

**SLATER TİP ORBİTALLER KULLANILARAK  
ELEKTRİK VE MANYETİK MOMENT  
İNTEGRALLERİNİN ÇÖZÜMLENMESİ**

**NİYAZI YÜKÇÜ**

**DOKTORA TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**T.C.**  
**ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SLATER TİP ORBİTALLER KULLANILARAK**  
**ELEKTRİK VE MANYETİK MOMENT**  
**İNTEGRALLERİNİN ÇÖZÜMLENMESİ**

**NIYAZI YÜKÇÜ**

**DOKTORA TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**Danışman**  
**Doç. Dr. Emin ÖZTEKİN**

**SAMSUN – 2009**

**T.C.**  
**ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Bu çalışma jürimiz tarafından 26/06/2009 tarihinde yapılan sınav ile Fizik Anabilim Dalı'nda DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

**Başkan** : Prof. Dr. Ahmet ERDÖNMEZ

**Üye** : Prof. Dr. Metin YAVUZ

**Üye** : Doç. Dr. Emin ÖZTEKİN

**Üye** : Doç. Dr. Ufuk ÇORUH

**Üye** : Doç. Dr. Metin ORBAY

**ONAY :**

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

... /... /2009

**Prof. Dr. Hasan GÜMÜŞ**  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**SLATER TİP ORBİTALLER KULLANILARAK  
ELEKTRİK VE MANYETİK MOMENT  
İNTEGRALLERİNİN ÇÖZÜMLENMESİ**

**ÖZ**

Bu çalışmada, Slater tip orbitaller (STO), Fourier dönüşümü ve taşıma bağıntıları kullanılarak, elektrik ve manyetik çok-kutup moment integralleri için analitik ve seri ifadeler türetilmiştir. Öncelikle, üç-merkezli olan elektrik ve manyetik çok-kutup moment integrallerindeki çok-kutup işlemciler  $\theta$ -merkezinden  $b$ -merkezine taşınmıştır. Böylece, üç-merkezli elektrik ve manyetik çok-kutup moment integralleri iki-merkeze indirgenmiştir. Daha sonra, elde edilen analitik ifadeler örtme integralleri cinsinden yazılmıştır. Ayrıca, elektrik çok-kutup moment integrallerinin  $2^v$ -kutuplu genel ifadesi hem aynı hem de farklı perdeleme sabitli olarak düzenlenmiştir. Manyetik çok-kutup moment integralleri hesaplanırken, çok-kutup momentlerin  $x$ -,  $y$ - ve  $z$ -bileşenleri için matris temsilleri oluşturulmuş ve her bileşen ayrı ayrı analitik olarak hesaplanmıştır. Son olarak, manyetik çok-kutup moment integralleri de aynı ve farklı perdeleme sabitli örtme integralleri cinsinden verilmiştir.

**Anahtar Sözcükler :** Elektrik çok-kutup momentleri, Manyetik çok-kutup momentleri, Örtme integralleri, Slater tip orbitaller, Fourier dönüşümü.

**SOLUTION OF ELECTRIC AND MAGNETIC  
MOMENT INTEGRALS BY  
USING SLATER TYPE ORBITALS**

**ABSTRACT**

In this study, analytical and serial expressions are derived for electric and magnetic multipole moment integrals by using Slater type orbitals (STOs), Fourier transform and translation formulas. Firstly, multipole moment operators which appear in the three-center electric and magnetic multipole moment integrals are translated to  $\mathbf{b}$ -center from  $\mathbf{0}$ -center. So, three-center electric and magnetic multipole moment integrals have been reduced to the two-center. Then, the obtained analytical expressions have been written in terms of overlap integrals. Furthermore, the general expression of electric multipole moment integrals with the  $2^{\nu}$ -pole are arranged in terms of both the same and different screening parameters. When the magnetic multipole moment integrals calculated, matrix representations for  $x$ -,  $y$ - and  $z$ -components of multipole moments was composed and every component was separately calculated to analytically. Consequently, magnetic multipole moment integrals are also given in terms of the same and different screening parameters.

**Key Words :** Electric multipole moments, Magnetic multipole moments, Overlap integrals, Slater type orbitals, Fourier transform.

## TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmalarım boyunca benden desteğini esirgemeyen, tez konumun oluşmasında, düzenlenmesinde, bilimsel kıstaslara uygun hale getirilmesinde ve ayrıca bilimsel bakış açısı kazanmamda büyük katkıları olan danışmanım sayın Doç. Dr. Emin ÖZTEKİN'e sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca doktora tez izleme komitemde olan sayın Prof. Dr. Metin YAVUZ'a ve sayın Doç. Dr. Ufuk ÇORUH'a tüm destekleri ve bilimsel önerileri için teşekkür ederim.

Fizik bölümündeki tüm öğretim elemanları ve lisans üstü öğrenimdeki tüm arkadaşlarımın gösterdiği yakından dolayı teker teker hepsine teşekkür ederim. Ayrıca, yardımlarından dolayı sayın Yrd. Doç. Dr. Selda ÖZCAN'a, sayın Arş. Gör. Serpil ERYILMAZ'a, sayın Arş. Gör. Ümit CEYLAN'a ve fizik bölümü lisans öğrencisi kardeşim Güler YÜKÇÜ'ye teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi tez çalışmalarım boyunca da beni yalnız bırakmayan sevgili anneme, babama ve kardeşlerim Türkan YÜKÇÜ ile Şükran EZER'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
<b>1. GİRİŞ</b>	1
<b>2. GENEL BİLGİLER</b>	4
2.1. Moleküler Orbital Teoride Baz Fonksiyonları	4
2.2. Slater Tip Orbitaller	5
2.3. Slater Tip Orbitallerin Fourier Dönüşümü	7
2.4. Örtme İntegralleri	14
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEMLER</b>	17
3.1. Çok-Kutup Alanlar	17
3.1.1. Elektrik Çift-Kutup	17
3.1.2. Potansiyelin Çok-Kutup Açılımı	21
3.1.3. Çift-Kutup Potansiyeli	24
3.1.4. Dört-Kutup Potansiyeli ve Dört-Kutup Momenti	25
3.1.5. Elektrik Çok-Kutuplar	32
3.1.6. Manyetik Çok-Kutuplar	34
3.2. Kuantum Mekaniksel Olarak Elektrik ve Manyetik Çok-Kutup Momentler	40
3.2.1. Elektronun Yörünge Çift-Kutup Momenti	41
3.2.2. Elektronun Spin Çift-Kutup Momenti	43
3.2.3. Elektronun Toplam Çift-Kutup Momenti	44
3.2.4. Çekirdek Çift-Kutup Momenti	45
3.2.5. Atomun Toplam Çift-Kutup Momenti	46
3.3. Elektrik Çok-Kutup Moment İntegralleri	47
3.4. Manyetik Çok-Kutup Moment İntegralleri	47
3.5. Elektrik Çok-Kutup Moment İşlemcisinin Taşınması	49
3.6. Manyetik Çift-Kutup Moment İşlemcisinin Taşınması	50

<b>4. BULGULAR</b>	53
<b>4.1. ELEKTRİK ÇOK-KUTUP MOMENT İNTEGRALLERİ</b>	53
4.1.1. Elektrik Çok-Kutup Moment İntegrallerinin Fourier Dönüşümü Yardımı ile Hesaplanması	53
4.1.2. Elektrik Çok-Kutup Moment İntegrallerinin Örtme İntegralleri Cinsinden Hesaplanması	58
<b>4. 2. MANYETİK ÇOK-KUTUP MOMENT İNTEGRALLERİ</b>	60
4.2.1. Manyetik Çok-Kutup Moment İntegrallerinin Hesaplanması	60
4.2.2. Manyetik Çok-Kutup Moment İntegralinin z-Bileşeninin Hesaplanması	61
4.2.3. Manyetik Çift-Kutup Moment İşlemcisinin Bileşenleri için Matris Temsilleri	62
4.2.4. Manyetik Çift-Kutup Moment İşlemcileri için Komutasyon Bağlılıkları	65
4.2.5. Manyetik Çok-Kutup Moment İntegrallerinin x- ve y-Bileşenlerinin Hesaplanması	66
<b>5. SONUÇ VE TARTIŞMA</b>	71
<b>6. ÖNERİLER</b>	74
<b>7. EK A</b>	75
<b>8. EK B</b>	78
<b>9. KAYNAKLAR</b>	85
<b>10. ÖZGEÇMİŞ</b>	92



**KISALTMALAR LİSTESİ**

<b>HF</b>	: Hartree-Fock
<b>HFR</b>	: Hartree-Fock-Roothaan
<b>STO</b>	: Slater tip orbital
<b>GTO</b>	: Gaussian tip orbital
<b>BTO</b>	: Bessel tip orbital
<b>PTO</b>	: Polinom tip orbital
<b>CPU</b>	: Bilgisayarda çalışma zamanı
<b>a.b.</b>	: Atomik birim
<b>MO</b>	: Moleküler orbital
<b>MOT</b>	: Moleküler orbital teori
<b>SCF</b>	: Öz-uyumlu-alan
<b>LCAO</b>	: Atomik yörüngelerin doğrusal bileşimi
<b>MPn</b>	: Moller-Plaster Pertürbasyon
<b>CI</b>	: Konfigürasyon Etkileşimi

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. $\alpha = 2$ ve $n = 5$ için STO, GTO ve BTO'nun $r$ 'ye göre değişimi	5
Şekil 3.1. Elektrik çift-kutup	17
Şekil 3.2. Eşpotansiyel ve elektrik alan çizgileri	20
Şekil 3.3. $q_\alpha$ yükünün bir p noktasındaki potansiyeli	21
Şekil 3.4. Çift-kutup momentlerinin yük dağılımı	29
Şekil 3.5. $\theta \cong 54.7^\circ$ için dört-kutup potansiyelinin pozitif ve negatif bölgeleri	31
Şekil 3.6. Dört-kutup karesel yük dağılımı	32
Şekil 3.7. $\theta = \pi/2$ için dört-kutup potansiyelinin pozitif ve negatif bölgeleri	32
Şekil 3.8. Elektrik tek-, çift-, dört- ve sekiz-kutup	33
Şekil 3.9. Manyetik çok-kutup akım yoğunluğunun oluşturduğu potansiyel	35
Şekil 3.10. Manyetik çok-kutbun kapalı S yüzeyinde oluşturduğu akım ilmeği	37
Şekil 3.11. $a$ ve $b$ çekirdeklerinden oluşan bir molekülün kartezyen koordinat sistemindeki temsili gösterimi	41
Şekil 3.12. Elektronun yörünge manyetik çift-kutup momentini ve açısal momentumu	42
Şekil B.1. Dik koordinatların döndürülmesi	79

**TABLULAR LİSTESİ**

<b>Tablo</b>	<b>Sayfa</b>
<b>Tablo 4.1.</b> $\hat{\mu}_z$ matrisinin elemanları	64
<b>Tablo B.1.</b> Kartezyen tensör için yön kosinüsleri	80

## 1.GİRİŞ

Doğadaki maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, öncelikle bu maddeleri oluşturan moleküllerin yapısına bağlıdır. Bir molekülün yapı ve özelliklerinin belirlenmiş olması, onun kimyasal reaksiyon yeteneği ve oluşturduğu maddenin özellikleri hakkında fikir sahibi olunmasında yardımcı olur. Moleküllerin özellikleri ise içinde bulundukları atomların yapıları ile ilgilidir. Bunun yanı sıra, istenilen özellikte bir madde yapmak için, bu maddeyi oluşturacak moleküllerin yapısının önceden bilinmesi çok önemlidir. Gerçekten, moleküllerin bazı özelliklerini bilmekle, hiçbir deney veya teorik araştırma yapmadan oluşacak madde hakkında bilgi sahibi olunabilir.

Gerek basit moleküller gerekse karmaşık yapılu moleküller, fiziksel açıdan çözülmesi güç sistemlerdir. Moleküller kuantum mekaniksel sistemler olduğundan, yapılarını inceleyebilmek için öncelikle sisteme ait tam Hamiltonien yazılarak, Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Schrödinger denklemi, yapısındaki bazı matematiksel zorluklardan dolayı, etkileşen çok parçalı sistemler için tam olarak çözülememektedir. Ortaya çıkan bu güçlükleri kısmen ortadan kaldırabilmek için ileri sürülen moleküler yapı teorilerinin temel amacı, molekülü oluşturan çekirdeklerin, elektronların hareketlerini ve etkileşmelerini belirleyen temel fizik yasalarına bağlı olarak, moleküllerin kimyasal oluşumunun nedenlerine yeni bir yorum getirmektir. 1960'larda bilgisayarların bu denklemlerin çözümünde kullanılmaya başlanması ile bu alanda ilerlemeler kaydedildi ve kuantum kimyası, kimyanın yeni bir alanı olarak ortaya çıktı. Bilgisayar destekli hesaplamalar, günümüzde deneysel teknikleri tamamlayıcı olarak kullanılmalarının yanı sıra, deneysel yöntemlerle elde edilemeyecek kadar ayrıntılı açıklamalar getirebilmektedir.

Moleküler sistemde, sistemin enerjisinin belirlenmesi dışında en önemli parametrelerden bir tanesi de molekülün sahip olduğu yük dağılımının incelenmesidir. Moleküllerin yük dağılımları ise, elektrik çok-kutup momentler cinsinden ifade edilmektedir [1]. Diğer taraftan, yüksek dereceden elektrik çok-kutup momentler soğurma spektrumları, moleküller arası kuvvetler, düşük enerjili elektron-molekül saçılması, çarpışma teorisi başta olmak üzere kutuplanabilirlik, doğrusal olmayan

dielektrik ve saçılma olaylarında, IR (Kızılötesi) ve NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) spektroskopisindeki çarpışma olaylarında ve Rayleigh ve Raman spektroskopisindeki saçılmalarda çok büyük önem kazanmıştır. Elektrik çok-kutup momentlerin belirlenmesine yönelik deneysel çalışmalar sadece çift-kutup ve dört-kutup moment ile sınırlıdır [2]. Teorik olarak yapılan çalışmalar sonucunda ise elektrik çok-kutup momentler için genel analitik bir ifade elde edilebilmiş değildir. Bu nedenle, elektrik çok-kutup momentler hesaplanırken, birçok yaklaşık yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler içerisinde en yaygın olarak kullanılanlar; MPn teorisi, CI yöntemi ve öz uyumlu HFR yöntemidir.

Moleküllerin elektrik ve manyetik çok-kutup momentlerin belirlenmesi ile ilgili çalışmalar son yarım asır içerisinde büyük önem kazanmıştır. Çalışmalar özellikle moleküller arası etkileşmelerde [1], doğrusal olmayan moleküler sistemlerin optik özelliklerinin incelenmesinde [3, 4], IR ve NMR spektroskopisindeki çarpışma etkilerinde [4, 5], Rayleigh ve Raman saçılmalarındaki şiddet diferansiyellerinde [6], aşırı ince yapı etkileşmelerinde [7] ve van der Waals moleküllerinin geometrilerinin önceden teorik olarak tespit edilmesinde kullanılır [8, 9].

Günümüze kadar yapılan çalışmalarda, daha yüksek momentler için deneysel hesaplamalar nadiren yapılmış olup bulunan sonuçlar da pek tatmin edici olmamıştır. Elektrik ve manyetik çok-kutup momentlerle ilgili son zamanlarda yapılmış olan çalışmaların çoğu teoriktir. Bu çalışmalar genellikle *ab initio* metoduna dayanan öz-uyumlu alan (SCF) uygulamalarında kullanılır [10].

Genellikle moleküler kuantum mekaniğinde iki temel yaklaşık yöntem kullanılmaktadır. Bunlar, London ve Heitler tarafından ileri sürülen valans bağ teorisi ve 1920'lerin sonunda Hund, Mulliken ve Lennard-Jones tarafından ileri sürülen moleküler orbital teoridir (MOT). MOT, moleküllerin yapılarının teorik incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır ve molekülü sürekli bir yük dağılımı olarak görür. Bu teori, karmaşık moleküllere daha kolay uygulandığından moleküllerin yapısının teorik olarak incelenmesinde daha çok kullanılmaktadır [11].

