliği ifade eden formülde,

$\delta_{n n'}$  sembolü yer almaz. Bu nedenle Slater orbitalleri için ortogonallik koşulu

$$\int \chi_{n \ell m}(\xi; \mathbf{r} \theta \varphi) \chi_{n' \ell' m'}(\xi'; \mathbf{r} \theta \varphi) dV = \frac{(n+n')!}{\sqrt{(2n)!(2n')!}} (1+t)^{n+\frac{1}{2}} (1-t)^{n'+\frac{1}{2}} \delta_{\ell \ell'} \delta_{m m'} \quad (3.1.12)$$

ile verilir.

Burada  $t = (\xi - \xi') / (\xi + \xi')$  dir.

Slater atom orbitallerinin hesaplanması matematiksel açıdan zordur. Bunun nedeni, Slater orbitallerine bağlı çok merkezli moleküler integrallerin ortaya çıkmasıdır. Bu integrallerin bulunan ifadelerine göre bilgisayar hesaplama programlarının yapılması belli problemlerin ortaya çıkmasına neden olabilir. Bundan dolayı, atom ve molekülün kuantum mekaniğinde Gauss tipli orbital uygulanmaktadır. Gauss orbitalleri fiziksel açıdan atomların özelliklerini çekirdeğe çok yakın ve çok uzak durumlarda yanlış olarak karakterize eder. Fakat Gauss fonksiyonları kullanılarak çok merkezli integrallerin kolayca hesaplanmasından dolayı; 1950'li yıllardan bu yana Gauss fonksiyonları yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Ancak, çok merkezli integrallerin hesaplanmasında kolaylık veren Gauss fonksiyonları, atomun özelliklerini çok kabaca vermektedir. Bundan dolayı Gauss fonksiyonları bazında lineer kombinasyon katsayılarının sayısal değerlerinden faydalanılarak bazı atom ve moleküllerin özelliklerini incelerken literatürde belli sakıncalar ortaya çıkar. Bu yüzden, yazarlar zaman zaman Gauss baz fonksiyonlarından vazgeçmeye çalışmış ve Slater baz fonksiyonları için yeni yöntemler geliştirmeye çalışmışlardır. Ancak, günümüzde çok merkezli integrallerde ortaya çıkan zorluklar kısmen ortadan kaldırılabilmiştir. Bu nedenle atom ve molekülün kuantum

mekaniğinde çalışan araştırmacılar, yeniden Gauss baz fonksiyonlarını tercih etmek zorunda kalmışlardır. Bununla birlikte, son zamanlarda, Slater tipli atom orbitallerini içeren çok merkezli integrallerin hesaplanmasında yeni gelişmeler bulunmuştur (GUSEINOV, 1997). Sonuç olarak atom ve molekülün kuantum mekaniğinde Gauss fonksiyonlarından değil Slater fonksiyonlarından yarar sağlamak umud edilmektedir.



## 3.2 AÇIK KABUKLU ATOM VE MOLEKÜLÜN HARTREE-FOCK-ROOTHAAN TEORİSİ

### 3.2.1 Açık Kabuklu Atom ve Moleküller İçin Hartree-Fock (HF) ve Hartree-Fock-Roothaan (HFR) Denklemleri

Açık kabuklu atom ve moleküller için son zamanlarda HF teorisinde yeni gelişmeler sağlanmaktadır. HF teorisinin daha önceki ifadelerinden (ROOTHAAN, 1960) farklı olarak yeni ifadesinde (GUSEINOV, 1998 b) kapalı ve açık kabukları içeren birleşik denklemler bulunmuştur. Guseinov Yönteminde (GUSEINOV, 1998 a) toplam enerjisi ve varyasyon ilkesinin uygulanması sonucu bulunan HF denklemlerine A ve B çiftlenim katsayıları dahil edilir. Sunulan bu tezde, Guseinov Yöntemi (GUSEINOV, 1999) kullanılarak karbon ve azot atomları için A ve B katsayıları bulunmuştur.

Açık kabuklu atom ve molekülün toplam enerjisinin ifadesi, Guseinov (GUSEINOV, 1998 b) tarafından aşağıdaki biçimde

$$E = 2 \sum_i^n f_i H_i + \sum_{i,j,k,\ell}^n \left[ 2(A_{k\ell}^{ij})^* J_{k\ell}^{ij} - (B_{k\ell}^{ij})^* K_{k\ell}^{ij} \right] \quad (3.2.1)$$

verilmektedir.

Burada  $n = n_c + n_o$  eşitliğindeki n elektronlar tarafından tutulan orbitallerin toplam sayısı,  $n_c$  ve  $n_o$  ise elektronların yerleştiği kapalı ve açık kabuklardaki orbitallerin sayısıdır.  $f_i$  i numaralı kabuğun kesirsel doluluk oranıdır.  $A_{k\ell}^{ij}$  ve  $B_{k\ell}^{ij}$  ise dört indisli Coulomb ve Değiş-Tokuş Çiftlenim (Exchange Coupling) sabitleridir.

(3.2.1) formülündeki  $A_{k\ell}^{ij}$  ve  $B_{k\ell}^{ij}$  katsayıları, açık kabuklu elektronları içermeyen orbitaller için basitçe

$$\mathbf{A}_{k\ell}^{ij} = \mathbf{B}_{k\ell}^{ij} = \mathbf{f}_i \mathbf{f}_k \delta_{ij} \delta_{k\ell} \quad (3.2.2)$$

ifadesine sahiptir.

Burada  $1 \leq i \leq n_c$ ,  $1 \leq j \leq n_c$ ,  $1 \leq k \leq n$ ,  $1 \leq l \leq n$ ,  $1 \leq i \leq n$ ,  $1 \leq j \leq n$ ,

$1 \leq k \leq n_c$ ,  $1 \leq l \leq n_c$  dir.

(3.2.1) denklemindeki  $H_i$  sistemin Hamilton operatörünün bir elektronlu kısmının,  $\mathbf{J}_{k\ell}^{ij}$  ve  $\mathbf{K}_{k\ell}^{ij}$  ise iki elektronlu kısmının matris elemanıdır ve elektronlararası Coulomb ve değiş-tokuş etkileşme integralleridir (GUSEINOV,1998 a ve b).  $H_i$ ,  $\mathbf{J}_{k\ell}^{ij}$  ve  $\mathbf{K}_{k\ell}^{ij}$  operatörleri aşağıdaki ifadelerle sahiptir:

$$H_i = \int \mathbf{u}_i^*(\vec{r}_i) \hat{H} \mathbf{u}_i(\vec{r}_i) dV_1, \quad \hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{a1}} \quad (3.2.3)$$

$$\mathbf{J}_{k\ell}^{ij} = \iint \mathbf{u}_i^*(\vec{r}_1) \mathbf{u}_k^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \mathbf{u}_j(\vec{r}_1) \mathbf{u}_l(\vec{r}_2) dV_1 dV_2 \quad (3.2.4)$$

$$\mathbf{K}_{k\ell}^{ij} = \iint \mathbf{u}_i^*(\vec{r}_1) \mathbf{u}_k^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \mathbf{u}_l(\vec{r}_1) \mathbf{u}_j(\vec{r}_2) dV_1 dV_2 \quad (3.2.5)$$



Burada  $u_i$  ( $i=1,2,\dots,n$ ) kapalı ve açık kabukların kartezyen koordinatlara bağlı atom veya moleküler orbitalleridir. Bu orbitaller, ortonormallik özelliğine sahiptirler:

$$\int u_i^* u_s dV = \delta_{is} \quad (3.2.6)$$

(3.2.3), (3.2.4) ve (3.2.5) ifadeleri (3.2.1)'de dikkate alındığında sistemin toplam enerjinin belli olmayan  $u_i$  orbitallerine bağlı olduğu kolayca görülür. Bundan dolayı varyasyon ilkesi (3.2.1) ifadesine giren  $u_i$  orbitallerine uygulanmalıdır. Bu durumda  $u_i$  orbitallerini bulmak için, açık kabuklu sistemin aşağıdaki HF denklemleri bulunur (GUSEINOV,1998 b):

$$\hat{F}^i u_i = \epsilon_i u_i \quad (3.2.7)$$

Burada Fock Operatörü olarak adlandırılan  $\hat{F}^i$  operatörünün ifadesi aşağıdaki biçimdedir:

$$\hat{F}^i = f_i \hat{H} + \hat{G}^i \quad (3.2.8)$$

$$\hat{G}^i = \sum_{jkl} \left[ 2(\hat{A}_{kl}^{ij})^* \hat{J}_{kl} - (\hat{B}_{kl}^{ij})^* \hat{K}_{kl} \right] \quad (3.2.9)$$

Burada  $\widehat{\mathbf{A}}_{k\ell}^{ij}$  ve  $\widehat{\mathbf{B}}_{k\ell}^{ij}$  operatörleri,  $\mathbf{u}_i$  orbitalinin indisini değiştiren Coulomb ve Değiş-Tokuş Çiftlenim-İzdüşüm operatörleri yani (GUSEINOV,1998 b):

$$\widehat{\mathbf{A}}_{k\ell}^{ij} \mathbf{u}_i = \mathbf{A}_{k\ell}^{ij} \mathbf{u}_j \quad (3.2.10)$$

$$\widehat{\mathbf{B}}_{k\ell}^{ij} \mathbf{u}_i = \mathbf{B}_{k\ell}^{ij} \mathbf{u}_j \quad (3.2.11)$$

dir. (3.2.9) eşitliğindeki  $\widehat{\mathbf{J}}_{k\ell}$  ve  $\widehat{\mathbf{K}}_{k\ell}$  operatörleri Coulomb ve değiş-tokuş operatörleri olarak adlandırılırlar (GUSEINOV,1998 b) ve aşağıdaki ifadelere sahiptirler:

$$\widehat{\mathbf{J}}_{k\ell}(\vec{\mathbf{r}}_1) \varphi(\vec{\mathbf{r}}_1) = \left( \int \frac{\mathbf{u}_k^*(\vec{\mathbf{r}}_2) \mathbf{u}_\ell(\vec{\mathbf{r}}_2)}{r_{12}} d\mathbf{V}_2 \right) \varphi(\vec{\mathbf{r}}_1) \quad (3.2.12)$$

$$\widehat{\mathbf{K}}_{k\ell}(\vec{\mathbf{r}}_1) \varphi(\vec{\mathbf{r}}_1) = \left( \int \frac{\mathbf{u}_k^*(\vec{\mathbf{r}}_2) \varphi(\vec{\mathbf{r}}_2)}{r_{12}} d\mathbf{V}_2 \right) \mathbf{u}_\ell(\vec{\mathbf{r}}_1) \quad (3.2.13)$$

$\mathbf{A}_{k\ell}^{ij}$ ,  $\mathbf{B}_{k\ell}^{ij}$ ,  $\mathbf{J}_{k\ell}$  ve  $\mathbf{K}_{k\ell}$  süpermatrisleri,  $\mathbf{u}_i$  reel orbitalleri durumunda aşağıdaki özelliklere sahiptirler:

$$\Lambda_{k\ell}^{ij} = \Lambda_{ij}^{k\ell}, \quad (\Lambda_{k\ell}^{ij})^+ = (\Lambda_{k\ell}^{ij})^* = \Lambda_{k\ell}^{ij} \quad (3.2.14)$$

$$\Lambda_{k\ell}^{ij} = \Lambda_{k\ell}^{ji} = \Lambda_{\ell k}^{ij} \quad (3.2.15)$$

Burada  $\Lambda_{k\ell}^{ij} = \mathbf{A}_{k\ell}^{ij}$  ,  $\Lambda_{k\ell}^{ij} = \mathbf{B}_{k\ell}^{ij}$  ,  $\Lambda_{k\ell}^{ij} = \mathbf{J}_{k\ell}^{ij}$  ya da  $\Lambda_{k\ell}^{ij} = \mathbf{K}_{k\ell}^{ij}$  dir.

Böylece (3.2.1) toplam enerjisinin minimum olması için (3.2.7) HF denklemlerini çözmekle bulunan  $\mathbf{u}_i$  orbitallerine göre  $\mathbf{H}_i$  ,  $\mathbf{J}_{k\ell}^{ij}$  ve  $\mathbf{K}_{k\ell}^{ij}$  integralleri hesaplanarak (3.2.1) formülünde dikkate alınır.

Böylece HF teorisini kullanarak HFR yöntemine göre denklemleri bulmak kolaydır. Bu amaçla (3.1.1) ifadesi (3.2.7) denklemlerinde dikkate alınmalıdır. Önce  $\mathbf{C}_{pi}$  lineer kombinasyon katsayıları için HFR denklemler sistemi bulunur (GUSEINOV,1998 b):

$$\sum_q (\hat{\mathbf{F}}_{pq}^i - \varepsilon_i \mathbf{S}_{pq}) \mathbf{C}_{pi} = 0 \quad (3.2.16)$$

Burada  $\mathbf{S}_{pq}$  örtme integralleridir (bkz: denklem (3.1.3) ).

$\hat{\mathbf{F}}^i$  operatörünün ifadesi ise (GUSEINOV,1998 b):

$$\hat{\mathbf{F}}_{pq}^i = \mathbf{f}_i \mathbf{H}_{pq} + \hat{\mathbf{G}}_{pq}^i \quad (3.2.17)$$

biçiminde olup  $\mathbf{H}_{pq}$  ve  $\hat{\mathbf{G}}_{pq}^i$  operatörleri aşağıdaki biçimde verilirler:

$$\mathbf{H}_{pq} = \int \chi_p^* \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_a \frac{\mathbf{Z}_a}{\mathbf{r}_{a1}} \right) \chi_q \mathbf{dV}_1 \quad (3.2.18)$$

$$\hat{\mathbf{G}}_{pq}^i = \sum_{rs} \left[ 2(\hat{\mathbf{a}}_{rs}^{ij})^* \mathbf{I}_{pq}^{rs} - (\hat{\mathbf{b}}_{rs}^{ij})^* \mathbf{K}_{pq}^{rs} \right] \quad (3.2.19)$$

(3.2.19) formülündeki  $\hat{\mathbf{a}}_{rs}^{ij}$  ve  $\hat{\mathbf{b}}_{rs}^{ij}$  Coulomb ve Değiş-Tokuş Çiftlenim-İzdüşüm Operatörleri olup aşağıdaki ifadelere sahiptirler:

$$\hat{\mathbf{a}}^{ij} = \mathbf{C}\hat{\mathbf{A}}^{ij}\mathbf{C}^+ \quad (3.2.20)$$

$$\hat{\mathbf{b}}^{ij} = \mathbf{C}\hat{\mathbf{B}}^{ij}\mathbf{C}^+ \quad (3.2.21)$$

(3.2.19) eşitliğindeki  $\mathbf{I}_{pq}^{rs}$  ve  $\mathbf{K}_{pq}^{rs}$  Coulomb ve Değiş-Tokuş Etkileşme İntegralleri olup aşağıda verilmektedir:

$$\mathbf{I}_{pq}^{rs} = \iint \frac{\chi_r^*(\vec{r}_1) \chi_p^*(\vec{r}_2) \chi_s(\vec{r}_1) \chi_q(\vec{r}_2)}{r_{12}} dV_1 dV_2 \quad (3.2.22)$$

$$\mathbf{K}_{pq}^{rs} = \mathbf{I}_{ps}^{rq} \quad (3.2.23)$$

$\hat{\mathbf{a}}^{ij}$  ve  $\hat{\mathbf{b}}^{ij}$  Çiftlenim-İzdüşüm operatörleri için

$$\hat{\mathbf{a}}^{ij}\mathbf{C}_{qi} = \mathbf{a}^{ij}\mathbf{C}_{qj} \quad (3.2.24)$$

$$\hat{\mathbf{b}}^{ij}\mathbf{C}_{qi} = \mathbf{b}^{ij}\mathbf{C}_{qj} \quad (3.2.25)$$

eşitlikleri geçerlidir.

Hazırlanan bu tezde (3.2.1), (3.2.20) ve (3.2.21) formüllerine giren  $A_{kl}^{ij}$  ve  $B_{kl}^{ij}$  katsayıları, karbon ve azot atomları için, “Araştırma Bulguları” bölümünde hesaplanmaktadır.

### 3.2.2 Elektron Konfigürasyonu ve Terimler

HF teorisinin temelinde atom ve moleküller için çekirdeklerin oluşturduğu elektrik alanının elektronlar tarafından perdelenmesi yaklaşımı vardır. Diğer bir deyişle, elektronlararası Coulomb etkileşme potansiyelinin büyük bir kısmının çekirdeğin oluşturduğu elektrik alan potansiyeline eklenmesiyle elektronlararası Coulomb etkileşme enerjisi azaltılır. Bu durumda elektronlararası kalan etkileşme enerjisi pertürbasyon olarak kabul edilebilir.

“Küçük” etkileşme enerjisi boşlanınca, atom ve moleküllerin bağımsız elektron modeli kurulabilir. Serbest elektron modeline göre bağımsız elektronlar çekirdeklerin perdelenmiş Coulomb alanında hareket etmektedirler. Bu durumda enerji düzeyleri üzerinden Pauli ilkesi uyarınca elektronların dağıtılması sonucu, sistemin elektron konfigürasyonu bulunmuş olur. Böylece elektron konfigürasyonu olarak çekirdeklerin perdelenmiş elektrik alanında hareket eden “bağımsız” elektronların bulunduğu enerji seviyeleri topluluğu, sistemin elektron konfigürasyonunu verebilmektedir.

Sistemin elektron konfigürasyonu, herhangi bir düzeyden bozunuma uğrayabilir. Elektronlararası “kalan” etkileşme dikkate alınırsa elektron konfigürasyonunda bulunan bozunma tamamen ya da kısmen yarılmaya neden olur. Yarılmalardan bulunan yeni enerji düzeyleri atomun ya da molekülün terimleri olarak adlandırılır. Atomlar için bulunan bu terimler, aşağıda incelenecektir.

Atomda küresel simetriden dolayı elektron konfigürasyonundan bulunan terimin bozunma derecesi toplam orbital ve toplam spin kuantum sayılarına göre belirlenebilir. L ve S nin belirli değerlerinde terimin bozunma derecesi

$$f_{LS} = (2L + 1)(2S + 1) \quad (3.2.26)$$

formülüyle bulunabilir. Örneğin karbon atomunun temel durumuna karşılık gelen  $1s^2 2s^2 2p^2$  elektron konfigürasyonu için L ve S lerin üç tür değeri vardır. Bundan dolayı karbon atomunun temel elektron konfigürasyonu kullanılarak bulunan dejenere derecesi denklem (3.2.26)'e göre üç tür terimdir. Böylelikle elektron konfigürasyonundan bulunan terimlerin dalga fonksiyonları  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{S}^2$  ve  $\hat{S}_z$  operatörlerinin özfonksiyonları

$$\hat{L}^2 \Psi_{M_L M_S}^{LS} = \hbar^2 L(L + 1) \Psi_{M_L M_S}^{LS}, \quad (3.2.27)$$

$$\hat{L}_z \Psi_{M_L M_S}^{LS} = \hbar M_L \Psi_{M_L M_S}^{LS}, \quad (3.2.28)$$

$$\hat{S}^2 \Psi_{M_L M_S}^{LS} = \hbar^2 S(S + 1) \Psi_{M_L M_S}^{LS} \text{ ve} \quad (3.2.29)$$

$$\hat{S}_z \Psi_{M_L M_S}^{LS} = \hbar M_S \Psi_{M_L M_S}^{LS} \quad (3.2.30)$$

dir. Terimlerin dalga fonksiyonları ortonormallik özelliğine de sahip olup

$$\int \Psi_{M_L M_S}^{LS} \Psi_{M'_L M'_S}^{L'S'} d\tau = \delta_{LL'} \delta_{SS'} \delta_{M_L M'_L} \delta_{M_S M'_S} \quad (3.2.31)$$

dir. Burada sistemin elektronlarının spin koordinatları üzerinden toplam alınmalı ve kartezyen koordinatları üzerinden integralleme yapılmalıdır.

Elektron konfigürasyonunun bozunma derecesine eşit sayıda determinant dalga fonksiyonları hesaplanmalıdır. Terimlerin  $\Psi_{M_L M_S}^{LS}$  dalga fonksiyonları,  $U_i$  determinantlarının lineer kombinasyonlarından oluşmaktadır:

$$\Psi_{M_L M_S}^{LS} = \sum_i a_i U_i \quad (3.2.32)$$

Bu şekilde açık kabuklu atomun elektron konfigürasyonu belli olunca  $\Psi_{M_L M_S}^{LS}$  dalga fonksiyonları bulunabilir. Örneğin karbon atomunun temel  $1s^2 2s^2 2p^2$  elektron konfigürasyonu için bozunma derecesi  $f=15$  dir. Bulunan yarılmaların sayısı ise üçtür. Yani bu elektron konfigürasyonundan dejenerere mertebesi  $f=9$  için  $^3P$ ,  $f=5$  için  $^1D$  ve  $f=1$  için  $^1S$  terimleri bulunacaktır.