MOT'da sistemin yapısını inceleyebilmek ve gerek duyulan fiziksel ve kimyasal nicelikler hakkında bilgi edinebilmek için sistemin moleküler orbitallerinin (MO) bilinmesi gerekmektedir. Moleküler orbitaller, bu hesaplamalar için yeterlidir. Bu nedenle, uzun yıllardan beri MOT'un geliştirilmesi yönünde çalışmalar devam etmektedir. MOT'un matematiksel problemi, sistemin etkileşme matrisinin köşegenleştirilmesi ve hesaplanmasıdır. Bu hesaplamalarda birçok sadeleştirme yapılarak çeşitli yaklaşım yöntemleri geliştirilmiştir. MOT'da iki tür yaklaşım yöntemi kullanılmaktadır. İlk yaklaşım, moleküllere ait deneysel verilerin fiziksel niceliklerini hesaplamak için parametre olarak kullanıldığı ve ortaya çıkan etkileşme enerjisine göre matris elemanları için uygun değerlerin seçildiği yarı-deneysel yöntemlerdir. Bu yaklaşıma, Hückel ve geliştirilmiş Hückel yöntemleri örnek olarak verilebilirler. İkinci bir yaklaşım ise tam olarak matematiksel formüllere dayanmakta olup matris elemanlarında ortaya çıkan atomik ve moleküler integrallerin hesaplandığı yöntemlerdir. Bu yaklaşımda en çok kullanılan yöntemlerden biri Hartree-Fock-Roothaan (HFR) yöntemidir .

Bu çalışmada, STO'lar ve Fourier dönüşümü kullanılarak, elektrik ve manyetik çok-kutup moment integrallerinin analitik olarak hesaplanması ifade edilecektir. Hem elektrik hem de manyetik çok-kutup integrallerinin genel ifadeleri üç-merkezlidir. İntegraller içerisindeki ilk STO **a**-merkezinde, işlemciler **o**-merkezinde ve diğer STO ise **b**-merkezindedir. Bu integral ifadelerinin iki-merkeze indirgenmesi için elektrik ve manyetik işlemcileri **b**-merkezine taşınmıştır. Öncelikle üç-merkezli olan elektrik ve manyetik çok-kutup integrallerinin ikisi de iki-merkeze indirgenerek analitik hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen analitik ifadeler örtme integralleri cinsinden yazılmıştır. Ayrıca elektrik çok-kutup moment integrallerinin  $2^{\nu}$ -kutuplu ( $\nu = 0, 1, 2, \dots$ ; tek-kutup, çift-kutup, dört-kutup, sekiz-kutup, onaltı-kutup, ...) genel ifadesi hem aynı hem de farklı perdeleme sabitli olarak düzenlenmiştir. Manyetik çok-kutup moment integralleri hesaplanırken, momentlerin *x*-, *y*- ve *z*-bileşenleri için matris temsilleri oluşturulmuş ve her bileşen için ayrı ayrı analitik hesaplamalar yapılmıştır. Son olarak, manyetik çok-kutup moment integralleri de aynı ve farklı perdeleme sabitli örtme integralleri cinsinden ifade edilmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2. 1. Moleküler Orbital Teoride Baz Fonksiyonları

Atomik orbitallerin doğrusal toplamı şeklinde ifade edilen moleküler orbitallerin kullanıldığı teorik çalışmalarda, atomik orbital olarak baz fonksiyonları kullanılır. Dolayısıyla, yapılan çalışmaların doğruluğu ve güvenilirliği büyük ölçüde seçilen baz fonksiyonlarına bağlıdır. Seçilen baz fonksiyonlarının radyal kısmı farklı olmakla birlikte, açılara bağlı kısım küresel harmoniklerdir. Matematiksel olarak baz fonksiyonu  $f_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_n(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$  biçiminde ifade edilebilir. Baz fonksiyonlarının radyal kısımları için; Gaussian tip orbital (GTO), Slater tip orbital (STO), Bessel tip orbital (BTO) ve Polinom tip orbitalleri (PTO) gibi aşağıdaki örnekleri vermek mümkündür.

$$R_n(r) = r^{2n} e^{-\alpha r^2} \quad (\text{GTO}) \quad (2-1)$$

$$R_n(r) = r^{n-1} e^{-\alpha r} \quad (\text{STO}) \quad (2-2)$$

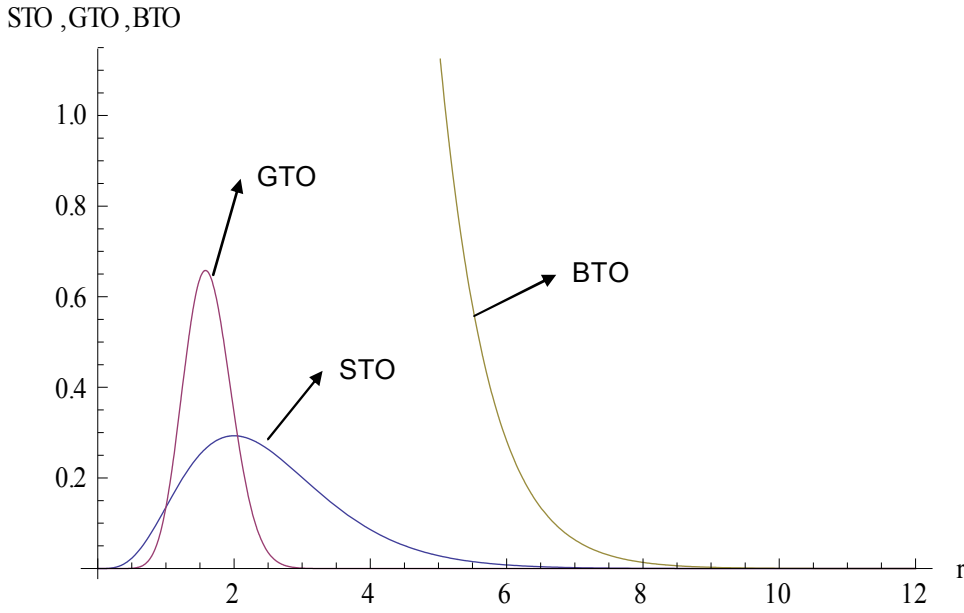
$$R_n(r) = \sqrt{2/\pi} K_{n-1/2}(\alpha r) \quad (\text{BTO}) \quad (2-3)$$

$$R_n(r) = Q(\alpha - r)r^n \quad (\text{PTO}) \quad (2-4)$$

Çok merkezli moleküler integraller, moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin matematiksel ifadeleri, yaygın olarak iki üstel tip orbital (ETO) kullanılarak hesaplanır. Bunlar, GTO ve STO olarak verilir. GTO'ların kullanımının önemli avantajı moleküler *ab initio* hesaplamalarında analitik olarak kolaylıklar sağlamasıdır. Bununla birlikte, büyük kuantum sayıları için hesaplamalar yapılırken GTO'ların kullanılması hesaplamaları oldukça zorlaştırır. Üstel olarak azalan ETO'ların özel bir sınıfını oluşturan ve moleküler integrallerde, GTO'lara göre çok daha karmaşık analitik yapıya sahip STO bağlı-durum moleküler ve atomik dalga fonksiyonlarının iki özelliğini çok iyi ifade etmektedir. Bunlar; çekirdeğe çok yakın ve çekirdekten çok uzak mesafelerdeki sınır şartlarını tam anlamıyla sağlamaktadır [12]. Bu yüzden çekirdeğe

yakın ve çekirdekten çok uzaktaki mesafelerde dalga fonksiyonunun sınır şartlarını sağlayan GTO'ların dışındaki ETO'ların kullanılması tercih edilir [13-16].

Aşağıdaki **Şekil 2.1**'de STO, GTO ve BTO baz fonksiyonlarının  $\alpha = 2$  ve  $n = 5$  için  $r$  değerinin değişimine göre grafikleri verilmiştir. Bu grafik çizdirilirken, [17-19] kaynakları ve Mathematica 6.0 programı kullanılmıştır.



**Şekil 2.1.**  $\alpha = 2$  ve  $n = 5$  için STO, GTO ve BTO'nun  $r$ 'ye göre değişimi.

## 2. 2. Slater Tip Orbitaller

Moleküllerin elektronik yapı hesaplamalarında, genellikle atomik orbitallerin doğrusal bileşiminden oluşan moleküler orbitaller kullanılır. Bu yaklaşıklıkta baz fonksiyonunun seçimi çok önemlidir. Moleküler hesaplamalarda kullanılacak iyi bir baz fonksiyonu, kaynak [20]'de de ifade edildiği gibi şu iki kuralı sağlamalıdır :

1) Atomik orbitallerde kullanılacak olan baz fonksiyonları, çekirdeğe yakın ve uzak durumlardaki moleküler hesaplamalarda iyi sonuçlar vermelidir.

2) Seçilen baz fonksiyonları, çok-merkezli moleküler integrallerin çözümünü analitik olarak kolaylaştırmalı ve büyük kuantum sayılarında deneysel sonuçlara yakın sonuçlar vermelidir.



Üstel Tip Orbitalerden (ETO) biri olan STO'lar, ilk defa 1930'da J. C. Slater tarafından kullanılmıştır [21]. Bu baz fonksiyonları günümüzde Hartree-Fock yaklaşık yönteminde yaygın olarak kullanılmaktadır. STO'ların konum uzayında kullanılması moleküler hesaplamalarda kolaylıklar sağlmasına rağmen, momentum uzayındaki moleküler hesaplarda oldukça zor matematiksel işlemler gerektirmektedir [20].

$\chi$  ile gösterilen normalize edilmiş STO'lar

$$\chi_{n,l}^m(\alpha, \vec{r}) = \frac{(2\alpha)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} \exp(-\alpha r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2-5)$$

olarak verilir. Burada  $(\alpha, \vec{r}) = (\alpha, r, \theta, \phi)$  anlamına gelmektedir. STO ifadesindeki  $\alpha > 0$  perdeleme sabitini ve  $r$  atomlar arası uzaklığı göstermektedir. Denklemdaki küresel harmonikler

$$Y_l^m(\theta, \phi) = P_{l|m}(\cos\theta) \Phi_m(\phi) \quad (2-6)$$

ifadesi ile verilir [22-24]. Burada  $P_{l|m}$ , normalize bağlı Legendre fonksiyonlarıdır. Reel küresel harmonikler için,

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi(1+\delta_{m,0})}} \begin{cases} \cos(m\phi) & m \geq 0 \text{ için} \\ \sin(m\phi) & m < 0 \text{ için} \end{cases} \quad (2-7)$$

ve kompleks küresel harmonikler için ise,

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (2-8)$$

ifadeleri kullanılır.

$$S_l^m(\vec{r}) = r^l Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2-9)$$

ifadesi ise düzenli küresel harmoniktir. Üç küresel harmoniğin çarpımı

$$\int [Y_{l_3}^{m_3}(\Omega)]^* Y_{l_2}^{m_2}(\Omega) Y_{l_1}^{m_1}(\Omega) d\Omega = \langle l_3 m_3 | l_2 m_2 | l_1 m_1 \rangle \quad (2-10)$$

şeklinde Gaunt katsayısı olarak verilir [25]. Ayrıca, iki küresel harmoniğin ürettiği düzeltilmiş Gaunt katsayıları ise

$$[Y_{l_1}^{m_1}(\Omega)]^* Y_{l_2}^{m_2}(\Omega) = \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} \langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_2 - m_1 \rangle Y_l^{m_2 - m_1}(\Omega) \quad (2-11)$$

olarak tanımlanır [26-28]. Buradaki  $\sum^{(2)}$  sembolü toplamın ikişer ikişer arttığını göstermektedir.

### 2. 3. Slater Tip Orbitalerin Fourier Dönüşümü

Verilen bir  $f(r)$  ve bunun Fourier dönüşümü  $f(p)$  arasındaki bağıntı

$$f(\vec{p}) = (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} f(\vec{r}) d^3 r \quad (2-12)$$

$$f(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} \int e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}} f(\vec{p}) d^3 p \quad (2-13)$$

şeklinindedir. Fourier dönüşümü yalnızca  $f$  fonksiyonunun  $f \in L^1(\vec{R}^3)$  koşulunu sağlaması durumunda geçerlidir. Yani tam olarak integre edilebilen fonksiyonlar için tanımlanır. Örneğin, tek boyutlu bir  $f(x)$  fonksiyonunun Fourier dönüşümünün

yapılabilmesi için  $\int_{-\infty}^{+\infty} |f(x)| dx < \infty$  koşulunu sağlaması gerekir.

Fourier dönüşüm metodu sadece tek-elektronlu integrallerle sınırlı olmayıp, atom ve molekül fiziğinde elektronik etkileşimler içeren altı-katlı integrallerde de kullanılmaktadır [20]. Fourier dönüşüm metodu sayesinde, konum uzayında altı-katlı olarak verilen

$$\iint f^*(\vec{r}_1)g(\vec{r}_2)h(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)d^3r_1 d^3r_2 = (2\pi)^{3/2} \int \bar{f}^*(\vec{p})\bar{g}(\vec{p})\bar{h}(\vec{p})d^3p \quad (2-14)$$

integraller, eğer  $f$ ,  $g$  ve  $h$  indirgenemez küresel tensörler ise momentum uzayında kolaylıkla üç-katlı integrallere dönüştürülebilirler [20].

Fonksiyon genelleştirme teorisi kullanılırsa, Fourier dönüşümü düzenli dağılım uzayına genişletilebilir. Eğer  $f$  ve  $g$  indirgenemez küresel tensörler ise Fourier dönüşümü kullanılarak integral değişkenlerinin ayrılması analitik hesaplamalarda büyük kolaylık sağlamaktadır. Ayrıca, analitik hesaplamalarda Rayleigh düzlem dalga açılımı olarak bilinen, küresel Bessel fonksiyonu ile küresel harmonikler cinsinden ifade edilebilen düzlem dalga açılımı kullanılacaktır. Rayleigh düzlem dalga açılımı ifadesi

$$e^{\pm i \vec{p} \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (\pm i)^l j_l(pr) [Y_l^m(\vec{r}/r)]^* Y_l^m(\vec{p}/p) \quad (2-15)$$

şeklinde tanımlanır [29]. Burada,  $(\vec{r}/r) = (\theta_r, \phi_r)$  ve  $(\vec{p}/p) = (\theta_p, \phi_p)$  ile gösterilir.  $j_l(pr)$  ise küresel Bessel fonksiyonudur ve indirgenmiş Bessel fonksiyonları cinsinden

$$j_l(pr) = \sqrt{\frac{\pi}{2pr}} J_{l+1/2}(pr) \quad (2-16)$$

şeklinde yazılır .

Slater tip fonksiyonunun Fourier dönüşümünü, (2-5) denklemi (2-12) denkleminde yerine yazılır, düzlem dalga açılımı ve küresel harmoniklerin diklik bağıntısı kullanılırsa

$$U_{nl}^m(\alpha, \vec{p}) = \frac{(-i)^l (2\alpha)^{n+1/2} Y_l^m(\vec{p}/p)}{\sqrt{p(2n)!}} \int_0^{\infty} e^{-\alpha r} J_{l+1/2}(pr) r^{n+1/2} dr \quad (2-17)$$

olarak verilebilir. Bu eşitlikteki integral için

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha r} J_{l+1/2}(pr) r^{n+1/2} dr = \frac{l!(n-l)!}{\sqrt{\pi}(\alpha^2 + p^2)^{\frac{n+l+2}{2}}} (2p)^{(2l+1)/2} C_{n-l}^{l+1} \left( \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + p^2}} \right) \quad (2-18)$$

ifadesi kullanılırsa [23], Slater tipi dalga fonksiyonunun Fourier dönüşümü Gegenbauer polinomları cinsinden;

$$U_{nl}^m(\alpha, \vec{p}) = N_{n,l}^m(\alpha) (\alpha^2 + p^2)^{-(n+l+2)/2} C_{n-l}^{l+1} \left( \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + p^2}} \right) S_l^m(-i\vec{p}) \quad (2-19)$$

şeklinde ifade edilir [30]. Burada;

$$N_{n,l}^m(\alpha) = \frac{2^{n+l+1} \alpha^{n+1/2}}{F_l(n) \sqrt{\pi} F_n(2n)} \quad (2-20)$$

şeklinde tanımlanan bir katsayıdır. Ayrıca,  $F_l(n)$  Binom katsayısı ve  $C_n^\alpha(x)$  ise Gegenbauer polinomu olup

$$C_n^\alpha(x) = \sum_{s=0}^{E(n/2)} (-1)^s a_s(\alpha, n) (2x)^{n-2s} \quad (2-21)$$

biçiminde ifade edilir ve

$$C_a^b(x) C_c^d(x) = \sum_{s=0}^{E(a/2)+E(c/2)} (-1)^s a_s(b, a; d, c) (2x)^{a+c-2s} \quad (2-22)$$

eşitliği tanımlanır [30]. Burada

$$E(n/2) = \frac{n}{2} - \frac{1 - (-1)^n}{4} \quad (2-23)$$

biçimindedir. İfadelerdeki

$$a_m(\alpha, n) = F_{\alpha-1}(\alpha-1+n-m) F_m(n-m) \quad (2-24)$$

Gegenbauer katsayısıdır.