### 3.2.3 Karbon ve Azot İçin Terimlerin ve Dalga Fonksiyonlarının Hesaplanması İçin Guseinov'un Yeni Yöntemi (GUSEINOV, 1999)

Atom ve molekülün toplam enerjisinde ve HF ve HFR denklemlerinde var olan Çiftlenim-İzdüşüm katsayılarını bulmak için önce terimin  $U_i$  determinant dalga fonksiyonlarının lineer kombinasyonundan oluşan  $\Psi_{M_L M_S}^{LS}$  dalga fonksiyonları bulunmalıdır. Bunun için elektron konfigürasyonunun bozunma derecesi sayısında bağımsız determinant dalga fonksiyonlarının ifadeleri bulunmalıdır. Sunulan bu tezde bağımsız determinant dalga fonksiyonlarının bulunması için Slater'in önerdiği yöntem (SLATER,1960) modifikasyon (GUSEINOV,1998 a ve b) yaparak

uygulandı. Bu uygulama açık kabuklu elektronlar üzerindedir (Bkz: Çizelge:3.2.1 ve 3.2.2).

Hesaplama önce elektron konfigürasyonuna ait olan determinant topluluğu son iki sütunları birbirlerinden farklı olan bir tane determinant olarak yazılır (bundan önceki sütunlar kapalı tabakalara aittir):

$$U_i = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_{n_1}(x_1) & u_{n_2}(x_1) & \dots & u_{n_N}(x_1) \\ u_{n_1}(x_2) & u_{n_2}(x_2) & \dots & u_{n_N}(x_2) \\ \vdots & & & \vdots \\ u_{n_1}(x_N) & u_{n_2}(x_N) & \dots & u_{n_N}(x_N) \end{vmatrix} \quad (3.2.33-a)$$

$n = n \ell m_\ell m_s$ ,  $x = xyz\sigma$  dir.

Burada n: Başkuantum sayısı,  $\ell$  = Orbital (yörüngesel) kuantum sayısı,  $m_\ell$  = Magnetik kuantum sayısı ve  $m_s$  = Spin kuantum sayısıdır.

x, y, z kartezyen koordinatları ve  $\sigma$  = spin koordinatı, N ise incelenen atomun elektron sayısıdır.

(3.2.33-a) denklemini elektronlarının sayısı  $N=6$  olan karbon atomunun temel  $1s^2 2s^2 2p^2$  konfigürasyonuna uygulayalım. Bu konfigürasyon için  $f=15$  tane determinant dalga fonksiyonları hesaplanmalıdır.



$$U_i = \frac{1}{\sqrt{6!}} \begin{vmatrix} u_{100 \frac{1}{2}}(x_1) & u_{100 - \frac{1}{2}}(x_1) & u_{200 \frac{1}{2}}(x_1) & u_{200 - \frac{1}{2}}(x_1) & u_{21 m_1 m_s}(x_1) & u_{21 m'_1 m'_s}(x_1) \\ u_{100 \frac{1}{2}}(x_2) & u_{100 - \frac{1}{2}}(x_2) & u_{200 \frac{1}{2}}(x_2) & u_{200 - \frac{1}{2}}(x_2) & u_{21 m_1 m_s}(x_2) & u_{21 m'_1 m'_s}(x_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ u_{100 \frac{1}{2}}(x_6) & u_{100 - \frac{1}{2}}(x_6) & u_{200 \frac{1}{2}}(x_6) & u_{200 - \frac{1}{2}}(x_6) & u_{21 m_1 m_s}(x_6) & u_{21 m'_1 m'_s}(x_6) \end{vmatrix}$$

(3.2.33-b)

Burada  $i=1,2,\dots,15$  dir. Bu determinantlar son iki sütunu yani yalnızca 5. ve 6. sütunları (bu sütunlar açık kabuklu iki tane elektronlardan oluşur) ile farklıdır. Determinantların farklı olan bu kısımları  $u(n\ell m_\ell m_s, n\ell m'_\ell m'_s)$  olarak çizelgelerde verilmektedir.

Önce Slater Yöntemine göre bağımsız determinant dalga fonksiyonları bulunacaktır:

C ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ) durumu için Slater Yöntemi kullanılarak ilgili çizelge aşağıdaki biçimde hesaplanmıştır.  $1s^2 2s^2$  dolu alt kabuklarla ilgilenilmez. Yalnızca  $2p^2$  dolmamış alt kabuk ile ilgilenilir. Dolu alt kabuklar için

$$M_L = \sum_i m_{\ell_i} = 0 \quad (m_{\ell_i} : 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell) \text{ ve } M_S = \sum_i m_{s_i} = 0$$

( $m_{s_i} : \pm \frac{1}{2}$ ) olmasından dolayı, kapalı kabukların determinant dalga

fonksiyonlarının hepsine katkısı aynıdır. Başka bir deyişle determinant dalga fonksiyonlarının herbirinde önceki sütunlar aynıdır. Örneğin karbonun temel konfigürasyonundan bulunan determinant dalga fonksiyonlarının her birinin ilk dört sütunu aynıdır, yani bu determinantlar birbirinden sadece beşinci ve altıncı sütunları ile farklıdır.

Bu dolmamış alt kabukta bulunan elektronların olası durumları, aşağıdaki Çizelge: 3.2.1'de verilmektedir.

Çizelge: 3.2.1 Karbonun Temel Durumunun Slater Yöntemine Göre

Hesaplanan Olası Bağımsız Determinant Fonksiyonları

Satır No	$m_\ell$	$m_s$	$m'_\ell$	$m'_s$	$M_L$	$M_S$	$U_i(n \ell m_\ell m_s, n \ell m'_\ell m'_s)$
1	1	1/2	1	1/2	2	1	U(211 1/2, 211 1/2)
2	1	1/2	1	-1/2	2	0	U(211 1/2, 211 -1/2)
3	1	-1/2	1	1/2	2	0	U(211 -1/2, 211 1/2)
4	1	-1/2	1	-1/2	2	-1	U(211 -1/2, 211 -1/2)
5	1	1/2	0	1/2	1	1	U(211 1/2, 210 1/2)
6	1	1/2	0	-1/2	1	0	U(211 1/2, 210 -1/2)
7	1	-1/2	0	1/2	1	0	U(211 -1/2, 210 1/2)
8	1	-1/2	0	-1/2	1	-1	U(211 -1/2, 210 -1/2)
9	1	1/2	-1	1/2	0	1	U(211 1/2, 21-1 1/2)
10	1	1/2	-1	-1/2	0	0	U(211 1/2, 21-1 -1/2)
11	1	-1/2	-1	1/2	0	0	U(211 -1/2, 21-1 1/2)
12	1	-1/2	-1	-1/2	0	-1	U(211 -1/2, 21-1 -1/2)
13	0	1/2	1	1/2	1	1	U(210 1/2, 211 1/2)
14	0	1/2	1	-1/2	1	0	U(210 1/2, 211 -1/2)
15	0	-1/2	1	1/2	1	0	U(210 -1/2, 211 1/2)
16	0	-1/2	1	-1/2	1	-1	U(210 -1/2, 211 -1/2)
17	0	1/2	0	1/2	0	1	U(210 1/2, 210 1/2)
18	0	1/2	0	-1/2	0	0	U(210 1/2, 210 -1/2)
19	0	-1/2	0	1/2	0	0	U(210 -1/2, 210 1/2)
20	0	-1/2	0	-1/2	0	-1	U(210 -1/2, 210 -1/2)
21	0	1/2	-1	1/2	-1	1	U(210 1/2, 21-1 1/2)
22	0	1/2	-1	-1/2	-1	0	U(210 1/2, 21-1 -1/2)
23	0	-1/2	-1	1/2	-1	0	U(210 -1/2, 21-1 1/2)
24	0	-1/2	-1	-1/2	-1	-1	U(210 -1/2, 21-1 -1/2)
25	-1	1/2	1	1/2	0	1	U(21-1 1/2, 211 1/2)

26	-1	1/2	1	-1/2	0	0	U(21-1 1/2, 211 -1/2)
27	-1	-1/2	1	1/2	0	0	U(21-1 -1/2, 211 1/2)
28	-1	-1/2	1	-1/2	0	-1	U(21-1 -1/2, 211 -1/2)
29	-1	1/2	0	1/2	-1	1	U(21-1 1/2, 210 1/2)
30	-1	1/2	0	-1/2	-1	0	U(21-1 1/2, 210 -1/2)
31	-1	-1/2	0	1/2	-1	0	U(21-1 -1/2, 210 1/2)
32	-1	-1/2	0	-1/2	-1	-1	U(21-1 -1/2, 210 -1/2)
33	-1	1/2	-1	1/2	-2	1	U(21-1 1/2, 21-1 1/2)
34	-1	1/2	-1	-1/2	-2	0	U(21-1 1/2, 21-1 -1/2)
35	-1	-1/2	-1	1/2	-2	0	U(21-1 -1/2, 21-1 1/2)
36	-1	-1/2	-1	-1/2	-2	-1	U(21-1 -1/2, 21-1 -1/2)

Çizelge:3.2.1'den görüldüğü gibi birinci satırdaki U determinant dalga fonksiyonu sifıra eşittir. Çünkü, determinantların özelliğine göre en az iki sütun birbirine eşit ise bu determinant sıfırdır.  $U_1$  (211 1/2, 211 1/2)'de iki sütun birbirine eşittir.

Bunun gibi sifıra eşit olan determinant dalga fonksiyonları atılır, geriye kalan kullanılır. Aynı olan (fakat işaretçe farklı olan) determinant dalga fonksiyonu bir kez yazılır. Bu durum karbon atomunun temel  $1s^2 2s^2 2p^2$  konfigürasyonu için 15 tane ( $f=15$ ) dir, yani 15 tane bağımsız determinant dalga fonksiyonu vardır.

Fakat böyle uğraşmak yerine bu tezde sunulan yeni yöntem (GUSEINOV, 1999) kolaylık sağlayacaktır. Bu yöntemle ilgili çizelge de verilmektedir.

Bu yöntemde de atomun sadece  $2p^2$  dolmamış kabuğu dikkate alınır. Çizelge:3.2.3'deki  $U_1$  için yazılmak istenildiğinde önce Çizelge:3.2.2'deki birinci sütunun birinci satırı yazılacak sonra ok işareti takip edilerek ikinci sütunun ikinci satırı izlenecektir. Sonraki adımda Çizelge:3.2.3'deki  $U_2$  için Çizelge:3.2.2'deki birinci sütunun birinci satırı yazılacak sonra ok işareti

takip edilerek ikinci sütünun üçüncü satırı yazılacaktır. Sonraki adımlar buna benzer izlenmektedir. Çizelge:3.2.3'deki  $U_6$  için Çizelge:3.2.2'deki birinci sütünun birinci satırı yazılacak sonra ok işareti takip edilerek ikinci sütünun altıncı (son) satırı yazılacaktır.

Çizelge:3.2.3'deki  $U_4$  için Çizelge:3.2.2'deki birinci sütünun ikinci satırı yazılacak sonra ok işareti takip edilerek ikinci sütünun üçüncü satırı izlenecektir. Sonra Çizelge:3.2.3'deki  $U_7$  için Çizelge:3.2.2'deki birinci sütünun ikinci satırı yazılacak sonra ok işareti takip edilerek ikinci sütünun beşinci satırı izlenecektir.

Çizelge:3.2.3'de  $M_L$  ve  $M_S$  toplam manyetik ve spin kuantum sayılarının aynı değerleri için sıralama yapılmıştır. Örneğin  $M_L=1$  ,  $M_S=0$  değerlerine karşılık gelen iki tane determinant dalga fonksiyonları  $U_3$  ve  $U_4$  olarak yazılmıştır.

Çizelge:3.2.2 Bağımsız Determinant Fonksiyonları Bulma Yöntemi (Guseinov, 1999)'nin Karbonun Temel Durumu İçin Uygulanması

$m_\ell$	$m_s$	$m'_\ell$	$m'_s$
1	1/2	1	1/2
1	-1/2	1	-1/2
0	1/2	0	1/2
0	-1/2	0	-1/2
-1	1/2	-1	1/2
-1	-1/2	-1	-1/2

**Cizelge: 3.2.3 Karbonun Temel Durumunun Bağımsız Determinant Fonksiyonları Bulma Yöntemi (Guseinov,1999)'ne Göre Hesaplanan Bağımsız Determinant Fonksiyonları**

Satır No	$m_\ell$	$m_s$	$m'_\ell$	$m'_s$	$M_L$	$M_S$	$U_i(...n \ell m_\ell m_s, n \ell m'_\ell m'_s)$
1	1	1/2	1	-1/2	2	0	$U_1 (... 211 1/2, 211 -1/2)$
2	1	1/2	0	1/2	1	1	$U_2 (... 211 1/2, 210 1/2)$
3	1	1/2	0	-1/2	1	0	$U_3 (... 211 1/2, 210 -1/2)$
4	1	1/2	-1	1/2	0	1	$U_5 (... 211 1/2, 21-1 1/2)$
5	1	1/2	-1	-1/2	0	0	$U_6 (... 211 1/2, 21-1 -1/2)$
6	1	-1/2	0	1/2	1	0	$U_4 (... 211 -1/2, 210 1/2)$
7	1	-1/2	0	-1/2	1	-1	$U_9 (... 211 -1/2, 210 -1/2)$
8	1	-1/2	-1	1/2	0	0	$U_7 (... 211 -1/2, 21-1 1/2)$
9	1	-1/2	-1	-1/2	0	-1	$U_{10} (...211 -1/2, 21-1-1/2)$
10	0	1/2	0	-1/2	0	0	$U_8 (... 210 1/2, 210 -1/2)$
11	0	1/2	-1	1/2	-1	1	$U_{11} (... 210 1/2, 21-1 1/2)$
12	0	1/2	-1	-1/2	-1	0	$U_{12} (... 210 1/2, 21-1-1/2)$
13	0	-1/2	-1	1/2	-1	0	$U_{13} (... 210 -1/2, 21-11/2)$
14	0	-1/2	-1	-1/2	-1	-1	$U_{14} (...210 -1/2, 21-1-1/2)$
15	-1	1/2	-1	-1/2	-2	0	$U_{15} (...21-1 1/2, 21-1-1/2)$

Guseinov yöntemi örneğin karbonun  $1s^2 2s^1 2p^3$  uyarılmış durumuna uygulandığında da, zaman kaybını önlediği açık olarak görülmektedir.

Çizelge:3.2.3'ün en sağ sütununda U determinantlarının farklı beş ve altıncı sütunlarındaki atom spin-orbitalleri gösterilmiştir. Bu çizelgede ki  $M_L$  ve  $M_S$ , açık 2p kabuğunda bulunan elektronların toplam manyetik ve spin kuantum sayılarını göstermektedir. Yani  $\mathbf{M}_L = \mathbf{m}_\ell + \mathbf{m}'_\ell$ ,  $\mathbf{M}_S = \mathbf{m}_s + \mathbf{m}'_s$  dir.

Çizelge:3.2.2'de 2p açık kabuğunda varolan herbir elektron için ( $\mathbf{m}_\ell$ ,  $\mathbf{m}_s$ ) ve ( $\mathbf{m}'_\ell$ ,  $\mathbf{m}'_s$ ) kuantum sayılarının tüm değerleri verilmektedir.

Çizelge:3.2.3'ten yararlanarak  $1s^2 2s^2 2p^2$  elektron konfigürasyonundan elde edilen farklı terimler bulunmalıdır.  $M_L$  ve  $M_S$  aynı değerlere sahipse bu değerlerin sayısı kadar "mikro" durum vardır. Böylece Çizelge:3.2.3 kullanılarak

$$\Psi_{M_L M_S}^{LS} = \sum_i a_i U_i \quad (3.2.34)$$

lineer kombinasyonları bulunmalıdır.

$M_L=2$  ve  $M_S=0$  değerlerinin sayısının bir tane olmasından dolayı sadece bir tane  $L=2$  ve  $S=0$  değeri olasıdır (yani "mikro" durumların sayısı bir tanedir). Böylece  $1s^2 2s^2 2p^2$  elektron konfigürasyonundan  $^1D$  terimi ve  $\Psi_{20}^{20} = U_1$  determinant dalga fonksiyonu bulunmaktadır.

Şimdi alçaltıcı operatörler için geçerli olan

$$(\hat{L}_x - i\hat{L}_y) \Psi_{M_L M_S}^{LS} = \sqrt{L(L+1) - M_L(M_L - 1)} \Psi_{M_L - 1 M_S}^{LS} \quad (3.2.35)$$

formülünden (CANSOY, 1994) yararlanarak  $^1D$  teriminin öteki dalga fonksiyonlarını bulmak olasıdır. Böylece  $^1D$  teriminin öteki dalga fonksiyonları için aşağıdaki ifadeler kolaylıkla bulunabilir:

$^1D$  için:

$$\left. \begin{aligned} \Psi_{20}^{20} &= U_1 \\ \Psi_{10}^{20} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(U_3 - U_4) \\ \Psi_{00}^{20} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(U_6 - U_7 + 2U_8) \\ \Psi_{-10}^{20} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(U_{12} - U_{13}) \\ \Psi_{-20}^{20} &= U_{15} \end{aligned} \right\} \quad (3.2.36)$$

Benzer şekilde hesaplamalar yapılarak  $L=1$  ve  $S=1$  kuantum sayılarına karşılık gelen  $^3P$  teriminin dalga fonksiyonları kolaylıkla bulunabilir:



${}^3P$  için:

$$\left. \begin{aligned} \Psi_{11}^{11} &= U_2 \\ \Psi_{10}^{11} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(U_3 + U_4) \\ \Psi_{1-1}^{11} &= U_9 \\ \Psi_{01}^{11} &= U_5 \\ \Psi_{00}^{11} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(U_6 + U_7) \\ \Psi_{0-1}^{11} &= U_{10} \\ \Psi_{-11}^{11} &= U_{11} \\ \Psi_{-10}^{11} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(U_{12} + U_{13}) \\ \Psi_{-1-1}^{11} &= U_{14} \end{aligned} \right\} \quad (3.2.37)$$

(3.2.36) ve (3.2.37) formüllerinden görüldüğü gibi sayısı üç tane olan  $M_L=0$  ve  $M_S=0$  mikro durumlardan ikisi  ${}^1D$  ve  ${}^3P$  terimlerinde dikkate alınmıştır. Bu nedenle geriye kalan bir tane mikro durum,  ${}^1S$  teriminin dalga fonksiyonunu verecektir. Yani

$$\Psi_{00}^{00} = aU_6 + bU_7 + cU_8 \quad (3.2.38)$$

olacaktır. Buradaki a, b, c katsayıları, terimlerin dalga fonksiyonlarının ortonormallik özelliğinden bulunabilir (bkz: (3.2.31) denklemi):

$$\int \Psi_{00}^{00*} \Psi_{00}^{00} d\tau = a^2 + b^2 + c^2 = 1, \quad (3.2.39)$$

$$\int \Psi_{00}^{00*} \Psi_{00}^{20} d\tau = \frac{1}{\sqrt{6}}(a - b + 2c) = 0 \quad \text{ve} \quad (3.2.40)$$

$$\int \Psi_{00}^{00*} \Psi_{00}^{11} d\tau = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + b) = 0 \quad (3.2.41)$$

Bu denklemlerden

$$a = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad c = -\frac{1}{\sqrt{3}}, \quad b = -\frac{1}{\sqrt{3}} \quad (3.2.42)$$

olduğu kolaylıkla bulunabilir. Böylece (3.2.42)'deki sabitler (3.2.38)'de yerine konulursa  $^1S$  teriminin dalga fonksiyonu elde edilmiş olunur:

$^1S$ :

$$\Psi_{00}^{00} = \frac{1}{\sqrt{3}}(U_6 - U_7 - U_8) \quad (3.2.43)$$

Aynı mantıkla karbon atomunun uyarılmış  $1s^2 2s^1 2p^3$  elektron konfigürasyonu durumu için enerji seviyeleri dikkate alınarak küçükten büyüğe doğru yazılmak üzere  $^5S$ ,  $^3D$ ,  $^3P$ ,  $^3S$ ,  $^1D$  ve  $^1P$  terim sembolleri yazılabilir.

Yine yukarıda anlatılan yollar izlenerek Çizelge:3.2.2 ve Çizelge:3.2.3 benzeri uyarılmış karbon atomu için de aşağıda Çizelge: 3.2.4 ve Çizelge: 3.2.5 oluşturulmuştur.