Denklem (2-17)'deki radyal integralin hipergeometrik fonksiyon cinsinden

$$\int_0^{\infty} e^{-ar} J_{\nu}(bt) t^{\mu-1} dt = \frac{(b/2)^{\nu} \Gamma(\mu+\nu)}{a^{\mu+\nu} \Gamma(\mu+\nu)} \left[ \frac{a^2}{a^2+b^2} \right]^{\mu-1/2} {}_2F_1\left(\frac{\nu-\mu+1}{2}, \frac{\nu-\mu+2}{2}; \nu+1; -\frac{b^2}{a^2}\right) \quad (2-25)$$

değeri [31] kullanılırsa, STO'nun Fourier dönüşümü

$$U_{nl}^m(\alpha, \vec{p}) = \frac{\alpha^{2n-l-1} (n+l+1)! S_l^m\left(-\frac{i}{2}\vec{p}\right)}{(2\pi)^{l/2} (1/2)_{l+1} [\alpha^2 + p^2]^{n+1}} {}_2F_1\left(\frac{l-n}{2}, \frac{l-n+1}{2}; l+3/2; -\frac{p^2}{\alpha^2}\right) \quad (2-26)$$

olarak ta verilebilir [20]. Buradaki  $(a)_n = (a+n-1)!/(a-1)!$  genel biçiminde gösterilen Pochhammer sembolüdür. Ayrıca,  $n, l \in \mathbb{N}$  ve  $n \geq l+1$  olup,  $n-l$  yada  $n-l-1$  çift tamsayıdır. Buradaki  ${}_2F_1$  hipergeometrik fonksiyonu için kaynak [22] sayfa 47'deki

$${}_2F_1(a, b; c; z) = (1-z)^{c-a-b} {}_2F_1(c-a, c-b; c; z) \quad (2-27)$$

$$= (1-z)^{-a} {}_2F_1\left(a, c-b; c; \frac{z}{z-1}\right) \quad (2-28)$$

$$= (1-z)^{-b} {}_2F_1\left(b, c-a; c; \frac{z}{z-1}\right) \quad (2-29)$$

doğrusal dönüşüm denklemleri (2-26) denklemindeki STO'nun Fourier dönüşümünde kullanılırsa ;

$$U_{nl}^m(\alpha, \vec{p}) = \frac{(n+l+1)!(-i/2)^l}{\alpha^{l+3}(2\pi)^{1/2}(1/2)_{l+1}} S_l^m(\vec{p})$$

$${}_2F_1\left(\frac{n+l+2}{2}, \frac{n+l+3}{2}; l+3/2; -\frac{p^2}{\alpha^2}\right) \quad (2-30)$$

$$= \frac{\alpha^{n-1}(n+l+1)!(-i/2)^l}{(2\pi)^{1/2}(1/2)_{l+1}[\alpha^2 + p^2]^{(n+l+2)/2}} S_l^m(\vec{p})$$

$${}_2F_1\left(\frac{l-n}{2}, \frac{l+n+2}{2}; l+3/2; \frac{p^2}{p^2 + \alpha^2}\right) \quad (2-31)$$

$$= \frac{\alpha^n(n+l+1)!(-i/2)^l}{(2\pi)^{1/2}(1/2)_{l+1}[\alpha^2 + p^2]^{(n+l+3)/2}} S_l^m(\vec{p})$$

$${}_2F_1\left(\frac{l-n+1}{2}, \frac{l+n+3}{2}; l+3/2; \frac{p^2}{p^2 + \alpha^2}\right) \quad (2-32)$$

ifadeleri elde edilir [20]. Burada  $n, l \in \mathbb{N}$  ve  $n \geq l+1$  dir. Ayrıca  $n-l$  yada  $n-l-1$  çift tamsayıdır. Denklem (2-31) ve denklem (2-32)'deki  ${}_2F_1$  hipergeometrik fonksiyonları yakınsaktır. Fakat denklem (2-30)'daki  ${}_2F_1$  hipergeometrik fonksiyonu sadece  $p^2 < \alpha^2$  olması durumunda yakınsaktır.

Bir hipergeometrik fonksiyon aynı zamanda Gaussian fonksiyon olarak ta adlandırılır ve

$${}_2F_1(a, b; c; z) = 1 + \frac{a.b}{c.1}z + \frac{a(a+1)b(b+1)}{c(c+1).1.2}z^2$$

$$+ \frac{a(a+1)a(a+2)b(b+1)b(b+2)}{c(c+1)(c+2)1.2.3} z^3 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n (b)_n}{(c)_n} \frac{z^n}{n!} \quad (2-33)$$

olarak verilir [23, 24]. Eğer bir hipergeometrik seride,  $a$  veya  $b$ , negatif bir tamsayıya veya sifıra eşit olursa seri sonlu değer alır.  $c = -n (n = 0, 1, 2, \dots)$  için eğer  $a$  ve  $b$  değerleri  $-m$  değerine eşit değilse, hipergeometrik seri sonsuz olur (burada  $m < n$  ve  $m$  bir doğal sayıdır). Fakat

$$\lim_{c \rightarrow -n} \frac{{}_2F_1(a, b; c; z)}{\Gamma(c)} = \frac{a(a+1)\dots(a+n)b(b+1)\dots(b+n)}{(n+1)!} z^{n+1} {}_2F_1(a+n+1, b+n+1; n+2; z) \quad (2-34)$$

olmaktadır. Eğer  $a, b, c$  değerleri ihmal edilirse,  $|c| < 1$  birim çemberinde hipergeometrik seri yakınsak olur. Bu durumda  ${}_2F_1, z = 1$  noktasında farklı durumlar gösterir. Böylece, birim çember üzerindeki yakınsaklık koşulları aşağıdaki gibi verilir [23]:

- 1)  $\text{Re}(a + b - c) \geq 0$  ise, hipergeometrik seri birim çemberin  $z = 1$  noktası hariç her yerinde yakınsak olur.
- 2)  $\text{Re}(a + b - c) < 0$  ise, hipergeometrik seri birim çemberin her yerinde yakınsak olur.
- 3)  $\text{Re}(a + b - c) \geq 1$  ise, hipergeometrik seri birim çemberin her yerinde ıraksak olur.

Hipergeometrik fonksiyonların bir başka doğrusal dönüşüm ifadesi kaynak [22], sayfa 48'deki

$${}_2F_1(a, b; c; z) = (1-z)^{-a} \frac{\Gamma(c)\Gamma(b-a)}{\Gamma(a)\Gamma(c-a)} {}_2F_1\left(a, c-b; c; \frac{z}{z-1}\right) + (1-z)^{-b} \frac{\Gamma(c)\Gamma(a-b)}{\Gamma(a)\Gamma(c-b)} {}_2F_1\left(b, c-a; b-a+1; \frac{1}{1-z}\right), \quad a-b \neq \pm m, m \in N \quad (2-35)$$

biçimindedir.  $n-l$  farkının çift veya tek olması durumuna göre STO'nun iki farklı Fourier dönüşümü elde edilir. Eğer  $n-l$  çift ise

$$U_{nl}^m(\alpha, \vec{p}) = \frac{(-1)^{n/2+l} (n+l+1)!(n-l)!2^{n-2l}}{\alpha^{l+3}(2\pi)^{1/2} \left(\frac{n-l}{2}\right)!(1/2)_{(n+l+2)/2}} S_l^m(\vec{p})$$

$$\left[ \frac{\alpha^2}{\alpha^2 + p^2} \right]^{(n+l+2)/2} {}_2F_1\left(\frac{l-n}{2}, \frac{n+l+2}{2}; \frac{1}{2}; \frac{p^2}{p^2 + \alpha^2}\right) \quad (2-36)$$

olur [20]. Eğer  $n-l$  tek ise

$$U_{nl}^m(\alpha, \vec{p}) = \frac{(-1)^{(n+3)/2+l} (n+l+1)!(n-l+1)!2^{n-2l+2}}{\alpha^{l+3}(2\pi)^{1/2} \left(\frac{n-l+1}{2}\right)!(1/2)_{(n+l+2)/2}} S_l^m(\vec{p})$$

$$\left[ \frac{\alpha^2}{\alpha^2 + p^2} \right]^{(n+l+3)/2} {}_2F_1\left(\frac{l-n+1}{2}, \frac{n+l+3}{2}; \frac{3}{2}; \frac{\alpha^2}{\alpha^2 + p^2}\right) \quad (2-37)$$

olur [20]. Moleküler integraller hesaplanırken BTO'ların Fourier dönüşümlerinin kullanılması oldukça kullanışlıdır. Ayrıca, işlemlerde matematiksel zorluklar barındırmasına rağmen STO'ların Fourier dönüşümü de kullanılmaktadır [32-34]. Fourier dönüşümü gibi faydalı bir başka yöntem de STO'ların bir merkezden başka bir merkeze taşınmasıdır. Bu işlem sayesinde örneğin bir  $\mathbf{a}$ -merkezindeki STO diğer bir  $\mathbf{b}$ -merkezi cinsinden ifade edilebilmektedir. STO'ların taşınmasıyla ilgili detaylı bilgi EK-A'da verilmiştir.



## 2. 4. Örtme İntegralleri

Örtme integralleri sadece *ab initio* hesaplamalarında değil aynı zamanda yarı deneysel hesaplamalarda da görülür. STO'lar kullanılarak örtme integrali hesaplanması [35-46] kaynaklarında olduğu gibi, pek çok teorik çalışma yapılmıştır. İki STO'nun örtme integrali için

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \vec{R}) = \int [\chi_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha, \vec{r})]^* \chi_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta, \vec{r} - \vec{R}) d^3 r \quad (2-38)$$

ifadesi kullanılır. Denklem (2-46)'daki örtme integralinin Fourier dönüşümü

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \vec{R}) = \int e^{-i \vec{p} \cdot \vec{R}} [U_{n_1 l_1}^{m_1}(\alpha, \vec{p})]^* U_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta, \vec{p}) d^3 p \quad (2-39)$$

ile verilir. Denklem (2-39)'da, (2-15) ile verilen Rayleigh düzlem dalga açılımı, (2-19) ile verilen STO'ların Fourier dönüşümü kullanılırsa, farklı perdeleme sabitli örtme integrali

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \vec{R}) = \frac{(i)^{l_1 - l_2}}{\pi} \frac{2^{n_1 + n_2 + l_1 + l_2 + 2} \alpha^{n_1 + 1/2} \beta^{n_2 + 1/2}}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2)}} \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} \langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_2 - m_1 \rangle \int e^{-i \vec{R} \cdot \vec{p}} \frac{p^{l_1 + l_2 - l} C_{n_1 - l_1}^{l_1 + 1} \left( \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + p^2}} \right) C_{n_2 - l_2}^{l_2 + 1} \left( \frac{\beta}{\sqrt{\beta^2 + p^2}} \right)}{(\alpha^2 + p^2)^{(n_1 + l_1 + 2)/2} (\beta^2 + p^2)^{(n_2 + l_2 + 2)/2}} S_l^{m_2 - m_1}(\vec{p}) d^3 p \quad (2-40)$$

olarak verilir [47].

Denklem (2-40)'ta iki küresel harmoniğin çarpımı (2-11) ve Gegenbauer polinomlarının (2-21) ifadesi, kaynak [26]'daki Taylor açılımları da kullanılırsa örtme integrali momentum uzayında, farklı perdeleme sabitli iki STO cinsinden

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \vec{R}) = \pi \frac{(-1)^{l_1} 2^{2(n_1+n_2)+1/2}}{F_{l_1}(n_1)F_{l_2}(n_2)\sqrt{F_{n_1}(2n_1)F_{n_2}(2n_2)}} \sum_{l=\min}^{l_{\max}} {}^{(2)}(-1)^l \langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_2 - m_1 \rangle$$

$$\sum_{s=0}^{E\left(\frac{n_1-l_1}{2}\right)} \sum_{r=0}^{E\left(\frac{n_2-l_2}{2}\right)} \sum_{t=0}^L (-1)^{s+r+t} \frac{a_s(l_1+1, n_1-l_1) a_r(l_2+1, n_2-l_2)}{(2\alpha)^{2s} (2\beta)^{2r}} F_t(L)$$

$$\left\{ (-1)^{n_2-r+1} \sum_{q=0}^{n_1-s} \left\{ \frac{\beta^{2n_2-l_2+1/2}}{\alpha^{2q-2n_1-l_2}} \frac{F_{n_2-r}(n_1+n_2-r-s-q)}{(\alpha^2-\beta^2)^{n_1+n_2-r-s-q+1}} \right. \right.$$

$$\left. \frac{1}{2^{2q-2t}} \sum_{k=1}^{q-t-l} g_{q-t,k}^l \chi_{k+l,l}^{m_2-m_1}(\alpha, \vec{R}) \right\}$$

$$+ (-1)^{n_1-s+1} \sum_{q=0}^{n_2-r} \left\{ \frac{\alpha^{2n_1-l_1+1/2}}{\beta^{2q-2n_2-l_1}} \frac{F_{n_1-s}(n_1+n_2-r-s-q)}{(\beta^2-\alpha^2)^{n_1+n_2-r-s-q+1}} \right.$$

$$\left. \left. \frac{1}{2^{2q-2t}} \sum_{k=1}^{q-t-l} g_{q-t,k}^l \chi_{k+l,l}^{m_2-m_1}(\beta, \vec{R}) \right\} \right\} \quad (2-41)$$

olarak verilir [47]. Eğer denklem (2-40)'ta  $\alpha = \beta$  alınırsa, aynı perdeleme sabitli örtme integrali

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \alpha; \vec{R}) = \frac{(i)^{l_1-l_2}}{\pi} \frac{2^{n_1+n_2+l_1+l_2+2} \alpha^{n_1+1/2} \alpha^{n_2+1/2}}{F_{l_1}(n_1)F_{l_2}(n_2)\sqrt{F_{n_1}(2n_1)F_{n_2}(2n_2)}}$$

$$\sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} \langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_2 - m_1 \rangle$$

$$\int e^{-i\vec{R}\cdot\vec{p}} \frac{p^{l_1+l_2-l} C_{n_1-l_1}^{l_1+1} \left( \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2+p^2}} \right) C_{n_2-l_2}^{l_2+1} \left( \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2+p^2}} \right)}{(\alpha^2+p^2)^{\frac{n_1+n_2+l_1+l_2+2}{2}}} S_l^{m_2-m_1}(\vec{p}) d^3 p \quad (2-42)$$

olur. Denklem (2-40)'ta iki küresel harmoniğin çarpımı (2-11) ve Gegenbauer polinomlarının (2-22) ifadesi kullanılırsa, aynı perdeleme sabitli örtme integrali

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \alpha; \vec{R}) = \pi \frac{(-1)^{l_1}}{(2\alpha)^{3/2}} \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} (-1)^l \frac{\langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_2 - m_1 \rangle}{F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2)}}$$

$$\sum_{s=0}^l \sum_{r=0}^L (-1)^{s+r} 2^{2(r+1)} a_s(l_1+1, n_1-l_1; l_2+1, n_2-l_2) F_r(L)$$

$$\sum_{k=1}^{\mu-l} g_{\mu,k}^l \chi_{k+l,l}^{m_2-m_1}(\alpha, \vec{R}) \quad (2-43)$$

şeklinde verilir [47]. Burada  $t = E\left(\frac{n_1-l_1}{2}\right) + E\left(\frac{n_2-l_2}{2}\right)$  ve  $\mu = n_1 + n_2 - s - r + 1$  dir.

Ayrıca

$$g_{\mu,k}^l = \frac{k}{\mu-l} \frac{F_k(k+l)}{F_l(\mu)} F_{\mu-l-k}(2(\mu-l)-k-1) \sqrt{F_{k+l}(2(k+l))} \quad (2-44)$$

olarak tanımlanmıştır ve bu fonksiyon, farklı perdeleme sabitli integralde kullanılan

$g_{q-t,k}^l$  ile aynıdır.

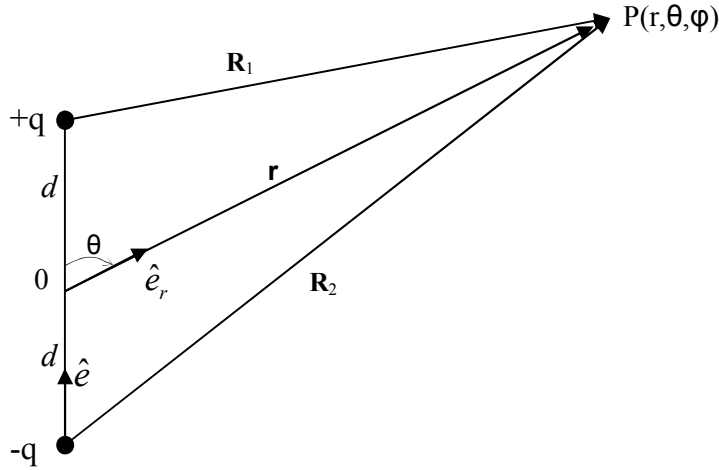
### 3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

#### 3.1. Çok-Kutup Alanlar

Bu kısımda sunulan bilgiler için [48-54] kaynaklarından yararlanılmıştır. Burada, kararlı-durum koşulları altındaki elektromanyetik etkilerden bahsedilecektir. Öncelikle, durgun yüklerin kendilerinden belirli bir uzaklıkta oluşturduğu ve kuvvet serilerinin açılımı ile elde edilen skaler potansiyelin hesaplanması verilecektir. Kuvvet serilerinin terimleri kullanılarak, sistemin çok-kutup momentleri bulunabilir. Bu kısımda sistemdeki çok-kutup momentlerden tek-kutup, çift-kutup ve dört-kutup terimleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Eğer yükler hareketli ise, akım oluşur ve manyetik etkilerle karşılaşılır. Akımın geçtiği iletkenin belirli bir uzaklıktaki manyetik alanın sabit olması için akımın kararlı olması gerekir. Vektörel potansiyel bir manyetik çok-kutup açılımı olarak yazılabilir. Bu açılım, statik yüklerin elektrik çok-kutup açılımına benzerdir. Kararlı-durum koşulları için elektrik ve manyetik etkiler arasında çok yakın bir etki vardır. Eğer kararlı-durum koşulları ortadan kaldırılırsa, alanlar sabit kalmaz ve ışınım oluşur. Bu kısımda verilen eşitlikler Gauss birim sisteminde ifade edilmiştir. Yani,  $k = 1/4\pi\epsilon_0 = 1$  olarak alınmıştır.

##### 3.1.1. Elektrik Çift-Kutup

Elektrik çift-kutbunun anlaşılması için, temel bir örnek olan yüklerin statik sistemi üzerinde duralım. Bu sistemin incelenmesi için; düz bir eksen üzerinde, belirli bir  $\theta$  merkezinden  $d$  uzaklıklarda bulunan, büyüklükleri eşit fakat zıt kutuplu iki yükü ele alalım (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Elektrik Çift-Kutup.

Böyle bir yük sistemine elektrik çift-kutup denir.  $P(r,\theta,\varphi)$  noktasındaki potansiyel

$$\Phi(r,\theta,\varphi) = q \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (3-1)$$

olarak verilir. Burada  $R_\alpha = |\vec{R}_\alpha|$  dir. Potansiyel ifadesi  $r = |\vec{r}|$  büyüklüğüne ve  $\theta$  açısına bağlı olarak yazılabilir. Yük dağılımı simetrik olduğu için potansiyel  $\varphi$  azimut açısından bağımsız olmalıdır. Potansiyeli bu şekilde ifade edebilmek için öncelikle  $R_1$  ve  $R_2$ 'yi  $r$  ve  $\theta$  açısı cinsinden yazmak gerekir. Kosinüs kuralı yardımıyla

$$\begin{aligned} R_1^2 &= r^2 + d^2 - 2rd \cos \theta \\ &= r^2 \left[ 1 + \left( \frac{d}{r} \right)^2 - 2 \left( \frac{d}{r} \right) \cos \theta \right] \end{aligned} \quad (3-2)$$

yazılır. Böylece,

$$\begin{aligned} \frac{1}{R_1} &= \frac{1}{r} \left[ 1 + \left( \frac{d}{r} \right)^2 - 2 \left( \frac{d}{r} \right) \cos \theta \right]^{-1/2} \\ &= \frac{1}{r} \left[ 1 + \left( \frac{d}{r} \right) \cos \theta + \frac{1}{2} \left( \frac{d}{r} \right)^2 (3 \cos^2 \theta - 1) + \frac{1}{2} \left( \frac{d}{r} \right)^3 (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) + \dots \right] \end{aligned} \quad (3-3)$$

şeklinde ifade edilir. Eğer çift-kutup alanının etki ettiği P noktasının çift-kutup merkezinden uzaklığı, yüklerin çift-kutup merkezine olan  $d$  uzaklığından çok büyük seçilirse ( $d \ll r$ ) yaklaşık olarak

$$\begin{aligned} \frac{1}{R_1} &= \frac{1}{r} + \frac{d}{r^2} \cos \theta + \frac{1}{2} \frac{d^2}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ \frac{1}{R_2} &= \frac{1}{r} - \frac{d}{r^2} \cos \theta + \frac{1}{2} \frac{d^2}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \end{aligned} \quad (3-4)$$

olur. Buradaki  $1/R_2$  ifadesindeki eksi işareti  $\cos(\pi - \theta) = -\cos\theta$  açılımından kaynaklanmaktadır. Bu yüzden, potansiyel yaklaşık olarak

$$\begin{aligned}\Phi(r, \theta) &= q \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \\ &= 2qd \frac{\cos\theta}{r^2}\end{aligned}\quad (3-5)$$

biçiminde olur. Yukarıdaki çift-kutup potansiyeli ifadesinden de görüldüğü gibi çift-kutup potansiyeli mesafe ile  $1/r^2$  şeklinde azalma gösterirken, tek yükün potansiyeli mesafe ile  $1/r$  şeklinde azalma göstermektedir.

Elektrik çift-kutup momentini

$$\vec{p} = 2qd\vec{e}\quad (3-6)$$

olarak tanımlanan, yönü negatif yükten pozitif yüke doğru olan bir vektördür. Buradaki  $\vec{e}$  ise çift-kutup moment vektörü yönünde yönelen birim vektördür (**Şekil 3.1.**).

Eğer  $\vec{e}_r$  birim vektörü P noktasındaki alan yönünde ise çift-kutup potansiyeli

$$\Phi = \frac{\vec{p} \cdot \vec{e}_r}{r^2}\quad (3-7)$$

olarak ifade edilebilir. Çift-kutup için elektrik alan vektörü

$$\vec{E} = -grad\Phi\quad (3-8)$$

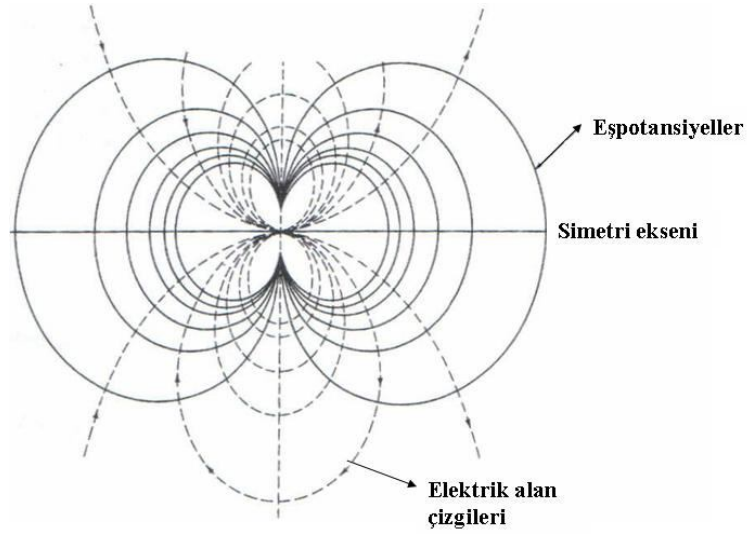
şeklindedir.  $\vec{E}$ 'nin küresel bileşenleri (3-5) denklemi sayesinde kolaylıkla bulunabilir.

$p = 2qd$  alınarak,

$$\left. \begin{aligned} E_r &= -\frac{\partial \Phi}{\partial r} = 2p \frac{\cos \theta}{r^3} \\ E_\theta &= -\frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} = p \frac{\sin \theta}{r^3} \\ E_\varphi &= -\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (3-9)$$

olarak yazılabilir.

Üzerinde potansiyellerin sabit olduğu yüzeylere eş potansiyel yüzeyler denir. Aşağıdaki **Şekil 3.2.** bazı eş potansiyel çizgilerini ve bazı elektrik alan çizgilerini göstermektedir. Her iki eğri takımının da kutup eksenine göre simetrik oldukları görülmektedir.



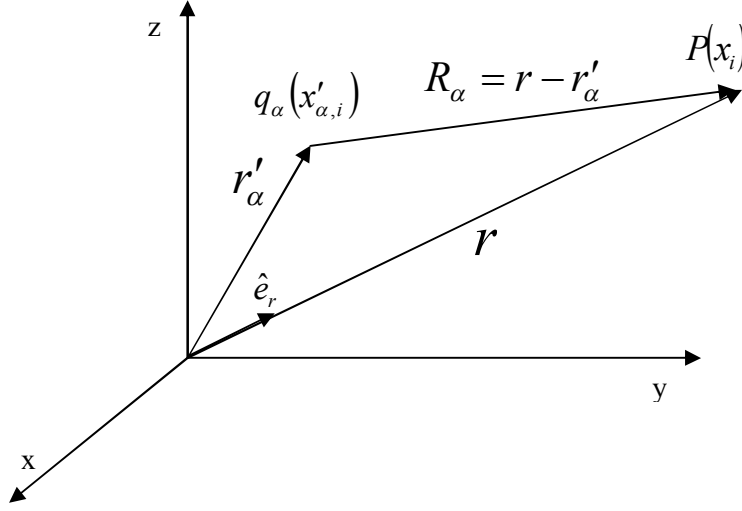
**Şekil 3.2.** Eşpotansiyel ve elektrik alan çizgileri.

Buradaki ifadelerde bahsedilen çift-kutup, sonlu büyüklüktedir. Fakat seçilen bir çift-kutup noktası ( $d$  mesafesi) limit durumunda sıfır olur ve yükün büyüklüğü ise sonsuza yaklaşır. Böyle bir durumda  $p$  çift-kutup momenti aşağıdaki gibidir.

$$p \equiv \lim_{\substack{l \rightarrow 0 \\ q \rightarrow \infty}} 2 q d \quad (3-10)$$

### 3.1.2. Potansiyelin Çok-Kutup Açılımı

Bu kısımda, statik yüklerin keyfi bir noktada toplandığı durumu ele alalım.  $\vec{r}'_\alpha = \vec{r}'_\alpha(x'_{\alpha,i})$  vektörü,  $(x'_{\alpha,1}, x'_{\alpha,2}, x'_{\alpha,3})$  noktasındaki yük yoğunluğunun  $q_\alpha$  konumu olarak ayarlanmış olsun.  $q_\alpha$  yükünden ve orjinden  $P = P(x_i)$  noktasına yönelen vektörler, sırasıyla  $\vec{R}_\alpha = \vec{r} - \vec{r}'_\alpha$  ve  $\vec{r}$  olmaktadır (**Şekil 3.3.**).  $\vec{R}_\alpha$  vektörünün,  $q_\alpha$  yükünün  $x'_{\alpha,i}$  koordinatlarının fonksiyonu için,  $P$  noktası dikkatli bir şekilde seçilmiştir.



**Şekil 3.3.**  $q_\alpha$  yükünün bir P noktasındaki potansiyeli.

$q_\alpha$  tek yükün  $P$  noktasındaki potansiyeli

$$\Phi_\alpha = \frac{q_\alpha}{R_\alpha} \quad (3-11)$$

olur. Burada

$$R_\alpha = |\vec{r} - \vec{r}'_\alpha| = \sqrt{\sum_i (x_i - x'_{\alpha,i})^2} \quad (3-12)$$



dir.  $\vec{r}$  vektörünün konumunu ayarlamak için,  $1/R_\alpha$ 'nın  $\vec{r}'_\alpha = 0$  orjini yakınında açılımı yapılır.  $\vec{r}'_\alpha = (x'_{\alpha,1}, x'_{\alpha,2}, x'_{\alpha,3})$  koordinatı için, bir fonksiyonun üç-boyutlu Maclaurin açılımı

$$f(\vec{r}'_\alpha) = f(0) + \sum_i x'_{\alpha,i} \left[ \frac{\partial f(\vec{r}'_\alpha)}{\partial x'_{\alpha,i}} \right]_{\vec{r}'_\alpha=0} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} x'_{\alpha,i} x'_{\alpha,j} \left[ \frac{\partial^2 f(\vec{r}'_\alpha)}{\partial x'_{\alpha,i} \partial x'_{\alpha,j}} \right]_{\vec{r}'_\alpha=0} + \dots \quad (3-13)$$

olarak yazılır. Bunun için

$$f(r'_\alpha) = \frac{q_\alpha}{R_\alpha(r'_\alpha)} \quad (3-14)$$

olarak alındığı zaman,  $q_\alpha$  yükünden kaynaklanan potansiyel için Taylor açılımı

$$\Phi_\alpha = \frac{q_\alpha}{r} + q_\alpha \sum_i x'_{\alpha,i} \left[ \frac{\partial}{\partial x'_{\alpha,i}} \left( \frac{1}{R_\alpha} \right) \right]_{R_\alpha=r} + \frac{1}{2} q_\alpha \sum_{i,j} x'_{\alpha,i} x'_{\alpha,j} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x'_{\alpha,i} \partial x'_{\alpha,j}} \left( \frac{1}{R_\alpha} \right) \right]_{R_\alpha=r} + \dots \quad (3-15)$$

şeklinde verilir. Denklem (3-12) yardımıyla uzaysal türevler

$$\frac{\partial}{\partial x'_{\alpha,i}} f(R_\alpha) = -\frac{\partial}{\partial x_i} f(R_\alpha) \quad (3-16)$$

olarak değiştirilebilir. Böylece  $r = \sqrt{\sum_i x_i^2}$  için

$$\left[ \frac{\partial}{\partial x'_{\alpha,i}} \left( \frac{1}{R_\alpha} \right) \right]_{R_\alpha=r} = - \left[ \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{1}{R_\alpha} \right) \right]_{R_\alpha=r}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{1}{r} \right) \quad (3-17)$$

biçiminde ifade edilir. Sonuç olarak potansiyel

$$\Phi_\alpha = \frac{q_\alpha}{r} - q_\alpha \sum_i x'_{\alpha,i} \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{1}{r} \right) + \frac{1}{2} q_\alpha \sum_{i,j} x'_{\alpha,i} x'_{\alpha,j} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \left( \frac{1}{r} \right) - \dots \quad (3-18)$$

olarak yazılabilir. Bu durumda, yüklerin toplamından kaynaklanan potansiyel de

$$\Phi = \sum_\alpha \Phi_\alpha = \Phi^{(1)} + \Phi^{(2)} + \Phi^{(4)} + \dots + \Phi^{(2^l)} + \dots \quad (3-19)$$

$$\Phi^{(1)} \equiv \sum_\alpha \frac{q_\alpha}{r} = \frac{q}{r} \quad (3-20a)$$

$$\Phi^{(2)} \equiv -\sum_\alpha q_\alpha \sum_i x'_{\alpha,i} \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{1}{r} \right) \quad (3-20b)$$

$$\Phi^{(4)} \equiv \frac{1}{2} \sum_\alpha q_\alpha \sum_{i,j} x'_{\alpha,i} x'_{\alpha,j} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \left( \frac{1}{r} \right) \quad (3-20c)$$

$$\Phi^{(2^l)} \equiv \frac{(-1)^l}{l!} \sum_\alpha q_\alpha \sum_{i,j,\dots,l} x'_{\alpha,i} x'_{\alpha,j} \dots x'_{\alpha,l} \frac{\partial^l}{\partial x_i \partial x_j \dots \partial x_l} \left( \frac{1}{r} \right) \quad (3-20d)$$

olur. Burada ilk terim  $\Phi^{(1)}$ , eğer tüm  $q \equiv \sum_\alpha q_\alpha$  orjinde toplansaydı oluşurdu. Bu ilk terim *tek-kutup potansiyeli* olarak adlandırılır. *Tek-kutup momenti* toplam  $q$  yükünden oluşur.  $\Phi^{(2)}$  terimi *çift-kutup potansiyeli*,  $\Phi^{(4)}$  terimi *dört-kutup potansiyeli* ve  $\Phi^{(2^l)}$  terimi ise genellikle  $2^l$ . *çok-kutup potansiyeli* olarak adlandırılır.

Aşağıdaki bölümlerde  $\Phi^{(2)}$  ve  $\Phi^{(4)}$  potansiyellerinin detaylı incelenmesi sunulacaktır.