**Çizelge:3.2.4 Bağımsız Determinant Fonksiyonları Bulma Yöntemi (Guseinov, 1999)'nin Karbonun Uyarılmış Durumu İçin Uygulanması**

$m_\ell$	$m_s$	$m'_\ell$	$m'_s$	$m''_\ell$	$m''_s$	$m'''_\ell$	$m'''_s$
0	1/2	1	1/2	1	1/2	1	1/2
0	1/2	1	-1/2	1	-1/2	1	-1/2
0	1/2	0	1/2	0	1/2	0	1/2
0	1/2	0	-1/2	0	-1/2	0	-1/2
0	1/2	-1	1/2	-1	1/2	-1	1/2
0	1/2	-1	-1/2	-1	-1/2	-1	-1/2
0	-1/2	1	1/2	1	1/2	1	1/2
0	-1/2	1	-1/2	1	-1/2	1	-1/2
0	-1/2	0	1/2	0	1/2	0	1/2
0	-1/2	0	-1/2	0	-1/2	0	-1/2
0	-1/2	-1	1/2	-1	1/2	-1	1/2
0	-1/2	-1	-1/2	-1	-1/2	-1	-1/2

**Çizelge:3.2.5 Karbonun Uyarılmış Durumunun Bağımsız Determinant Fonksiyonları Bulma Yöntemi (Guseinov,1999)'ne Göre Hesaplanan Bağımsız Determinant Fonksiyonları**

Satır No	$m_\ell$	$m_s$	$m'_\ell$	$m'_s$	$m''_\ell$	$m''_s$	$m'''_\ell$	$m'''_s$	$M_L$	$M_S$	$U_i(n \ell m_i m_s, n \ell m_i' m_s')$
1	0	1/2	1	1/2	1	-1/2	0	1/2	2	1	$U_1 (...2001/2, 2111/2, 211-1/2, 2101/2)$
2	0	1/2	1	1/2	1	-1/2	0	-1/2	2	0	$U_2 (...2001/2, 2111/2, 211-1/2, 210-1/2)$
3	0	1/2	1	1/2	1	-1/2	-1	1/2	1	1	$U_4 (...2001/2, 2111/2, 211-1/2, 21-11/2)$
4	0	1/2	1	1/2	1	-1/2	-1	-1/2	1	0	$U_6 (...2001/2, 2111/2, 211-1/2, 21-1-1/2)$
5	0	1/2	1	1/2	0	1/2	0	-1/2	1	1	$U_5 (...2001/2, 2111/2, 2101/2, 210-1/2)$
6	0	1/2	1	1/2	0	1/2	-1	1/2	0	2	$U_{10} (...2001/2, 2111/2, 2101/2, 21-11/2)$

7	0	1/2	1	1/2	0	1/2	-1	-1/2	0	1	U <sub>11</sub> (...2001/2, 2111/2, 2101/2, 21-1-1/2)
8	0	1/2	1	1/2	0	-1/2	-1	1/2	0	1	U <sub>12</sub> (...2001/2, 2111/2, 210-1/2, 21-11/2)
9	0	1/2	1	1/2	0	-1/2	-1	-1/2	0	0	U <sub>15</sub> (...2001/2, 2111/2, 210-1/2, 21-1-1/2)
10	0	1/2	1	1/2	-1	1/2	-1	-1/2	-1	1	U <sub>21</sub> (...2001/2, 2111/2, 21-11/2, 21-1-1/2)
11	0	1/2	1	-1/2	0	1/2	0	-1/2	1	0	U <sub>7</sub>
12	0	1/2	1	-1/2	0	1/2	-1	1/2	0	1	U <sub>13</sub>
13	0	1/2	1	-1/2	0	1/2	-1	-1/2	0	0	U <sub>16</sub>
14	0	1/2	1	-1/2	0	-1/2	-1	1/2	0	0	U <sub>17</sub>
15	0	1/2	1	-1/2	0	-1/2	-1	-1/2	0	-1	U <sub>23</sub>
16	0	1/2	1	-1/2	-1	1/2	-1	-1/2	-1	0	U <sub>27</sub>
17	0	1/2	0	1/2	0	-1/2	-1	1/2	-1	1	U <sub>22</sub>
18	0	1/2	0	1/2	0	-1/2	-1	-1/2	-1	0	U <sub>28</sub>
19	0	1/2	0	1/2	-1	1/2	-1	-1/2	-2	1	U <sub>31</sub>
20	0	1/2	0	-1/2	-1	1/2	-1	-1/2	-2	0	U <sub>32</sub>
21	0	-1/2	1	1/2	1	-1/2	0	1/2	2	0	U <sub>3</sub>
22	0	-1/2	1	1/2	1	-1/2	0	-1/2	2	-1	U <sub>34</sub>
23	0	-1/2	1	1/2	1	-1/2	-1	1/2	1	0	U <sub>8</sub>
24	0	-1/2	1	1/2	1	-1/2	-1	-1/2	1	-1	U <sub>35</sub>
25	0	-1/2	1	1/2	0	1/2	0	-1/2	1	0	U <sub>9</sub>
26	0	-1/2	1	1/2	0	1/2	-1	1/2	0	1	U <sub>14</sub>
27	0	-1/2	1	1/2	0	1/2	-1	-1/2	0	0	U <sub>18</sub>
28	0	-1/2	1	1/2	0	-1/2	-1	1/2	0	0	U <sub>19</sub>
29	0	-1/2	1	1/2	0	-1/2	-1	-1/2	0	-1	U <sub>24</sub>
30	0	-1/2	1	1/2	-1	1/2	-1	-1/2	-1	0	U <sub>29</sub>
31	0	-1/2	1	-1/2	0	1/2	0	-1/2	1	-1	U <sub>36</sub>
32	0	-1/2	1	-1/2	0	1/2	-1	1/2	0	0	U <sub>20</sub>
33	0	-1/2	1	-1/2	0	1/2	-1	-1/2	0	-1	U <sub>25</sub>
34	0	-1/2	1	-1/2	0	-1/2	-1	1/2	0	-1	U <sub>26</sub>
35	0	-1/2	1	-1/2	0	-1/2	-1	-1/2	0	-2	U <sub>37</sub>
36	0	-1/2	1	-1/2	-1	1/2	-1	-1/2	-1	-1	U <sub>38</sub>
37	0	-1/2	0	1/2	0	-1/2	-1	1/2	-1	0	U <sub>30</sub>
38	0	-1/2	0	1/2	0	-1/2	-1	-1/2	-1	-1	U <sub>39</sub>
39	0	-1/2	0	1/2	-1	1/2	-1	-1/2	-2	0	U <sub>33</sub>
40	0	-1/2	0	-1/2	-1	1/2	-1	-1/2	-2	-1	U <sub>40</sub>

7	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	1	U <sub>11</sub> (...2001/2, 2111/2, 2101/2, 21-1-1/2)
8	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	1	U <sub>12</sub> (...2001/2, 2111/2, 210-1/2, 21-11/2)
9	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	0	U <sub>15</sub> (...2001/2, 2111/2, 210-1/2, 21-1-1/2)
10	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-1	1	U <sub>21</sub> (...2001/2, 2111/2, 21-11/2, 21-1-1/2)
11	0	$\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	1	0	U <sub>7</sub>
12	0	$\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	1	U <sub>13</sub>
13	0	$\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	0	U <sub>16</sub>
14	0	$\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	0	U <sub>17</sub>
15	0	$\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	-1	U <sub>23</sub>
16	0	$\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-1	0	U <sub>27</sub>
17	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	1	U <sub>22</sub>
18	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-1	0	U <sub>28</sub>
19	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-2	1	U <sub>31</sub>
20	0	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-2	0	U <sub>32</sub>
21	0	$-\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	2	0	U <sub>3</sub>
22	0	$-\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	2	-1	U <sub>34</sub>
23	0	$-\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	1	0	U <sub>8</sub>
24	0	$-\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	1	-1	U <sub>35</sub>
25	0	$-\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	1	0	U <sub>9</sub>
26	0	$-\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	1	U <sub>14</sub>
27	0	$-\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	0	U <sub>18</sub>
28	0	$-\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	0	U <sub>19</sub>
29	0	$-\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	-1	U <sub>24</sub>
30	0	$-\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-1	0	U <sub>29</sub>
31	0	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	1	-1	U <sub>36</sub>
32	0	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	0	U <sub>20</sub>
33	0	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	-1	U <sub>25</sub>
34	0	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	-1	U <sub>26</sub>
35	0	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	-2	U <sub>37</sub>
36	0	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-1	-1	U <sub>38</sub>
37	0	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	0	U <sub>30</sub>
38	0	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-1	-1	U <sub>39</sub>
39	0	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-2	0	U <sub>33</sub>
40	0	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-2	-1	U <sub>40</sub>

Aynı yöntemle burada uyarılmış karbon için terim sembollerinin  $\Psi$  dalga fonksiyonları yazılabilir. Burada sadece  $^5S$  en düşük enerji düzeyli terim sembolü için karşı gelen  $\Psi$  dalga fonksiyonları yazılacaktır.

$$\begin{aligned}
 \Psi_{02}^{02} &= U_{10} \\
 \Psi_{01}^{02} &= \frac{1}{2}(U_{11} + U_{12} + U_{13} + U_{14}) \\
 \Psi_{00}^{02} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(U_{15} + U_{16} + U_{17} + U_{18} + U_{19} + U_{20}) \\
 \Psi_{0-1}^{02} &= \frac{1}{2}(U_{23} + U_{24} + U_{25} + U_{26}) \\
 \Psi_{0-2}^{02} &= U_{37}
 \end{aligned}$$

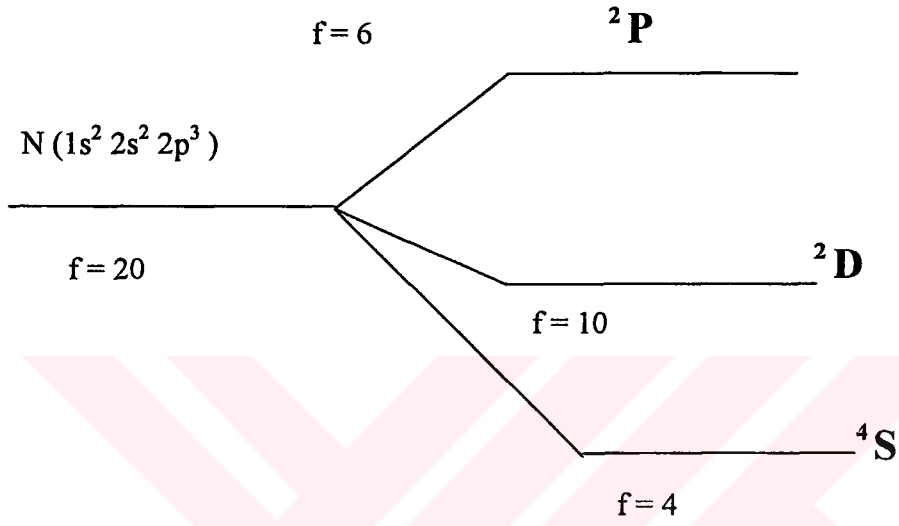
(3.2.44)

Aynı yöntem, azot atomunun temel  $1s^2 2s^2 2p^3$  elektron konfigürasyonuna uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 3.2.6'da verilmiştir.