### 3.1.3. Çift-Kutup Potansiyeli

Öncelikle (3-20b) denklemi ile verilen  $\Phi^{(2)}$  terimini ele alalım

$$\begin{aligned}\Phi^{(2)} &= -\sum_{\alpha} q_{\alpha} \sum_i x'_{\alpha,i} \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{1}{r} \right) \\ &= -\sum_{\alpha} q_{\alpha} \vec{r}'_{\alpha} \cdot \text{grad} \left( \frac{1}{r} \right)\end{aligned}\quad (3-21)$$

şeklinde düzenlenir. Fakat  $q_{\alpha} \vec{r}'_{\alpha}$  üzerinden toplam denklem (3-6) ile benzerdir. Böylece sistemin *çift-kutup momenti*

$$\vec{p} = -\sum_{\alpha} q_{\alpha} \vec{r}'_{\alpha} \quad (3-22)$$

olur. Bu yüzden

$$\begin{aligned}\Phi^{(2)} &= -\vec{p} \cdot \text{grad} \left( \frac{1}{r} \right) \\ &= -\vec{p} \cdot \left( -\frac{\vec{r}}{r^3} \right) \\ &= \frac{\vec{p} \cdot \vec{e}_r}{r^2}\end{aligned}\quad (3-23)$$

yazılabilir. Elektrik çift-kutup alan vektörü  $\vec{E}^{(2)}$ ,  $\Phi^{(2)}$  ifadesinin gradienti alınarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$\begin{aligned}\vec{E}^{(2)} &= -\text{grad} \Phi^{(2)} \\ &= -\text{grad} \left( \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{r^3} \right)\end{aligned}\quad (3-24)$$

şeklinde ifade edilir. İki skaler fonksiyonunun çarpımının gradient açılımı ( $\vec{p} \cdot \vec{r}$  ve  $1/r^3$  fonksiyonları) kullanılarak

$$\vec{E}^{(2)} = -\frac{1}{r^3} \text{grad}(\vec{p} \cdot \vec{r}) - (\vec{p} \cdot \vec{r}) \text{grad}\left(\frac{1}{r^3}\right) \quad (3-25)$$

bulunur. Şimdi de

$$\text{grad}(\vec{p} \cdot \vec{r}) = \sum_i p_i \vec{e}_i = \vec{p} \quad (3-26)$$

ve

$$\text{grad}\left(\frac{1}{r^3}\right) = -\frac{3\vec{r}}{r^5} \quad (3-27)$$

kullanılarak

$$\begin{aligned} \vec{E}^{(2)} &= -\frac{\vec{p}}{r^3} + (\vec{p} \cdot \vec{r}) \frac{3\vec{r}}{r^5} \\ &= \frac{1}{r^5} [3(\vec{p} \cdot \vec{r})\vec{r} - \vec{p} r^2] \end{aligned} \quad (3-28)$$

olarak elde edilir. Daha önce gördüğümüz gibi çift-kutup potansiyeli  $1/r^2$  ile orantılıydı. Çift-kutbun oluşturduğu elektrik alanın  $1/r^3$  ile orantılı olarak değiştiği görülmektedir.

### 3.1.4. Dört-Kutup Potansiyeli ve Dört-Kutup Momenti

Statik yüklerin katkısından oluşan potansiyelin üçüncü terimi

$$\Phi^{(4)} \equiv \frac{1}{2} \sum_{\alpha} q_{\alpha} \sum_{i,j} x'_{\alpha,i} x'_{\alpha,j} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \left(\frac{1}{r}\right) \quad (3-29)$$

olarak verilmişti. Bu açılım dört-kutup potansiyellerinin hesaplanmasında direk kullanılmasının yanı sıra, özellikle katı-cisim dinamiğindeki tensörlerin taşınması çalışmalarında oldukça kullanışlıdır. Tensörlerle ilgili detaylı bilgi **EK-B**'de verilmiştir. Bahsedilen bu durumu daha iyi anlamak için aşağıdaki işlemleri yapalım.

Laplace denkleminin  $r = 0$  noktası hariç,  $1/r$  için çözümü

$$\sum_i \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \left( \frac{1}{r} \right) = 0, \quad r > 0 \quad (3-30a)$$

olur. Bu ifade yeniden

$$\sum_{i,j} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \left( \frac{1}{r} \right) \delta_{ij} = 0, \quad r > 0 \quad (3-30b)$$

olarak yazılabilir. Bu ifade sifıra eşit olduğu için eklenebilecek bir sabit  $\Phi^{(4)}$  değerini değiştirmeyecektir. Eğer bu sabit  $-\frac{1}{6} \sum_{\alpha} q_{\alpha} r_{\alpha}'^2$  olarak seçilirse ( $r_{\alpha}'^2 = |\vec{r}_{\alpha}'|^2$ )

$$\Phi^{(4)} \equiv \frac{1}{6} \sum_{\alpha} q_{\alpha} \sum_{i,j} (3x'_{\alpha,i} x'_{\alpha,j} - r_{\alpha}'^2 \delta_{ij}) \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \left( \frac{1}{r} \right) \quad (3-31a)$$

biçiminde olur. Bu eşitlik

$$\Phi^{(4)} \equiv \frac{1}{6} \sum_{i,j} Q_{ij} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \left( \frac{1}{r} \right) = \frac{1}{6} \sum_{i,j} Q_{ij} \left( \frac{3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}}{r^5} \right) \quad (3-31b)$$

şeklinde yazılabilir. Buradaki

$$Q_{ij} = \sum_{\alpha} q_{\alpha} (3x'_{\alpha,i} x'_{\alpha,j} - r_{\alpha}'^2 \delta_{ij}) \quad (3-32)$$

ifadesi  $3 \times 3$  lük bir tensördür ve *dört-kutup tensörü* olarak adlandırılır. Bu tensör

$$\{\mathbf{Q}\} = \begin{Bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{13} \\ Q_{21} & Q_{22} & Q_{23} \\ Q_{31} & Q_{32} & Q_{33} \end{Bmatrix} \quad (3-33)$$

şeklindedir. Bu tensör simetriktir yani  $Q_{ij} = Q_{ji}$  dir. Böylece  $\{\mathbf{Q}\}$  en fazla altı eleman içerebilir. Gerçekten de  $Q_{ij}$  'de bağımsız eleman sayısını beşe düşüren bir ek özellik vardır. Bunu göstermek için

$$Q_{kk} = \sum_{\alpha} q_{\alpha} (3x_{\alpha,k}'^2 - r_{\alpha}'^2 \delta_{ij}) \quad (3-34)$$

yazılabilir. k üzerinden toplam alınırsa

$$\sum_k Q_{kk} = \sum_{\alpha} q_{\alpha} \left[ 3 \left( \sum_k x_{\alpha,k}'^2 \right) - r_{\alpha}'^2 \left( \sum_k \delta_{k,k} \right) \right] \quad (3-35)$$

olur. Fakat

$$\sum_k x_{\alpha,k}'^2 = |\vec{r}_{\alpha}'|^2 = r_{\alpha}'^2 \quad \text{ve} \quad \sum_k \delta_{k,k} = 3 \quad (3-36)$$

olmaktadır. Bunun için denklem (3-35)

$$\sum_k Q_{kk} = 0 \quad (3-37)$$

şeklinde indirgenir. Bu yüzden  $\{\mathbf{Q}\}$  'nun köşegen elemanlarının toplamı ( $\{\mathbf{Q}\}$  'nun izi olarak adlandırılır) sıfır olur ve  $Q_{ij}$  'nin en çok beş elemanı bağımsız olur.

Eğer *dört-kutup tensörü* esas eksene göre seçilirse, köşegen dışındaki tüm elemanlar sıfır olur. Pek çok durumda yük dağılımı simetri eksenine göre belirlenir.

Eğer  $x'_3$ -ekseni simetri eksenini olarak seçilirse,  $Q_{11} = Q_{22}$  olur. Bu yüzden  $\{\mathbf{Q}\}$ 'nin sadece bir tane bağımsız elemanı vardır:

$$Q_{33} = -(Q_{11} + Q_{22}) = -2Q_{11} = -2Q_{22} \quad (3-38)$$

olur. Buradaki  $Q_{33}$ , simetrik yük dağılımının *dört-kutup momenti* olarak adlandırılır.

$\{\mathbf{Q}\}$ 'nin bağımsız elemanı birkaç durum halinde özetleyebiliriz:

$Q_{ij}$  : 9 elemanlı olmak üzere:

- ↓  $\{\mathbf{Q}\}$  en fazla 6 bağımsız eleman için simetriktir.
- ↓  $\{\mathbf{Q}\}$ 'nin izi en fazla 5 bağımsız eleman için sıfır olur.
- ↓  $\{\mathbf{Q}\}$  en fazla 2 bağımsız eleman için temel eksen olur.
- ↓ 1 bağımsız eleman için, simetrik yük dağılımı =  $Q$  olmaktadır.

Denklem (3-32) ile verilen *dört-kutup tensörü*, yukarıda verdiğimiz bu özellikleri sağlar. Bu sebepten dolayı *dört-kutup potansiyel* hesaplamalarında (3-32) ile verilen tensörün kullanılması, genellikle denklem (3-29)'un kullanılmasından daha uygundur.

Eğer yük dağılımının simetri eksenini olarak  $x'_3$ -ekseni seçilirse,

$$Q = \int_V \rho(\vec{r}') (3x_3'^2 - r'^2) d x_1' d x_2' d x_3' \quad (3-39)$$

şeklinde verilir. Burada  $\rho(\vec{r}')$ ,  $\vec{r}'$  vektörü tarafından belirlenen noktadaki yük yoğunluğudur ve buradaki integral yük yoğunluğu dağılımının  $V$  hacmi üzerinden alınmaktadır. Burada yük dağılımı tamamen pozitifdir (atom çekirdeği için) ve eğer yük dağılımı  $x'_3$ -ekseni boyunca olursa,  $Q > 0$  olmaktadır. Fakat, pozitif yük dağılımı az olduğunda,  $Q < 0$  olur.

**Örnek:** Çift-kutup momentlerinin daha iyi anlaşılması için Şekil 3.4.'te verilen yük dağılımını göz önüne alalım. Şekilde çift-kutup momentlerinin büyüklükleri  $p = 2q\delta$  olan iki özdeş yük vardır. Yükler sırasıyla,

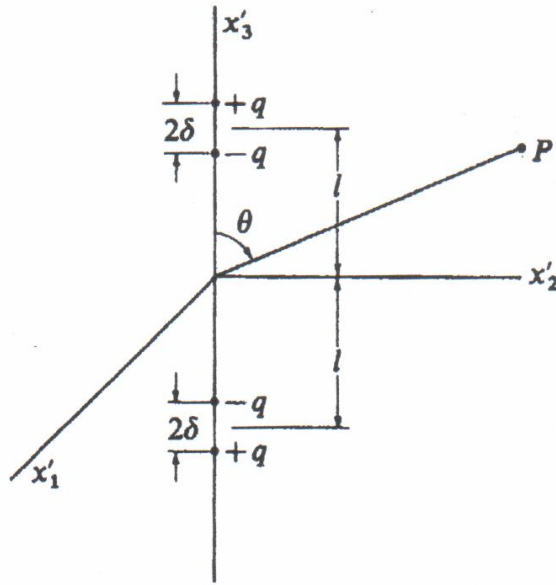
$$+q, \quad x'_3 = l + \delta$$

$$-q, \quad l - \delta$$

$$-q, \quad -l + \delta$$

$$+q, \quad -l - \delta$$

gösterilen konumlarda olsunlar.



Şekil 3.4. Çift-kutup momentlerinin yük dağılımı.

Dikkat edilirse hem *tek-kutup*, hem de *çift-kutup momentin* benzer şekilde sıfır oldukları görülmektedir. Bu yüzden dört-kutup terimi potansiyele en düşük-seviyede katkıda bulunur. Çünkü  $x'_3$ -ekseni boyunca yük dağılımı simetriktir. Bu yüzden sadece dört-kutup tensör elemanı olan  $Q_{33}$  ele alınırsa



$$\begin{aligned}
Q &= Q_{33} = 2 \sum_{\alpha} q_{\alpha} x'_{\alpha,3}{}^2 \\
&= 2 \left( q(l+\delta)^2 - q(l-\delta)^2 - q(-l+\delta)^2 + q(-l-\delta)^2 \right) \\
&= 16ql\delta = 8pl
\end{aligned} \tag{1}$$

olmaktadır. Üstelik

$$Q_{11} = Q_{22} = -\frac{1}{2}Q_{33} = -4pl \tag{2}$$

dir. Eğer denklem (3-31a) kullanılırsa

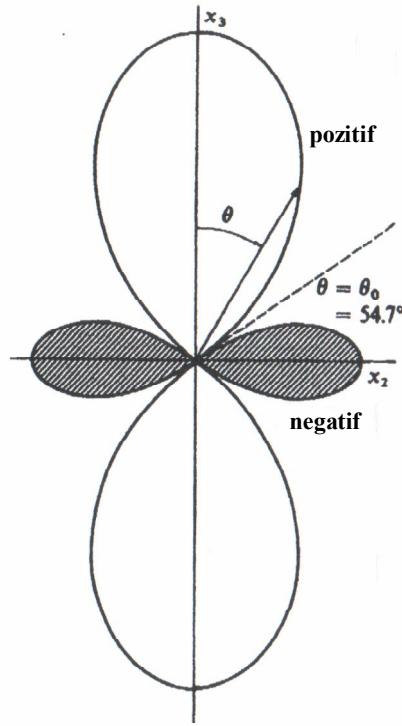
$$\begin{aligned}
\Phi^{(4)} &= \frac{1}{6} \sum_{i,j} Q_{ij} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \left( \frac{1}{r} \right) \\
&= \frac{1}{6} \sum_k Q_{kk} \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} \left( \frac{1}{r} \right) \\
&= 2pl \frac{1}{r^5} (-x_1^2 - x_2^2 + 2x_3^2) \\
&= 2pl \frac{(3x_3^2 - r^2)}{r^5}
\end{aligned} \tag{3}$$

biçiminde elde edilir.  $x_3 = r \cos \theta$  için, denklem (3) yeniden

$$\Phi^{(4)} = pl \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{r^5} \tag{4}$$

olarak ifade edilebilir. Bu potansiyel **Şekil 3.5.**'te  $\theta$  açısının bir fonksiyonu olarak gösterilmektedir. Şekle dikkat edilirse potansiyelin pozitif ve negatif bölgeleri vardır. İki negatif yükün,  $x_2$ -eksenine iki pozitif yükten daha yakın olduğu görülmektedir.

Bunun için,  $\theta = 90^\circ$  yakınlarında negatif yüklerin potansiyele etkisi daha büyüktür ve bu bölgede potansiyel negatif olur. Potansiyel  $\theta = \cos^{-1}(1/\sqrt{3}) \cong 54.7^\circ$  değerinde sıfır olur.

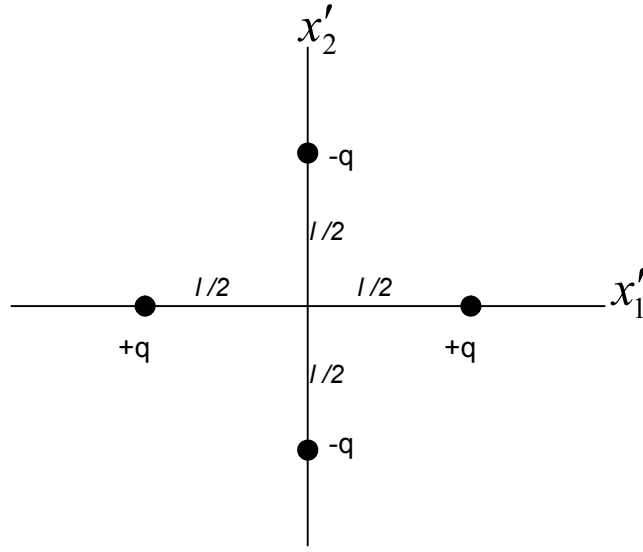


Şekil 3.5.  $\theta \cong 54.7^\circ$  için dört-kutup potansiyelinin pozitif ve negatif bölgeleri.

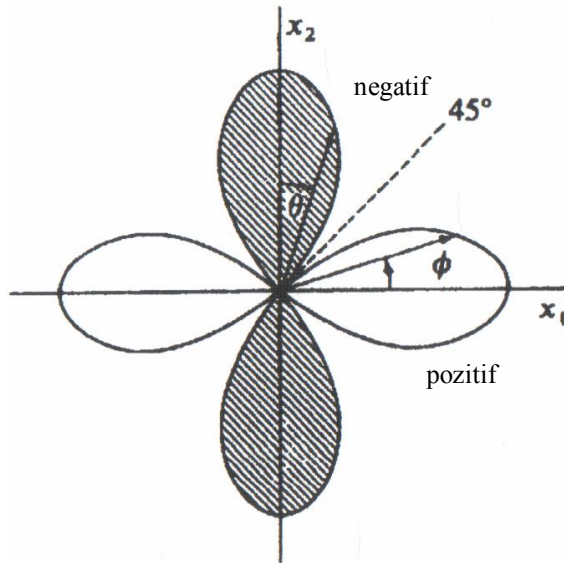
Eğer yük dağılımı Şekil 3.6.'daki gibi karesel ise potansiyel  $\varphi$  azimut açısından bağımsız olamaz. Bu durumda *dört-kutup potansiyeli*

$$\Phi^{(4)} = \frac{3}{4} q l^2 \frac{\sin^2 \theta \cos 2\varphi}{r^3} \quad (5)$$

olur. Burada pozitif  $x_1$ -eksenine boyunca  $\varphi = 0$  dır.  $x_2 - x_3$  düzlemindeki potansiyel ( $\theta = \pi/2$ ) Şekil 3.7.'de gösterilmiştir ve yine buradaki potansiyelin de pozitif ve negatif kısımlara sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3.6. Dört-kutup karesel yük dağılımı.

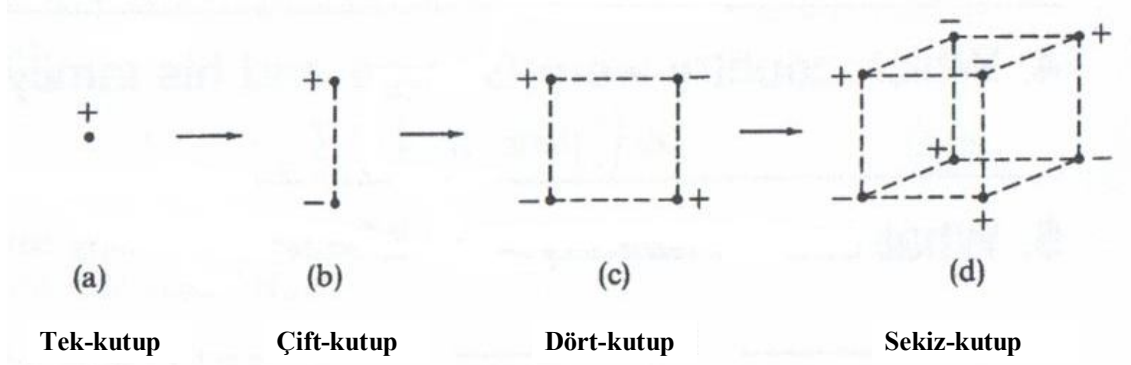


Şekil 3.7.  $\theta = \pi/2$  için dört-kutup potansiyelinin pozitif ve negatif bölgeleri.

### 3.1.5. Elektrik Çok-Kutuplar

Keyfi bir yük dağılımının potansiyeli, daima bir çok-kutup açılımı cinsinden ifade edilebilir. Genellikle, daha yüksek-seviyedeki terimler  $1/r$  ifadesindeki gibi mesafenin azalmasıyla artış gösterse bile, bir açılımın tüm terimleri bulunur ve analitik olarak ifade edilir. Bu yüzden,  $r$ 'nin boyutları yük dağılımının boyutları ile karşılaştırıldığında,  $r$  değerleri için açılım daha hızlı yakınsar. Dahası, verilen yük

dağılımının geometrisi yüzünden, bazı çok-kutup terimleri sıfır olabilir. Eğer eşit miktarda pozitif ve negatif yükler varsa tek-kutup terimi sıfır olur. Eğer eşit büyüklükte fakat zıt yönlerde yönelmiş çift-kutuplar varsa, çift-kutup terimleri de sıfır olur (**Şekil 3.4.** ve **Şekil 3.6.** ). Böyle bir durumda, en düşük-seviyedeki terim sıfırdan farklı olursa *ideal çok-kutup* olarak adlandırılır. Böylece, **Şekil 3.1.** *ideal çift-kutup*, **Şekil 3.6.** ise *ideal dört-kutup* göstermektedir. Fakat bu durumdaki çift-kutuplar veya dört-kutuplar sadece açılımındaki temel durumları temsil etmektedir ve genelde ise daha yüksek seviyelerdeki terimler sistemi temsil eder. *İdeal çift-kutup*, bir  $l$  mesafesi ile birbirlerinden ayrılan  $+q$  ve  $-q$  yüklerin oluşturduğu sistemdir. *İdeal dört-kutup* ise, aralarında  $l$  kadar mesafe olan biri  $\bar{p}$  diğeri de  $-\bar{p}$  çift-kutup momentine sahip iki çift-kuptan oluşan sistemdir. Bahsettiğimiz bu çok-kutup sistemleri aşağıdaki **Şekil 3.8.**'de gösterilmiştir.



**Şekil 3.8.** Elektrik tek-, çift-, dört- ve sekiz-kutup.

Çok-kutup momentler, genellikle hesaplanmaları için seçilen orjine bağlıdır. Örneğin, tek yükün potansiyeli  $q/R$  dir. Buradaki  $R$ , yük ile etki alanı noktası arasındaki mesafedir. Eğer çok-kutup açılımındaki yükler orjinde toplanırsa, açılım içindeki hiçbir terim sıfır olmayacaktır (bu durum **Şekil 3.3.** ve denklem (3-18)'de gösterilmiştir). Eğer yük dağılımı sıfır net yüke sahipse, çift-kutup moment orjin noktasından bağımsız olacaktır. Genel olarak, dört-kutup ve daha yüksek-seviyedeki momentler, seçilen eksenin yönelimine bağlıdır.

### 3.1.6. Manyetik Çok-Kutuplar

Bu kısımda, sabit akımlardan kaynaklı manyetik etkilerin çok-kutup açılımları üzerinde durulacaktır. Vektörel potansiyel

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{c} \int_v \frac{\vec{J}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dv' = \frac{1}{c} \int_v \frac{\vec{J}(\vec{r}')}{R} dv' \quad (3-40)$$

dir. Elektrostatik durumda  $1/R = 1/|\vec{r} - \vec{r}'|$  alınabilir. Sadece tek-kutup ve çift-kutup terimleri ele alınırsa, denklem (3-20) ve (3-21) yardımıyla

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{c r} \int_v \vec{J}(\vec{r}') dv' - \frac{1}{c} \int_v \vec{J}(\vec{r}') \left[ \vec{r}' \cdot \text{grad} \left( \frac{1}{r} \right) \right] dv' \quad (3-41)$$

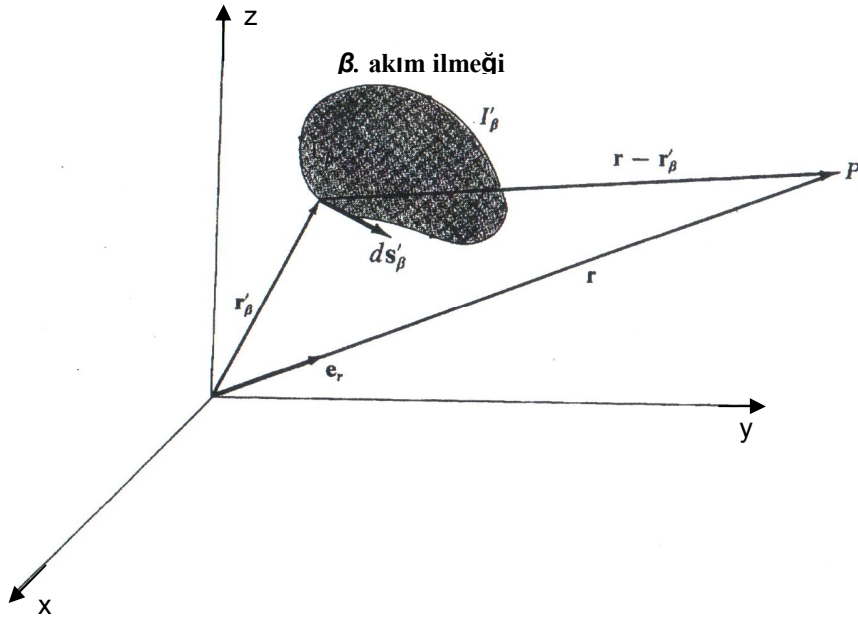
olur. Öncelikle tek-kutup terimini inceleyelim. Bu terim

$$\vec{A}^{(1)} = \frac{1}{c r} \int_v \vec{J}(\vec{r}') dv' \quad (3-42)$$

şeklinindedir. Sistemin akım yoğunluğu kapalı akım ilmeğinde artış göstermektedir. Bunun için,  $\vec{J}$ 'nin hacim integrali, ilmeklerin etrafında tüm uzay üzerinden integre edilmiştir (Şekil 3.9.). Bu integral

$$\int_v \vec{J}(\vec{r}') dv' = \sum_{\beta} \oint_{\Gamma_{\beta}} I'_{\beta} d\vec{s}'_{\beta} \quad (3-43)$$

olarak verilir.



Şekil 3.9. Manyetik çok-kutup akım yoğunluğunun oluşturduğu potansiyel.

Verilen tüm ilmeklerde  $I'_\beta$  sabit olduğundan, yukarıda verilen eşitliğin sağ tarafı

$$\sum_{\beta} I'_\beta \oint_{\Gamma_\beta} d\vec{s}'_\beta$$

olur. İntegrant tam diferansiyel olduğundan

$$\vec{A}^{(1)} \equiv 0 \quad (3-44)$$

olmaktadır. Bu yüzden, manyetik çok-kutup açılımında hiç tek-kutup teriminin olmadığı anlaşılır. Bu sonuç,  $\text{div } \vec{B} = 0$  ile verilen ifadeyle uyumluluk gösterir.

Denklem (3-41)'deki benzer durumda

$$\vec{A}^{(2)} = -\frac{1}{c} \sum_{\beta} I'_\beta \oint_{\Gamma_\beta} \vec{r}'_\beta \cdot \text{grad} \left( \frac{1}{r} \right) d\vec{s}'_\beta \quad (3-45)$$

biçiminde dönüştürülebilir. Bu ifade yardımıyla

$$\begin{aligned}
\oint_{\Gamma_\beta} \vec{r}'_\beta \cdot \text{grad}\left(\frac{1}{r}\right) d\vec{s}'_\beta &= \frac{1}{2} d' \left( \vec{r}'_\beta \left[ \vec{r}'_\beta \cdot \text{grad}\left(\frac{1}{r}\right) \right] \right) \\
&+ \frac{1}{2} \left( d\vec{s}'_\beta \left[ \vec{r}'_\beta \cdot \text{grad}\left(\frac{1}{r}\right) \right] - \vec{r}'_\beta \left[ d\vec{s}'_\beta \cdot \text{grad}\left(\frac{1}{r}\right) \right] \right) \\
&= \frac{1}{2} d' \left( \vec{r}'_\beta \left[ \vec{r}'_\beta \cdot \text{grad}\left(\frac{1}{r}\right) \right] \right) - \frac{1}{2} \text{grad}\left(\frac{1}{r}\right) x(\vec{r}'_\beta x d\vec{s}'_\beta)
\end{aligned} \tag{3-46}$$

bulunur ve bu ifade denklem (3-45)'te yerine yazılırsa, integralin ilk terimi sıfır olur. Çünkü bu ilk terim tam diferansiyeldir. Böylece, kalan kısımlarla birlikte

$$\vec{A}^{(2)} = \frac{1}{2} \text{grad}\left(\frac{1}{r}\right) x \left( \frac{1}{c} \sum_\beta I'_\beta \oint_{\Gamma_\beta} \vec{r}'_\beta x d\vec{s}'_\beta \right) \tag{3-47}$$

olur. Buradaki  $\text{grad}(1/r)$  terimi integralden çıkarılmıştır çünkü, integral kapalı akım ilmeğinin koordinatları üzerinden alınmaktadır ve bu yüzden alanın koordinatlarından bağımsızdır.

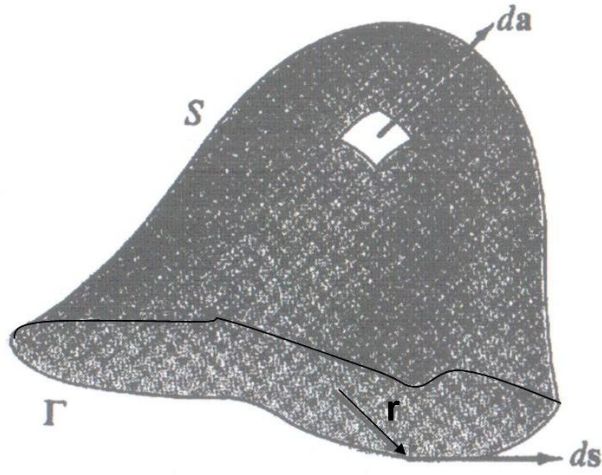
Eğer S yüzeyi kapalı ilmek tarafından sınırlandırılırsa, **Şekil 3.10.**'daki  $\Gamma$  için,

$$\oint_{\Gamma} \vec{r} x d\vec{s} = 2 \oint_S d\vec{a} \tag{3-48}$$

yazılır. Bu yüzden, denklem (3-47)

$$\vec{A}^{(2)} = \text{grad}\left(\frac{1}{r}\right) x \left( \frac{1}{c} \sum_\beta I'_\beta \oint_{S_\beta} d\vec{a}'_\beta \right) \tag{3-49}$$

şeklinde verilir. Buradaki  $S_\beta$ ,  $\beta$ . akım ilmeği tarafından sınırlandırılmış yüzeydir.



Şekil 3.10. Manyetik çok-kutbun kapalı S yüzeyinde oluşturduğu akım ilmeği.

$\vec{S}$  yüzeyi ile çevrilmiş bir düzlem ilmeğindeki bir  $I'$  akımının oluşturduğu manyetik moment

$$\vec{m} = \frac{I'}{c} \vec{S} \quad (3-50)$$

şeklindedir. Bu tanımın daha genel biçimi

$$\vec{m} = \frac{I'}{c} \int_S d\vec{a} \quad (3-50a)$$

olur. Bu ifadedeki  $\vec{S}$ , Şekil 3.10.'daki gibi bir yüzey,  $I'$  ilmekten geçen akım ve  $\Gamma$  ise  $\vec{S}$  yüzeyinin sınırıdır. Denklem (3-49)'daki parantez,  $\vec{m}_\beta$  çift-kutup momentlerinin tüm elemanlarının toplamıdır. Bu yüzden

$$\begin{aligned} \vec{A}^{(2)} &= grad\left(\frac{1}{r}\right) \times \sum_{\beta} \vec{m}_{\beta} \\ &= grad\left(\frac{1}{r}\right) \times \vec{m}_{toplama} \end{aligned} \quad (3-51)$$



şeklinde olur. Bu ifadedeki  $\vec{m}_{toplama}$  akımların oluşturduğu tüm sistemin manyetik çift-kutup momentidir. İfade içindeki  $grad(1/r)$  açılımı yapılırsa

$$\vec{A}^{(2)} = \frac{\vec{m}_{toplama} \times \vec{e}_r}{r^2} \quad (3-51a)$$

olur. Vektörel potansiyelin manyetik çift-kutup kısmı için yazılan bu ifade, denklem (3-23) ile verilen elektrostatik durumdakine benzerdir.

$\vec{A}^{(1)} = 0$  olduğu için manyetik alana en düşük-seviyedeki katkı, vektörel potansiyeldeki çift-kutup teriminin

$$\vec{B}^{(2)} = rot \vec{A}^{(2)} \quad (3-52)$$

şeklinde rotasyonelinin alınmasıyla bulunur. Eğer  $\vec{m}_{toplama}$  yerine  $\vec{m}$  cinsinden değer kullanılırsa

$$\vec{B}^{(2)} = rot \left( \frac{\vec{m} \times \vec{r}}{r^3} \right) \quad (3-53)$$

şeklinde yazılır.

$$rot(\vec{a} \times \vec{b}) = (\vec{b} \cdot grad) \vec{a} - (\vec{a} \cdot grad) \vec{b} + \vec{a} div \vec{b} - \vec{b} div \vec{a}$$

olarak verilen vektör özelliği kullanılırsa

$$\vec{B}^{(2)} = \left( \frac{\vec{r}}{r^3} \cdot grad \right) \vec{m} - (\vec{m} \cdot grad) \frac{\vec{r}}{r^3} + \vec{m} div \left( \frac{\vec{r}}{r^3} \right) - \frac{\vec{r}}{r^3} div \vec{m} \quad (3-54)$$

ile verilir. Buradaki tüm diferansiyel işlemciler, manyetik alan noktası ile uyumludur. Fakat, ilk ve son terimdeki işlemciler manyetik momente etki etmediklerinden sıfır olurlar. Üstelik,  $div(\vec{r}/r^3) = -\nabla^2(1/r) = 0$  (orjin haricinde) olduğu için

$$\begin{aligned}
\vec{B}^{(2)} &= -(\vec{m} \cdot \text{grad}) \frac{\vec{r}}{r^3} \\
&= -\frac{1}{r^3} (\vec{m} \cdot \text{grad}) \vec{r} - \vec{r} (\vec{m} \cdot \text{grad}) \frac{1}{r^3}
\end{aligned} \tag{3-55}$$

olur. İlk terim dik koordinatlarda

$$\begin{aligned}
(\vec{m} \cdot \text{grad}) \vec{r} &= \left( \sum_i m_i \frac{\partial x_1}{\partial x_i}, \sum_i m_i \frac{\partial x_2}{\partial x_i}, \sum_i m_i \frac{\partial x_3}{\partial x_i} \right) \\
&= (m_1, m_2, m_3) \\
&= \vec{m}
\end{aligned} \tag{3-56a}$$

yazılır. İkinci terim ise

$$\begin{aligned}
(\vec{m} \cdot \text{grad}) \frac{1}{r^3} &= \vec{m} \cdot \text{grad} \left( \frac{1}{r^3} \right) \\
&= -\frac{3 \vec{m} \cdot \vec{r}}{r^5}
\end{aligned} \tag{3-56b}$$

biçiminde olur. Böylece

$$\begin{aligned}
\vec{B}^{(2)} &= -\frac{\vec{m}}{r^3} + (\vec{m} \cdot \vec{r}) \frac{3 \vec{r}}{r^5} \\
&= \frac{1}{r^5} [3(\vec{m} \cdot \vec{r}) \vec{r} - \vec{m} r^2]
\end{aligned} \tag{3-57}$$

olur. Görüldüğü gibi, manyetik çift-kutup alanı, denklem (3-28) ile verilen elektrik çift-kutup alanı ile aynıdır.