Çizelge:3.2.6 Azotun Temel Durumunun Bağımsız Determinant Fonksiyonları Bulma Yöntemi (Guseinov,1999)'ne Göre Hesaplanan Bağımsız Determinant Fonksiyonları

Satır No	$m_\ell$	$m_s$	$m'_\ell$	$m'_s$	$m''_\ell$	$m''_s$	$M_L$	$M_S$	$U_i(n \ell m_\ell m_s, n \ell m'_\ell m'_s)$
1	1	½	1	-½	0	½	2	½	$U_1(\dots 211\frac{1}{2}, 211-1/2, 210\frac{1}{2})$
2	1	½	1	-½	0	-½	2	-1/2	$U_2(\dots 211\frac{1}{2}, 211-1/2, 210-1/2)$
3	1	½	1	-½	-1	½	1	½	$U_3(\dots 211\frac{1}{2}, 211-1/2, 21-11/2)$
4	1	½	1	-½	-1	-½	1	-1/2	$U_5$
5	1	½	0	½	0	-½	1	½	$U_4$

6	1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{3}{2}$	$U_7$
7	1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$U_{17}$
8	1	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$U_{23}$
9	1	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	$U_{27}$
10	1	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	$U_{22}$
11	1	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	$U_{28}$
12	1	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	$U_{31}$
13	1	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	$U_{32}$
14	1	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	$U_3$
15	1	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{3}{2}$	$U_{34}$
16	1	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	$U_8$
17	0	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	$U_{35}$
18	0	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	$U_9$
19	0	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-2	$\frac{1}{2}$	$U_{14}$
20	0	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-2	$-\frac{1}{2}$	$U_{18}$



Şekil: 3.2.1 Azot atomunun enerji düzeylerine göre terim sembolleri.



$$^{2S+1}\{L\}_J$$

Yukardaki enerji düzeyi diyagramı şu şekilde işaretlenebilir: Hund Kuralına göre önce çokluklarına bakılır: Çokluğu  $(2S+1)$  maksimum olan terimin enerjisi minimumdur (bu durumda  $^4S$  dir). Sonra ise çoklukları aynı olan terimler arasında  $L$  'si maksimum olanın enerjisi minimumdur. Çoklukları ve  $L$  'si aynı olanlar arasında ise  $J$  'si maksimum olanın enerjisi minimumdur.

Yani özetle maksimum olanlar minimum enerjili olur.

Azot atomunun  $1s^2 2s^2 2p^3$  elektron konfigürasyonundan bulunan temel  $^4S$  teriminin dalga fonksiyonları aşağıdaki biçimde hesaplanabilir:

$$\begin{array}{l}
 \Psi_{\frac{3}{2}}^{0-\frac{3}{2}} = U_7 \\
 \Psi_{\frac{1}{2}}^{0-\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(U_8 + U_9 + U_{10}) \\
 \Psi_{-\frac{1}{2}}^{0-\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(U_{11} + U_{12} + U_{13}) \\
 \Psi_{-\frac{3}{2}}^{0-\frac{3}{2}} = U_{16}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \Psi_{\frac{3}{2}}^{0-\frac{3}{2}} \\ \Psi_{\frac{1}{2}}^{0-\frac{3}{2}} \\ \Psi_{-\frac{1}{2}}^{0-\frac{3}{2}} \\ \Psi_{-\frac{3}{2}}^{0-\frac{3}{2}} \end{array}} \right\} (3.2.45)$$

$^4S$  için:

Yukarda anlatılan yöntemle azot atomunun  $^2D$  terim sembolü için aşağıdaki  $\Psi$  dalga fonksiyonu aşağıdaki biçimde bulunabilir:

$$\left.
\begin{aligned}
\Psi_{2\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} &= U_1 \\
\Psi_{1\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(U_3 - U_4) \\
\Psi_{0\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(-U_8 + 2U_9 - U_{10}) \\
\Psi_{-1\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-U_{14} + U_{15}) \\
\Psi_{-2\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} &= -U_{19} \\
\Psi_{2-\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} &= U_2 \\
\Psi_{1-\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(U_5 - U_6) \\
\Psi_{0-\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(U_{11} - 2U_{12} + U_{13}) \\
\Psi_{-1-\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-U_{17} + U_{18}) \\
\Psi_{-2-\frac{1}{2}}^{2\frac{1}{2}} &= -U_{20}
\end{aligned}
\right\} \quad (3.2.46)$$

Aynı yöntemle azot atomunun  $^2P$  terim sembolü için de 6 tane  $\Psi$  dalga fonksiyonu bulunabilir.

#### 4.ARAŞTIRMA BULGULARI

##### 4.1KARBON VE AZOT İÇİN ÇİFTLENİM-İZDÜŞÜM

##### KATSAYILARININ HESAPLANMASI VE BİLGİSAYAR UYGULAMASI

##### 4.1.1 Karbon ve Azot Açık Kabuklu Atomları İçin Çiftlenim-

##### İzdüşüm $A_{kl}^{ij}$ ve $B_{kl}^{ij}$ Katsayılarının Hesaplanması

Bu bölümde karbon ve azot atomları için ikinci bölümde bulunan terimlerin dalga fonksiyonlarından yararlanarak Çiftlenim-İzdüşüm katsayıları bulunacaktır. Kuantum mekaniğinin bilinen teoremlerine göre atomun elektron konfigürasyonlarından bulunan enerjisi,  $M_L$  ve  $M_S$  kuantum sayılarına bağlı değildir. Yani terimin enerjisi L ve S kuantum sayılarına bağlıdır. Açık kabuklu sistemin HF ve HFR teorisine göre Çiftlenim-İzdüşüm katsayıları, terimin dalga fonksiyonları arasında eşit dağıtılmalıdır. Bundan dolayı toplam kuantum sayıları L ve S olan terimin enerjisini, dalga fonksiyonları arasında yazılan eşitliği dikkate almak için,

$$E(LS) = \frac{1}{(2L+1)(2S+1)} \sum_{M_L=-L}^L \sum_{M_S=-S}^S \int \Psi_{M_L M_S}^{LS*} \hat{H} \Psi_{M_L M_S}^{LS} d\tau \quad (4.1.1)$$

olarak kabul etmek gerekir (ROOTHAN,1960).

(4.1.1) formülünden faydalanılarak Çiftlenim-İzdüşüm katsayılarının 3.2 bölümünde yazılan özellikleri karbon atomunun  $1s^2 2s^2 2p^2$  elektron konfigürasyonundan bulunan en düşük enerjili  $^3P$  terimine uygulanabilir. İşlemler sonucu,  $^3P$  teriminin enerjisi için

$$\begin{aligned}
E(1s^2 2s^2 2p^2, {}^3P) = & \left( 2H_1 + 2H_2 + \frac{2}{3}H_3 + \frac{2}{3}H_4 + \frac{2}{3}H_5 \right) + \\
& (2J_{11}^{11} - K_{11}^{11}) + 2(2J_{22}^{11} - K_{22}^{11}) + \frac{2}{3}(2J_{33}^{11} - K_{33}^{11}) + \\
& \frac{2}{3}(2J_{44}^{11} - K_{44}^{11}) + \frac{2}{3}(2J_{55}^{11} - K_{55}^{11}) + (2J_{22}^{22} - K_{22}^{22}) + \\
& \frac{2}{3}(2J_{33}^{22} - K_{33}^{22}) + \frac{2}{3}(2J_{44}^{22} - K_{44}^{22}) + \frac{2}{3}(2J_{55}^{22} - K_{55}^{22}) + \\
& \frac{1}{3}(J_{44}^{33} - K_{44}^{33}) + \frac{1}{3}(J_{55}^{33} - K_{55}^{33}) + \frac{1}{3}(J_{55}^{44} - K_{55}^{44})
\end{aligned}
\tag{4.1.2}$$

formül ifadesi bulunur.

Şimdi Çiftlenim-İzduşüm katsayılarını bulmak amacıyla (4.1.2) ifadesinde kullanılabilir. Bu durumda, enerji için (3.2.1) ifadesine benzer formül bulunur. Yani (3.2.1) formülünde bulunan  $A_{kl}^{ij}$  ve  $B_{kl}^{ij}$  katsayılarının özellikleri dikkate alınmış olunur:

$$\begin{aligned}
E(1s^2 2s^2 2p^2, ^3P) = & \left( 2H_1 + 2H_2 + \frac{2}{3}H_3 + \frac{2}{3}H_4 + \frac{2}{3}H_5 \right) + \\
& (2J_{11}^{11} - K_{11}^{11}) + 2(2J_{22}^{11} - K_{22}^{11}) + \frac{2}{3}(2J_{33}^{11} - K_{33}^{11}) + \\
& \frac{2}{3}(2J_{44}^{11} - K_{44}^{11}) + \frac{2}{3}(2J_{55}^{11} - K_{55}^{11}) + (2J_{22}^{22} - K_{22}^{22}) + \\
& \frac{2}{3}(2J_{33}^{22} - K_{33}^{22}) + \frac{2}{3}(2J_{44}^{22} - K_{44}^{22}) + \frac{2}{3}(2J_{55}^{22} - K_{55}^{22}) + \\
& \left[ \left( \frac{1}{12} 2J_{44}^{33} - \frac{1}{6} K_{44}^{33} \right) + \left( \frac{1}{12} 2J_{33}^{44} - \frac{1}{6} K_{33}^{44} \right) \right] + \\
& \left[ \left( \frac{1}{12} 2J_{55}^{33} - \frac{1}{6} K_{55}^{33} \right) + \left( \frac{1}{12} 2J_{33}^{55} - \frac{1}{6} K_{33}^{55} \right) \right] + \\
& \left[ \left( \frac{1}{12} 2J_{55}^{44} - \frac{1}{6} K_{55}^{44} \right) + \left( \frac{1}{12} 2J_{44}^{55} - \frac{1}{6} K_{44}^{55} \right) \right]
\end{aligned}
\tag{4.1.3}$$

(4.1.3) formülü (3.2.1) ve (3.2.2) ile kıyaslanarak Çiftlenim-İzdüşüm katsayıları bulunur. Kapalı-kapalı, kapalı-açık, açık-kapalı kabuklardaki elektronların durumlarında, (3.2.2) formülü geçerlidir. Açık-açık durumunda ise (4.1.3) formülünden bu katsayılar bulunur.