### 3.2. Kuantum Mekaniksel Olarak Elektrik ve Manyetik Çok-Kutup Momentler

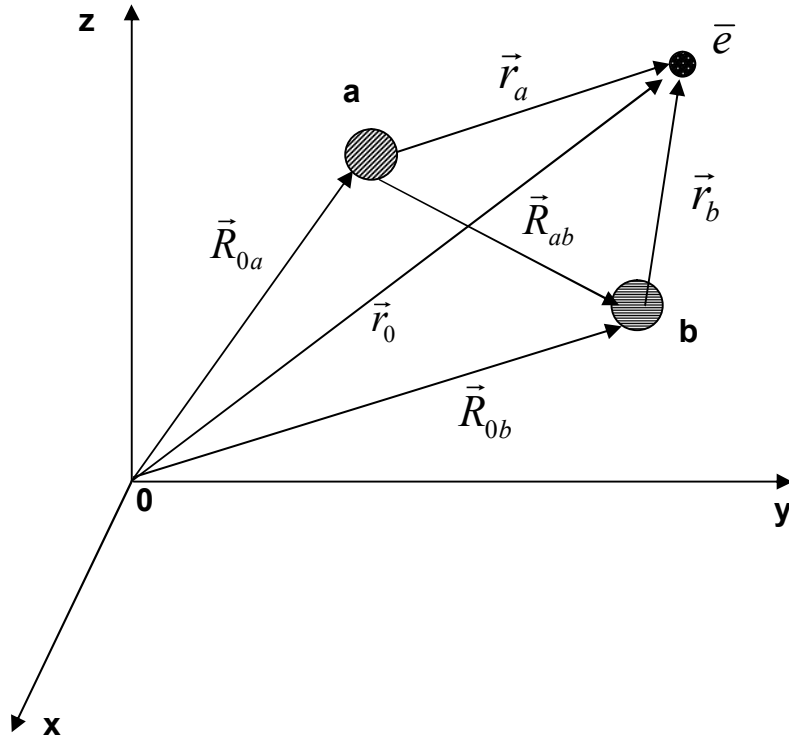
Klasik mekanikteki her gözlenebilir, kuantum mekaniğinde bir işlemci ile temsil edilir ve bu işlemciler matris mekaniği kullanılarak birer matris şeklinde yazılabilir. Bir gözlenebilirin ( $M$ ) beklenen veya ortalama değeri,  $\Psi$  normalize dalga fonksiyonu olmak üzere;

$$\begin{aligned}\langle M \rangle &= \int \Psi^* \hat{M} \Psi dV \\ &= \langle \Psi | \hat{M} | \Psi \rangle\end{aligned}\quad (3-58)$$

olarak ifade edilir. Burada  $\hat{M}$ , bu gözlenebilire karşılık gelen işlemcidir. Bu kısımda, sırasıyla elektrik ve manyetik çok-kutup moment işlemcileri kullanılarak, moleküllerin  $2^v$ -kutuplu elektrik ve manyetik çok-kutup momentlerinin beklenen değerlerinin analitik olarak hesaplanması sunulacaktır.

Moleküler orbitallerin açılımında da atomik yörüngelerin doğrusal birleşimde olduğu gibi, moleküllerin dalga fonksiyonları arasındaki elektrik ve manyetik çok-kutup moment işlemcilerinin matris elemanları, aynı işlemcilerden oluşan çok merkezli çok-kutup moment integraller ile ifade edilir. Bu integraller, Hartree-Fock-Roothaan yaklaşımı kullanıldığı zaman moleküllerin elektrik ve manyetik özellikleri belirlenir.

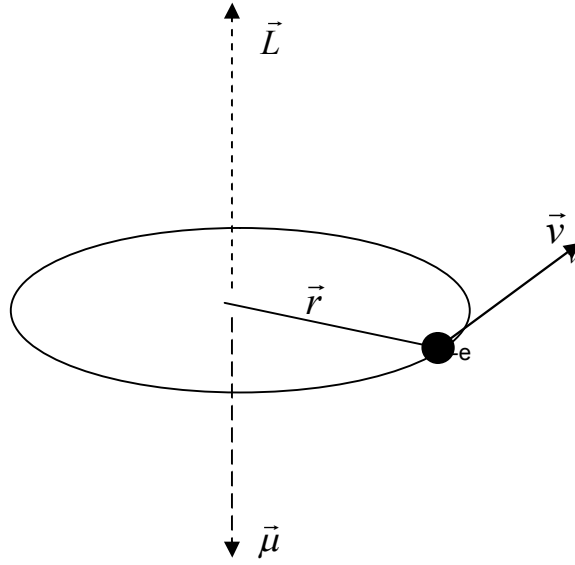
Elektrik ve manyetik çok-kutup moment integrallerini ifade etmeden önce, kullanılacak olan  $\mathbf{a}$  ve  $\mathbf{b}$  çekirdeklerinden oluşan bir molekülün kartezyen koordinat sistemindeki temsili gösterimi aşağıdaki **Şekil 3.11.**'de gösterilmiştir. Yukarıda verilen  $\int \Psi^* \hat{M} \Psi dV$  ifadesindeki  $dV$  hacim elemanı olup,  $dV = r_0^2 \sin \theta_0 dr_0 d\theta_0 d\phi_0$  şeklindedir.



Şekil 3.11.  $a$  ve  $b$  çekirdeklerinden oluşan bir molekülün kartezyen koordinat sistemindeki temsili gösterimi.

### 3.2.1. Elektronun Yörünge Çift-Kutup Momenti

3.2.1-3.2.5'te verilen bilgiler için [55-61] kaynakları kullanılmıştır. Her açısal momentuma bir çift-kutup momenti eşlik edeceğine göre atomlarda yörünge çift-kutup momenti, spin çift-kutup momenti, toplam çift-kutup momenti ve çekirdek çift-kutup momentlerinden söz etmek mümkündür. Bohr yörüngesinde dolanan elektron bir  $I$  akımı oluşturur.  $r$  yarıçaplı bir yörüngede dolanan elektronun yörünge açısal momentumu, hızı ve yörünge manyetik çift-kutup momenti vektörlerinin yönleri Şekil 3.12.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Elektronun yörüngesel hareketi sonucu oluşan manyetik moment ve açısal momentum gösterimi momentumu.

Yörünge açısal momentumu, klasik mekaniğe göre

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (3-59)$$

olarak ifade edilir.  $\vec{L}$ 'nin büyüklüğü

$$L = m_e v r \quad (3-60)$$

olur. Kuantum mekaniksel olarak açısal momentumun büyüklüğü

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (3-61)$$

olarak verilir. Buradaki yörüngesel manyetik kuantum sayısı  $l=0,1,2, \dots, n-1$  değerlerini alır. Açısal momentumun z-bileşeninin büyüklüğü ise

$$L_z = m_l \hbar \quad (3-62)$$

olur. Buradaki yörünge manyetik kuantum sayısı  $m_l = -l, -l+1, \dots, l$  değerlerini alır.

Yörünge manyetik çift-kutup momenti

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} \quad (3-63)$$

olarak ta verilebilir. Büyüklüğü ise

$$\mu_l = -\frac{e\hbar}{2m_e} \sqrt{l(l+1)} \quad (3-64)$$

biçimindedir. Burada

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 0.927 \times 10^{-23} \text{ J / T} \quad (3-65)$$

olup, Bohr manyetonu adını alır. Sonuç olarak, atom yörüngesindeki elektronun yörünge manyetik çift-kutup momenti Bohr manyetonu cinsinden

$$\mu_l = -\mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (3-66)$$

şekline dönüşür. Yörünge çift-kutup momentinin aynı zamanda vektörel ifadesi

$$\vec{\mu}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \quad (3-67)$$

şeklinde ifade edilebilir.

### 3.2.2. Elektronun Spin Çift-Kutup Momenti

Elektronlar, atomik yörüngesel hareketlerinin yanı sıra, kendi iç yapısından kaynaklanan bir spin hareketine de sahiptir. Böyle bir spin çift-kutup momentinin olduğu deneysel olarak gözlenmiştir. Elektronların spin çift-kutup momenti kendi

içindeki yük dağılımından kaynaklanır. Ancak elektronların iç yapısında yük dağılımının şekli bilinmediği için spin çift-kutup momentini hesaplamak pek kolay olmaz. Ancak yörünge çift-kutup momentine benzetilerek aşağıdaki ifadeler yazılabilir. Elektronların spin kuantum sayısı  $s=1/2$  olduğu deneysel olarak ta tespit edilmiştir. Spin açısal momentumu

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar \quad (3-68)$$

olur. Spin açısal momentumunun z-bileşeni

$$S_z = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2}\hbar \quad (3-69)$$

dir. Spin çift-kutup momentini ise

$$\vec{\mu}_s = -\frac{g_s \mu_B}{\hbar} \vec{S} = -\gamma \vec{S} \quad (3-70)$$

ifadesi ile verilir. Buradaki  $\gamma$ , oran katsayısına spin jromanyetik oranı denir.

### 3.2.3. Elektronun Toplam Çift-Kutup Momenti

Atoma bağlı bir elektronun hem yörünge hem de spin çift-kutup momentini olacağına göre bu iki küçük mıknatıs etkileşecek ve bir bileşke çift-kutup mıknatısı yani bir toplam çift-kutup momentini oluşturacaktır. Bu durumdaki açısal momentum,

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (3-71)$$

yazılır. Burada  $\vec{J}$ , toplam açısal momentum vektörünü göstermektedir. Bu durumdaki toplam çift-kutup momentini ise

$$\vec{\mu}_j = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s \quad (3-72)$$

olarak ifade edilir. Ayrıca toplam çift-kutup moment, toplam açısal momentum cinsinden

$$\vec{\mu}_j = \frac{g_j \mu_B}{\hbar} \vec{J} \quad (3-73)$$

ifadesi ile verilir. Burada  $g_j$  toplam Landé çarpanı adını alır ve

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (3-74)$$

ile belirlenir. Burada karşılaşılan toplam açısal momentum kuantum sayısı  $j$ ,

$$|l - s| \leq j \leq l + s \quad (3-75)$$

aralığında değerler alır.  $m_j$  ise  $-j$  den  $+j$  ye kadar değişen  $(2j+1)$  farklı değer alır.

### 3.2.4. Çekirdek Çift-Kutup Momenti

Atomun çekirdeğinde bulunan parçacıklara nükleon denir. Nükleonlar nötron ve protonlardan ibarettir. Çekirdek içindeki çok sayıda nötron ve protonun, kütle merkezi etrafında bir dönme hareketi yapması çekirdeğin çok yoğun bir ortam olması sebebiyle zordur. Ancak nötron ve protonlar spin hareketlerini kolaylıkla sürdürürler. Yani çekirdek içinde çok sayıda, proton ve nötron spin çift-kutup momentleri vardır. Ancak bunlar birbirinin etkisi altındadırlar ve nötron çift-kutup momentleri kendi aralarında ikişer ikişer çiftlenirler. Sonuçta çiftlenmemiş protonun ya da nötronun veya her ikisinin birden çift-kutup momentleri kalır ve bu çift-kutup momenti o çekirdeğin çift-kutup momentini oluşturur. Çekirdek spin kuantum sayısı  $i = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, 3, \dots$  olmak üzere ilgili çekirdek spini açısal momentumu

$$I = \sqrt{i(i+1)}\hbar \quad (3-76)$$



ile verilir. Çekirdek spin momentini de

$$\vec{\mu}_i = \frac{g_i \mu_N}{\hbar} \vec{I} \quad (3-77)$$

şeklinde yazılır. Burada  $\mu_N$  nükleer manyeton olup

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = \frac{\mu_B}{1836} = 0.5 \times 10^{-26} \text{ J/T} \quad (3-78)$$

değerindedir. Çekirdek içi parçacıkların  $(n,p)$  çift-kutup momentleri çekirdek manyetonu cinsinden

$$\mu_p = 2.79276 \mu_N \text{ ve } \mu_n = -1.91 \mu_N \quad (3-79)$$

ile belirlenir. Burada dikkat edilmesi gereken bir konu nötronun yükü olmadığı halde manyetik çift-kutup momentinin sıfırdan farklı olmasıdır. Bu da nötron içindeki (+) ve (-) yük dağılımının simetrik olmaması ile açıklanır.

### 3.2.5. Atomun Toplam Çift-Kutup Momenti

Atomun elektronlarından kaynaklanan  $\vec{\mu}_j$  ve çekirdeğinden kaynaklanan  $\vec{\mu}_i$  çift-kutup momentleri de birbiriyle etkileşirler. Bu etkileşim sonunda atom için bir toplam

$$\vec{\mu}_f = \vec{\mu}_j + \vec{\mu}_i \quad (3-80)$$

çift-kutup momentini tanımlanır. Atomun toplam açısal momentumu

$$F = \sqrt{f(f+1)} \hbar \quad (3-81)$$

olur. Burada  $f$ , atomun toplam açısal momentum kuantum sayısı adını alır ve

$$|j-i| \leq f \leq j+i \quad (3-82)$$

aralığında değerler alır. Atomun toplam çift-kutup moment vektörel olarak

$$\vec{\mu}_f = \frac{g_f \mu_B}{\hbar} \vec{F} \quad (3-83)$$

olur. Buradaki  $g_f$ ;  $i, j$  ve  $f$  değerlerine bağlı olarak hesaplanabilir.

### 3.3. Elektrik Çok-Kutup Moment İntegralleri

(3-58) denkleminde dalga fonksiyonu yerine STO'lar alınırsa, elektrik çok-kutup moment integralleri

$$M_{nlm, \nu\sigma, n'l'm'}^{(elektrik)}(\alpha, \beta; \vec{R}_{0b}, \vec{R}_{ab}) = \int \chi_{nlm}^*(\alpha, \vec{r}_a) \hat{M}_{\nu\sigma}^{(e)}(\vec{r}_0) \chi_{n'l'm'}(\beta, \vec{r}_b) dV \quad (3-84)$$

biçimde ifade edilir [62]. Buradaki

$$\hat{M}_{\nu\sigma}^{(e)}(\vec{r}) = \left( \frac{4\pi}{2\nu+1} \right)^{1/2} r^\nu Y_{\nu\sigma}(\theta, \varphi) \quad (3-85)$$

işlemcisi, küresel koordinatlarda  $2^\nu$ -kutuplu elektrik moment işlemcisinin  $\sigma$  bileşenidir [62]. Burada  $\vec{r}_0$ , elektronun seçilen orjin noktasına olan uzaklığını temsil eden vektör,  $\vec{R}_{0b} = \vec{r}_0 - \vec{r}_b$  ve  $\vec{R}_{ab} = \vec{r}_a - \vec{r}_b$  olmaktadır.