Sonuç olarak Çiftlenim-İzdüşüm katsayılarının bu çalışmada hesaplanan sayısal değerleri Çizelge:4.1.1'de verilmektedir.

Çizelge: 4.1.1 Karbonun Temel Durumu ve  $^3P$  Terim Sembolü İçin

Hesaplanan Çiftlenim-İzdüşüm Katsayıları

$C(1s^2 2s^2 2p^2, ^3P)$

Kapalı Alt Kabuk $1s^2$	$A_{11}^{11} = 1$	$B_{11}^{11} = 1$
Kapalı Alt Kabuk $2s^2$	$A_{22}^{22} = 1$	$B_{22}^{22} = 1$
Kapalı Alt Kabuk $1s^2 +$ Kapalı Alt Kabuk $2s^2$	$A_{22}^{11} = A_{11}^{22} = 1$	$B_{22}^{11} = B_{11}^{22} = 1$
Kapalı Alt Kabuk $1s^2 +$ Açık Alt Kabuk $2p^2$	$A_{33}^{11} = A_{11}^{33} = \frac{2}{6}$	$B_{33}^{11} = B_{11}^{33} = \frac{2}{6}$
	$A_{44}^{11} = A_{11}^{44} = \frac{2}{6}$	$B_{44}^{11} = B_{11}^{44} = \frac{2}{6}$
	$A_{55}^{11} = A_{11}^{55} = \frac{2}{6}$	$B_{55}^{11} = B_{11}^{55} = \frac{2}{6}$
Kapalı Alt Kabuk $2s^2 +$ Açık Alt Kabuk $2p^2$	$A_{33}^{22} = A_{22}^{33} = \frac{2}{6}$	$B_{33}^{22} = B_{22}^{33} = \frac{2}{6}$
	$A_{44}^{22} = A_{22}^{44} = \frac{2}{6}$	$B_{44}^{22} = B_{22}^{44} = \frac{2}{6}$
	$A_{55}^{22} = A_{22}^{55} = \frac{2}{6}$	$B_{55}^{22} = B_{22}^{55} = \frac{2}{6}$
Açık Alt Kabuk $2p^2$	$A_{44}^{33} = A_{33}^{44} = \frac{1}{12}$	$B_{44}^{33} = B_{33}^{44} = \frac{1}{6}$
	$A_{55}^{33} = A_{33}^{55} = \frac{1}{12}$	$B_{55}^{33} = B_{33}^{55} = \frac{1}{6}$
	$A_{55}^{44} = A_{44}^{55} = \frac{1}{12}$	$B_{55}^{44} = B_{44}^{55} = \frac{1}{6}$

Benzer işlemler yapılarak karbon atomunun uyarılmış  $1s^2 2s^1 2p^3$  elektron konfigürasyonundan bulunan en düşük enerji seviyeli  $^5S$  terimi için  $A_{kl}^{ij}$  ve  $B_{kl}^{ij}$  katsayıların bu çalışmada hesaplanan değerleri Çizelge:4.1.2'de verilmiştir.



Çizelge: 4.1.2 Karbonun Uyarılmış Durumu ve  $^5S$  Terim Sembolü İçin

Hesaplanan Çiftlenim-İzdüşüm Katsayıları

C ( $1s^2 2s^1 2p^3, ^5S$ )

Kapalı Alt Kabuk $1s^2$	$A_{11}^{11} = 1$	$B_{11}^{11} = 1$
Kapalı Alt Kabuk $1s^2 +$ Açık Alt Kabuk $2s^1$	$A_{22}^{11} = A_{11}^{22} = \frac{1}{2}$	$B_{22}^{11} = B_{11}^{22} = \frac{1}{2}$
Kapalı Alt Kabuk $1s^2 +$ Açık Alt Kabuk $2p^3$	$A_{33}^{11} = A_{11}^{33} = \frac{3}{6}$	$B_{33}^{11} = B_{11}^{33} = \frac{3}{6}$
	$A_{44}^{11} = A_{11}^{44} = \frac{3}{6}$	$B_{44}^{11} = B_{11}^{44} = \frac{3}{6}$
	$A_{55}^{11} = A_{11}^{55} = \frac{3}{6}$	$B_{55}^{11} = B_{11}^{55} = \frac{3}{6}$
Açık Alt Kabuk $2s^1 +$ Açık Alt Kabuk $2p^3$	$A_{33}^{22} = A_{22}^{33} = \frac{1}{4}$	$B_{33}^{22} = B_{22}^{33} = \frac{1}{2}$
	$A_{44}^{22} = A_{22}^{44} = \frac{1}{4}$	$B_{44}^{22} = B_{22}^{44} = \frac{1}{2}$
	$A_{55}^{22} = A_{22}^{55} = \frac{1}{4}$	$B_{55}^{22} = B_{22}^{55} = \frac{1}{2}$
Açık Alt Kabuk $2p^3$	$A_{44}^{33} = A_{33}^{44} = \frac{1}{4}$	$B_{44}^{33} = B_{33}^{44} = \frac{1}{2}$
	$A_{55}^{33} = A_{33}^{55} = \frac{1}{4}$	$B_{55}^{33} = B_{33}^{55} = \frac{1}{2}$
	$A_{55}^{44} = A_{44}^{55} = \frac{1}{4}$	$B_{55}^{44} = B_{44}^{55} = \frac{1}{2}$



Aynı yöntemle azot atomunun temel  $1s^2 2s^2 2p^3$  elektron konfigürasyonundan bulunan en düşük enerji seviyeli  $^4S$  terimi için  $A_{kl}^{ij}$  ve  $B_{kl}^{ij}$  katsayılarının bu çalışmada hesaplanan değerleri Çizelge: 4.1.3’de verilmiştir.



Çizelge: 4.1.3 Azotun Temel Durumu ve  $^4S$  Terim Sembolü İçin

Hesaplanan Çiftlenim-İzdüşüm Katsayıları

N ( $1s^2 2s^2 2p^3, ^4S$ )

Kapalı Alt Kabuk $1s^2$	$A_{11}^{11} = 1$	$B_{11}^{11} = 1$
Kapalı Alt Kabuk $2s^2$	$A_{22}^{22} = 1$	$B_{22}^{22} = 1$
Kapalı Alt Kabuk $1s^2 +$ Kapalı Alt Kabuk $2s^2$	$A_{22}^{11} = A_{11}^{22} = 1$	$B_{22}^{11} = B_{11}^{22} = 1$
Kapalı Alt Kabuk $1s^2 +$ Açık Alt Kabuk $2p^3$	$A_{33}^{11} = A_{11}^{33} = \frac{3}{6}$	$B_{33}^{11} = B_{11}^{33} = \frac{3}{6}$
	$A_{44}^{11} = A_{11}^{44} = \frac{3}{6}$	$B_{44}^{11} = B_{11}^{44} = \frac{3}{6}$
	$A_{55}^{11} = A_{11}^{55} = \frac{3}{6}$	$B_{55}^{11} = B_{11}^{55} = \frac{3}{6}$
Kapalı Alt Kabuk $2s^2 +$ Açık Alt Kabuk $2p^3$	$A_{33}^{22} = A_{22}^{33} = \frac{3}{6}$	$B_{33}^{22} = B_{22}^{33} = \frac{3}{6}$
	$A_{44}^{22} = A_{22}^{44} = \frac{3}{6}$	$B_{44}^{22} = B_{22}^{44} = \frac{3}{6}$
	$A_{55}^{22} = A_{22}^{55} = \frac{3}{6}$	$B_{55}^{22} = B_{22}^{55} = \frac{3}{6}$
Açık Alt Kabuk $2p^3$	$A_{44}^{33} = A_{33}^{44} = \frac{1}{4}$	$B_{44}^{33} = B_{33}^{44} = \frac{1}{2}$
	$A_{55}^{33} = A_{33}^{55} = \frac{1}{4}$	$B_{55}^{33} = B_{33}^{55} = \frac{1}{2}$
	$A_{55}^{44} = A_{44}^{55} = \frac{1}{4}$	$B_{55}^{44} = B_{44}^{55} = \frac{1}{2}$

Bundan sonraki alt bölümde azot atomu için Çizelge: 4.1.3'de verilen  $A_{kl}^{ij}$  ve  $B_{kl}^{ij}$  katsayılarının değerlerinden faydalanarak HFR denklemleri bir bilgisayar programı kullanılarak çözülmüştür.

#### 4.1.2 Azot Atomunun Temel Durumu İçin HFR Denklemlerinin Sayısal Çözümü

Açık kabuklu atom ve moleküller için HFR denklemlerinin bilgisayarda çözümü için bilgisayar programı vardır. Bu programa önkoşullar olarak atomun periyodik tablodaki numarası ( $Z$ ), elektronlarının sayısı ( $N$ ) ve Çiftlenim-İzdüşüm sabitleri programa girilir. Azot için  $Z=7$ ,  $N=7$  değerleri ve Çiftlenim-İzdüşüm katsayılarının Çizelge: 4.1.3'deki değerlerinden yararlanır. Kullanılan program sonucu olarak azot atomunun orbital enerjileri ve atom orbitallerinin Slater orbitalleri bazında hesaplanmış  $C_{p_i}$  lineer kombinasyon katsayıları elde edilmiştir. Sonuçlar Çizelge: 4.1.4'de verilmiştir.

Cizelge: 4.1.4 Azotun Temel Durumu İçin Turbo-Pascal 7.0 Diliyle Yazılmış Bilgisayar Programından Bulunan Lineer Kombinasyon Katsayıları

Cizelge: 4.1.4.a Açık kabuklu azot atomu [ $N(1s^2 2s^2 2p^3)$  ( $^2P$ )] için lineer kombinasyon sabitleri ve atomik enerji değerleri

$\epsilon_i$	$C_{p1}$	$C_{p2}$	$C_{p3}$	$C_{p4}$	$C_{p5}$
1s	0.99915072	-0.2027468	0.00000000	0.00000000	0.00000000
2s	0.00431561	1.0195046	0.00000000	0.00000000	0.00000000
2p <sub>x</sub>	0.00000000	0.00000000	0.00000000	1.00000000	0.00000000
2p <sub>y</sub>	0.00000000	0.00000000	1.00000000	0.00000000	0.00000000
2p <sub>z</sub>	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	1.00000000

E = -54.010966418 Hartree T = 52.148768 Hartree V = -106.15973223 Hartree Virial = -2.0366

Cizelge: 4.1.4.b Açık kabuklu azot atomu [ $N(1s^2 2s^2 2p^3)$  ( $^2D$ )] için lineer kombinasyon sabitleri ve atomik enerji değerleri

$\epsilon_i$	$C_{p1}$	$C_{p2}$	$C_{p3}$	$C_{p4}$	$C_{p5}$
1s	0.99915072	-0.2027468	0.00000000	0.00000000	0.00000000
2s	0.00431561	1.0195046	0.00000000	0.00000000	0.00000000
2p <sub>x</sub>	0.00000000	0.00000000	0.00000000	1.00000000	0.00000000
2p <sub>y</sub>	0.00000000	0.00000000	1.00000000	0.00000000	0.00000000
2p <sub>z</sub>	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	1.00000000

E = -54.05181 Hartree T = 52.148876 Hartree V = -106.200577 Hartree Virial = -2.0364

**Çizelge: 4.1.4.c Açık kabuklu azot atomu [ $N(1s^2 2s^2 2p^3)$  ( $^4S$ )] için lineer kombinasyon sabitleri ve atomik enerji değerleri**

$\epsilon_i$	$C_{p1}$	$C_{p2}$	$C_{p3}$	$C_{p4}$	$C_{p5}$
1s	0.99915072	-0.2027468	0.00000000	0.00000000	0.00000000
2s	0.00431561	1.0195046	0.00000000	0.00000000	0.00000000
2p <sub>x</sub>	0.00000000	0.00000000	0.00000000	1.00000000	0.00000000
2p <sub>y</sub>	0.00000000	0.00000000	1.00000000	0.00000000	0.00000000
2p <sub>z</sub>	0.00000000	0.00000000	0.00000000	0.00000000	1.00000000
E = -54.2125497 Hartree T = 52.148769 Hartree V = -106.361317 Hartree Virial = -2.0396					

Çizelge: 4.1.4.a, b ve c 'de azot atomunun  $^2P$ ,  $^2D$  ve  $^4S$  terimleri için orbital enerjileri ve  $C_{p_i}$  katsayılarının bu çalışmada hesaplanan değerleri verilmektedir. Bu çizelgelerde 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub> Slater atom orbitallerini göstermektedir. Bu çizelgelerin son satırındaki sayılar, toplam enerji kinetik ve potansiyel enerji değerlerini ve Virial katsayısını göstermektedir. Virial katsayısının doğru olmasını, yani hesaplamaların doğru olmasını, gösteren sonuçlar bulunmuştur. Şöyleki, Virial Teoremine göre, Coulomb alanında hareket eden elektronlar sisteminin kinetik ve potansiyel enerjilerinin ortalama değerlerinin birbirine oranı 2 olmalıdır. Çizelgelerden görüldüğü gibi Slater atom orbitallerinin sayısının az olmasından dolayı Virial katsayısı yaklaşık olarak sağlanmaktadır. Slater atom orbitallerinin sayısını artırmakla Virial katsayısının daha iyi sağlanmasını bulmak mümkündür. Yapılan bu tezde Çiftlenim-İzdüşüm katsayılarından faydalanarak açık kabuklu atomlar için HFR denklemlerinin çözümünün sağlandığı gösterilmektedir.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Atomun hesaplamadan bulunan enerjisinin hassasiyetini artırmak için Slater baz fonksiyonlarının ( $u_i$  'lerin) sayısı artırılmalı ve HFR denklemlerini çözerken enerjinin hassasiyetini sınamak için her zaman Virial katsayısından yararlanılmalıdır.

Elektron konfigürasyonundan bağımsız determinant dalga fonksiyonlarını ( $U_i$  'leri) bulmak için bu tezde sunulan Guseinov (GUSEINOV, 1999) yöntemi kolaylık sağlayacaktır. Çiftlenim-İzdüşüm sabitleri kullanılarak HFR denklemlerinin çözümünden bulunan atom orbitallerinin ifadelerinden yararlanarak atomun çeşitli özellikleri bulunabilir.

John C. SLATER'in Quantum Theory of Atomic Structure isimli temel kitabındaki bilgilerle, çalışmalar uygunluk göstermiştir.

Sunulan bu tezde açık kabuklu karbon ve azot atomlarının temel elektron konfigürasyonları için determinant dalga fonksiyonları bulunmuştur. Determinant dalga fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarından  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{S}^2$  ve  $\hat{S}_z$  operatörlerinin özfonksiyonları elde edilmiştir.

Yukarıdaki elde edilen özfonksiyonlardan yararlanarak karbon ve azot atomlarının temel terimlerinin enerjisi hesaplanmıştır. Hesaplanan bu enerji kullanılarak HFR denklemlerinde bulunan Çiftlenim-İzdüşüm sabitleri elde edilmiştir.

Çiftlenim-İzdüşüm katsayılarından faydalanarak azot atomunun temel terimi için HFR denklemleri çözülmüş yani elektronların orbital enerjileri ve atom orbitalleri bulunmuştur.

Burada anlatılanlar moleküller için de geçerlidir.

## 6. ÖZET

Çok elektronlu atom ve moleküllerin kuantum teorisinde baz fonksiyonlarından yararlanır. Literatürde baz fonksiyonları olarak Slater Atom Orbitalleri (AO) kullanılır. Slater Atom Orbitallerini içeren çok merkezli integrallerin hesaplanmasında ortaya çıkan zorluklardan dolayı Gauss Orbitallerinden faydalanılabilir. Bundan dolayı atom ve molekülün kuantum mekaniğinde, araştırmacılar Gauss fonksiyonlarını kullanmak zorunda kalmışlardır. Ancak son zamanlarda Slater Atom Orbitallerini içeren çok merkezli integrallerin hesaplanmasındaki yeni gelişmeler bu fonksiyonlardan yararlanmayı yeniden gerektirmiştir. Bu nedenle sunulan bu tezde Slater Atom Orbitalleri baz fonksiyonları olarak kullanılmıştır.

Atom ve moleküllerin fiziksel özelliklerini incelemek için önce Hartree-Fock-Roothaan (HFR) denklemlerini çözerek atom ve moleküler orbitallerin Slater Fonksiyonlarına göre lineer kombinasyon katsayılarını bulmak gerekmektedir. Bunun için önce açık kabuklu herhangi bir sistemin Çiftlenim-İzdüşüm (Coupling-İzdüşüm) Katsayıları hesaplanmıştır.

## 7. SUMMARY

In quantum theory of atoms and molecules with having many electron, the basic functions are used. In literature, Slater Atomic Orbitals are used as basic functions. Because of calculation's difficulties in multicenter integrals over Slater Atomic Orbital, Gaussian Orbital can be used. Therefore, researchers had had to use Gaussian functions in atomic and molecular. However, because of recent changes in calculations of multicenter integrals over Slater Atomic Orbital, it is needed that these functions are used again. For that reason, Slater atomic orbitals are used as basic functions in this presented thesis.

In order to analyze the physical characteristics of atom and molecules, firstly linear combinations coefficients must be defined in accordance with molecular orbitals defined from the solution of Hartree-Fock-Roothaan equations.

For this purpose, firstly Coupling-Projection coefficients must be determined for any open shell system.



## 8. KAYNAKLAR

- 1) AYGÜN, E., ZENGİN, D.M., 1992. Atom ve Molekül Fiziği. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Ankara.
- 2) BRANSDEN, B.H., JOACHAIN, C.J., 1989. Atom ve Molekül Fiziği. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- 3) CANSOY, Ç., 1994. Kuantum Mekanik-i-I. İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi, İstanbul.
- 4) DICKE, R.H., WITTKE, J.P., 1993. Kuantum Fiziği. Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
- 5) GASIOROWICZ, S., 1991. Kuantum Fiziği. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Ankara.
- 6) GUSEINOV, I.I., 1997. Evaluation of multielectron molecular integrals over Slater-type orbitals using binomial coefficients. Journal of Molecular Structure (Theochem), 417, 117-121.
- 7) GUSEINOV, I.I., 1998 a. Matrix Elements of Multi-Electron Operator in Restricted Hartree-Fock Theory. Journal of Molecular Structure (Theochem), 422, 75-78.
- 8) GUSEINOV, I.I., 1998 b. Restricted open shell Hartree-Fock Theory. Journal of Molecular Structure (Theochem), 422, 69-73.
- 9) GUSEINOV, I.I., 1999. Özel Haberleşme.
- 10) KÖKSAL, F., 1992. Fenciler İçin Kuantum Kimyası. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- 11) ROOHTAAN, C.C.J., 1951. New Developments in Molecular Orbital Theory. Rev. Mod. Phys., 23, 69.
- 12) ROOHTAAN, C.C.J., 1960. Self-Consistent Field Theory for Open Shells of Electronic Systems. Rev. Mod. Phys., 32, 179.
- 13) SLATER, J.C., 1960. Quantum Theory of Atomic Structure, Mcgraw-Hill Book Company, Inc., New York.

14) TUNALI N.K., ÖZKÂR S., 1993. Anorganik Kimya. Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Ankara.



## **TEŞEKKÜR**

Tez Danıőmanım Prof.Dr. İsrafil HÜSEYİN(GUSEINOV)'e ilgi ve desteğinden dolayı teşekkür ederim.



## **ÖZGEÇMİŞ**

1966 yılında Ereğli'de doğdu. İlk ve orta öğrenimini aynı yerde tamamladı.

1983 yılında Hacette Üniversitesi Fizik Eğitimi Bölümünü kazandı. Bir yıl Yabancı Dil Hazırlık Sınıfından sonra 1988'de mezun oldu.

1988-1996 arası Ankara Çankaya Anadolu Lisesi'nde Fizik Öğretmeni olarak çalıştı.

1995 yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans programına kayıt oldu. 1999 yılında Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne yatay geçiş yaptı.

1996'da Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. Hâlen aynı yerde çalışmaktadır.