### 3.4. Manyetik Çok-Kutup Moment İntegralleri

STO'lar kullanılarak manyetik çok-kutup moment integralleri aşağıdaki biçimde ifade edilir

$$M_{nlm, \nu\sigma, n'l'm'}^{(manyetik)}(\alpha, \beta; \vec{R}_{0b}, \vec{R}_{ab}) = \int \chi_{nlm}^*(\alpha, \vec{r}_a) \hat{M}_{\nu\sigma}^{(manyetik)}(\vec{r}_0) \chi_{n'l'm'}(\beta, \vec{r}_b) dV \quad (3-86)$$

Ayrıca buradaki

$$\hat{M}_{\nu\sigma}^{(manyetik)}(\vec{r}) = \frac{2}{\nu+1} \left( \frac{4\pi}{2\nu+1} \right)^{1/2} (\vec{\nabla} r^\nu Y_{\nu\sigma}(\theta, \varphi)) \hat{\mu} \quad (3-87)$$

işlemcisi, küresel koordinatlarda  $2^\nu$ -kutuplu manyetik moment işlemcisinin  $\sigma$ . bileşenidir [63]. İfade içindeki,  $\hat{\mu}_1 = \hat{\mu}_x$ ,  $\hat{\mu}_{-1} = \hat{\mu}_y$  ve  $\hat{\mu}_0 = \hat{\mu}_z$  bileşenleri,  $\vec{\mu} = (1/2)\vec{r}x\vec{\nabla}$  manyetik çift-kutup moment işlemcisinin bileşenleridir. Manyetik çok-kutup moment işlemcisinin denklem (3-87)'deki daha açık biçimi

$$\hat{M}_{\nu\sigma}^{(manyetik)}(\vec{r}_0) = \frac{2}{\nu+1} \sum_{i=-1}^1 \left\{ \sum_{\sigma'=-\nu}^{\nu-1} a_{\nu\sigma,\sigma'}^i \hat{M}_{\nu-1,\sigma'}^{(e)}(\vec{r}_0) \right\} \hat{\mu}_i(\vec{r}_0) \quad (3-88)$$

olarak verilir [64]. İfade içindeki  $\hat{M}_{\nu-1,\sigma'}^{(e)}(\vec{r}_0)$  ise denklem (3-85) ile verilmiş olan elektrik çok-kutup moment işlemcisidir. Ayrıca reel küresel manyetik çok-kutup moment işlemcisi için

$$\begin{aligned} a_{\nu\sigma,\sigma'}^1 &= \frac{\varepsilon_\sigma}{2} [(1-\delta_{\sigma,0})(1+\delta_{\sigma,1})(\nu+\sigma)(\nu+\sigma-1)]^{1/2} \delta_{\sigma',\sigma-1} \\ &\quad - \frac{\varepsilon_\sigma}{2} [(1+\delta_{\sigma,0})(1-\delta_{\sigma,-1})(\nu-\sigma)(\nu-\sigma-1)]^{1/2} \delta_{\sigma',\sigma+1} \end{aligned} \quad (3-89)$$

$$\begin{aligned} a_{\nu\sigma,\sigma'}^{-1} &= -\frac{\varepsilon_\sigma}{2} [(1-\delta_{\sigma,0})(1-\delta_{\sigma,1})(\nu+\sigma)(\nu+\sigma-1)]^{1/2} \delta_{\sigma',-\sigma+1} \\ &\quad - \frac{\varepsilon_\sigma}{2} [(1+\delta_{\sigma,0})(1+\delta_{\sigma,-1})(\nu-\sigma)(\nu-\sigma-1)]^{1/2} \delta_{\sigma',-\sigma-1} \end{aligned} \quad (3-90)$$

$$a_{\nu\sigma,\sigma'}^0 = [(\nu+\sigma)(\nu-\sigma)]^{1/2} \delta_{\sigma,\sigma'}, \quad a_{0\sigma,\sigma'}^i = 0, \quad a_{1\sigma,0}^i = \delta_{i,\sigma} \quad (3-91)$$

değerlerini alırlar [64].

### 3.5. Elektrik Çok-Kutup Moment İşlemcisinin Taşınması

Çok-merkezli moleküler integraller hesaplanırken taşıma bağıntıları büyük yarar sağlamakta ve matematiksel işlemlerde kolaylıklar getirmektedir. Burada elektrik çok-kutup moment işlemcilerinin taşıma bağıntıları verilecektir. Elektrik çok-kutup moment işlemcisi, manyetik çok-kutup moment integralleri hesaplanılırken de gerekmektedir. Çünkü manyetik çok-kutup moment işlemcisi, elektrik çok-kutup moment işlemcisi cinsinden yazılabilmektedir. Bu yüzden  $\theta$  orjin noktasındaki elektrik çok-kutup moment işlemcisinin  $\mathbf{b}$ -merkezine taşınmasını veren

$$\hat{M}_{\nu\sigma}^{(e)}(\vec{r}_0) = \sum_{\nu'=0}^{\nu} \sum_{\sigma'=-\nu'}^{\nu'} \Omega_{\nu\sigma,\nu'\sigma'}^* (\vec{R}_{0b}) \hat{M}_{\nu'\sigma'}^{(e)}(\vec{r}_b) \quad (3-92)$$

ifadesi kullanılacaktır [64, 65]. Burada  $\hat{M}_{\nu\sigma}^{(e)}(\vec{r}_0)$  elektrik çok-kutup moment işlemcisidir ve daha sonra elektrik çok-kutup moment integralleri hesaplanırken detaylı incelenecektir. Denklem (3-92)'deki  $\Omega_{\nu\sigma,\nu'\sigma'}^* (\vec{R}_{0b})$  ifadesi kompleks çok-kutup moment işlemcisi için

$$\Omega_{\nu\sigma,\nu'\sigma'}^* (\vec{R}_{0b}) = M_{\nu-\nu',\sigma-\sigma'}^{(e)} (\vec{R}_{0b}) \Lambda_{\nu\sigma,\nu'\sigma'} \quad (3-93)$$

olarak verilir. Reel çok-kutup moment işlemcisi için ise

$$\Omega_{\nu\sigma,\nu'\sigma'} (\vec{R}_{0b}) = \sum_{i=\pm 1} M_{\nu-\nu',\sigma_i}^{(e)} (\vec{R}_{0b}) \Lambda_{\nu\sigma,\nu'\sigma'}^i \quad (3-94)$$

olarak verilir [64]. Burada

$$\sigma_i = \varepsilon_{\sigma\sigma'} |i\gamma + \gamma'|, \quad \gamma = |\sigma|, \quad \gamma' = |\sigma'| \quad \text{ve}$$

$$\Lambda_{\nu\sigma,\nu'\sigma'} = (-1)^{\sigma + \frac{1}{2}(|\sigma| + |\sigma'| + |\sigma - \sigma'|)} [F_{\nu'+\sigma'}(\nu + \sigma) F_{\nu'-\sigma'}(\nu - \sigma)]^{1/2} \quad (3-95)$$

$$\Lambda_{\nu\sigma,\nu'\sigma'}^i = \left[ \frac{1 + \delta_{\sigma_i,0}}{2(1 + \delta_{\sigma,0})(1 + \delta_{\sigma',0})} \right]^{1/2} (\varepsilon_{\sigma 0})^{\delta_{i,\varepsilon\sigma\sigma'}} \Lambda_{\nu,i\gamma,\nu',-\gamma'} \quad (3-96)$$

olur. Ayrıca çok-kutup moment işlemcileri için

$$\varepsilon_{\sigma} = \begin{cases} 1 & \sigma \geq 0 \text{ için} \\ -1 & \sigma < 0 \text{ için} \end{cases} \quad (3-97)$$

olmak üzere  $\varepsilon_{\sigma\sigma'} = \varepsilon_{\sigma} \varepsilon_{\sigma'}$  olup, özel olarak  $\varepsilon_{\sigma\sigma'} = -1$  ve  $i\gamma + \gamma' = 0$  olması durumunda  $\Lambda_{\nu\sigma,\nu'\sigma'}^i = 0$  olur.

### 3.6. Manyetik Çift-Kutup Moment İşlemcisinin Taşınması

Manyetik çok-kutup moment integrallerinin hesaplanması için  $\hat{\mu}_i(\vec{r}_0)$  çift-kutup moment işlemcilerinin  $\theta$ -merkezinden  $b$ -merkezine taşınması ile ilgili denklem

$$\hat{\mu}_i(\vec{r}_0) = \frac{1}{2} \left( x_j \frac{\partial}{\partial X_k} - x_k \frac{\partial}{\partial X_j} \right) + \hat{\mu}_i(\vec{r}_b) \quad (3-98)$$

biçimindedir [64]. Burada  $i = 1$  için  $j = -1, k = 0$  dir.  $i = -1$  için  $j = 0, k = 1$  dir.  $i = 0$  için  $j = 1, k = -1$  dir. Ayrıca,  $X_1 = x_b, X_{-1} = y_b, X_0 = z_b$  olup  $x_1 = X_{0b}, x_{-1} = Y_{0b}, x_0 = Z_{0b}$  değerlerini alır. Sırasıyla  $\hat{\mu}_i(\vec{r}_0)$  manyetik çift-kutup moment işlemcilerinin değerleri

$i = 1$  için

$$\hat{\mu}_x(\vec{r}_0) = \frac{1}{2} \left( Y_{0b} \frac{\partial}{\partial z_b} - Z_{0b} \frac{\partial}{\partial y_b} \right) + \hat{\mu}_x(\vec{r}_b) \quad (3-99)$$

$i = -1$  için

$$\hat{\mu}_y(\vec{r}_0) = \frac{1}{2} \left( Z_{0b} \frac{\partial}{\partial x_b} - X_{0b} \frac{\partial}{\partial z_b} \right) + \hat{\mu}_y(\vec{r}_b) \quad (3-100)$$

$i = 0$  için

$$\hat{\mu}_z(\vec{r}_0) = \frac{1}{2} \left( X_{0b} \frac{\partial}{\partial y_b} - Y_{0b} \frac{\partial}{\partial x_b} \right) + \hat{\mu}_z(\vec{r}_b) \quad (3-101)$$

ifadesi elde edilir. Yukarıdaki üç ifadenin de  $\vec{r}_0 \rightarrow \vec{r}_b$ , şeklinde taşındığı görülmektedir.

Manyetik çok-kutup moment integrali içindeki,  $\hat{\mu}_x$ ,  $\hat{\mu}_y$  ve  $\hat{\mu}_z$  bileşenlerini küresel koordinatlarda yazabilmek için  $\vec{\mu} = (1/2)\vec{r}x\vec{\nabla}$  manyetik çift-kutup moment işlemcisinin bileşenlerini bulalım.

$$\vec{\mu} = (1/2)\vec{r}x\vec{\nabla} = \hat{\mu}_x(\vec{r}_b) \hat{i} + \hat{\mu}_y(\vec{r}_b) \hat{j} + \hat{\mu}_z(\vec{r}_b) \hat{k} \quad (3-102)$$

olmaktadır. Buna göre;

$$\hat{\mu}_x(\vec{r}_b) = \frac{1}{2} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (3-103)$$

$$\hat{\mu}_y(\vec{r}_b) = \frac{1}{2} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (3-104)$$

$$\hat{\mu}_z(\vec{r}_b) = \frac{1}{2} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (3-105)$$

biçiminde yazılır. Elde edilen bu ifadelerin küresel koordinatlarda yazılabilmesi için

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta$$

ifadeleri yardımıyla

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ &= \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{r \sin \theta} \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi}\end{aligned}\quad (3-106)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}\quad (3-107)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}\quad (3-108)$$

yazılır. Bu eşitlikler kullanılırsa, küresel koordinatlarda manyetik-çift kutup moment işlemcilerinin bileşenleri

$$\hat{\mu}_x = -\left( \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right)\quad (3-109)$$

$$\hat{\mu}_y = \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right)\quad (3-110)$$

$$\hat{\mu}_z = \frac{\partial}{\partial \phi}\quad (3-111)$$

olarak bulunur.

## 4. BULGULAR

### 4.1. ELEKTRİK ÇOK-KUTUP MOMENT İNTEGRALLERİ

#### 4.1.1. Elektrik Çok-Kutup Moment İntegrallerinin Fourier Dönüşümü Yardımı ile Hesaplanması

Elektrik çok-kutup moment integralinin (3-84) denklemi ile verilen genel ifadesinin içerisinde ilk fonksiyon STO olmakta ve kalan kısımlar ise

$$f_{n'l'm',v\sigma}^{(elektrik)}(\beta, \vec{R}_{0b}, \vec{r}_b) = \hat{M}_{v\sigma}^{(e)}(\vec{r}_0) \chi_{n'l'm'}(\beta, \vec{r}_b) \quad (4-1)$$

şeklinde bir fonksiyon olarak düşünülebilir. Bilindiği gibi, ilk fonksiyon olan STO'nun Fourier dönüşümü (2-19) denkleminde verilmişti. İkinci fonksiyonun Fourier dönüşümü ise

$$g_{n'l'm',v\sigma}^{(elektrik)}(\beta, \vec{p}) = (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} f_{n'l'm',v\sigma}^{(elektrik)}(\beta, \vec{R}_{0b}, \vec{R}_{ab}) d^3r \quad (4-2)$$

olarak yazılır. Daha sonra bulunan iki fonksiyonun Fourier dönüşümleri (3-84) denkleminin

$$M_{nlm,v\sigma,n'l'm'}^{(elektrik)}(\alpha, \beta; \vec{R}_{0b}, \vec{R}_{ab}) = \int e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} [U_{nl}^m(\alpha, \vec{p})]^* [g_{n'l'm',v\sigma}^{(elektrik)}(\beta, \vec{p})] d^3p \quad (4-3)$$

biçiminde verilen Fourier konvolusyon(harmanlama) teoreminde yazılarak, momentum uzayında analitik olarak hesaplanacaktır. Öncelikle iki-merkezli  $f_{n'l'm',v\sigma}^{(elektrik)}(\beta, \vec{R}_{0b}, \vec{R}_{ab})$  fonksiyonunun tek-merkezli olarak yazılması gerekmektedir. Yani  $\hat{M}_{v\sigma}^{(e)}(\vec{r}_0) \rightarrow \hat{M}_{v\sigma}^{(e)}(\vec{r}_b)$  olması durumunda fonksiyon tek-merkezli olarak yazılmış olur. Böylece (4-1) denkleminde,  $\mathbf{0}$  orjin noktasındaki işlemcinin  $\mathbf{b}$ -merkezine taşınmasını veren denklem (3-92) kullanılırsa

$$f_{n'l'm',v\sigma}^{(elektrik)}(\beta, \vec{R}_{0b}, \vec{r}_b) = \sum_{v'=0}^v \sum_{\sigma'=-v'}^{v'} \Omega_{v\sigma,v'\sigma'}^*(\vec{R}_{0b}) \hat{M}_{v'\sigma'}^{(e)}(\vec{r}_b) \chi_{n'l'm'}(\beta, \vec{r}_b) \quad (4-4)$$



olur.  $\hat{M}_{\nu'\sigma'}^{(e)}(\vec{r}_b)$  ifadesi için (3-85) ve STO'nun konum uzayındaki değeri kullanılarak

$$f_{n'l'm',\nu\sigma}^{(elektrik)}(\beta, \vec{R}_{0b}, \vec{r}_b) = \sum_{\nu'=0}^{\nu} \sum_{\sigma'=-\nu'}^{\nu'} \Omega_{\nu\sigma,\nu'\sigma'}^*(\vec{R}_{0b}) \left( \frac{4\pi}{2\nu'+1} \right)^{1/2} \frac{(2\beta)^{n'+1/2}}{\sqrt{(2n')!}} r^{\nu'+n'-1} e^{-\beta r} Y_{\nu'}^{\sigma'}(\theta, \varphi) Y_l^{m'}(\theta, \phi) \quad (4-5)$$

biçiminde tek-merkezli (**b**-merkezli) olarak yazılmış olur. Bu ifade (4-2) denkleminde yerine yazılırsa

$$g_{n'l'm',\nu\sigma}^{(elektrik)}(\beta, \vec{p}) = (2\pi)^{-3/2} \sum_{\nu'=0}^{\nu} \sum_{\sigma'=-\nu'}^{\nu'} \Omega_{\nu\sigma,\nu'\sigma'}^*(\vec{R}_{0b}) \left( \frac{4\pi}{2\nu'+1} \right)^{1/2} \frac{(2\beta)^{n'+1/2}}{\sqrt{(2n')!}} \int e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} r^{\nu'+n'-1} e^{-\beta r} Y_{\nu'}^{\sigma'}(\vec{r}/r) Y_l^{m'}(\vec{r}/r) d^3r \quad (4-6)$$

elde edilir. İntegral içerisinde, (2-15) denklemini ile verilen düzlem dalga açılımı kullanılırsa, (4-6) ifadesi

$$g_{n'l'm',\nu\sigma}^{(elektrik)}(\beta, \vec{p}) = (2\pi)^{-3/2} \sum_{\nu'=0}^{\nu} \sum_{\sigma'=-\nu'}^{\nu'} \Omega_{\nu\sigma,\nu'\sigma'}^*(\vec{R}_{0b}) \left( \frac{4\pi}{2\nu'+1} \right)^{1/2} \frac{(2\beta)^{n'+1/2}}{\sqrt{(2n')!}} 4\pi \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{z=-k}^k (-i)^k Y_k^z(\vec{p}/p) \int_0^{\infty} e^{-\beta r} j_k(pr) r^{\nu'+n'-1} r^2 dr \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} [Y_k^z(\vec{r}/r)]^* Y_{\nu'}^{\sigma'}(\vec{r}/r) Y_l^{m'}(\vec{r}/r) d\Omega \quad (4-7)$$

olarak yazılır. Burada, üç küresel harmoniğin çarpımını veren (2-10) denklemini, indirgenmiş Bessel fonksiyonlarının (2-16) denklemini ve (2-18) denklemini ile verilen integral açılımı kullanılıp gerekli matematiksel düzenlemeler yapılırsa Fourier dönüşümü

$$g_{n'l'm',\nu\sigma}^{(elektrik)}(\beta, \vec{p}) = \sum_{\nu'=0}^{\nu} \sum_{\sigma'=-\nu'}^{\nu'} \Omega_{\nu\sigma,\nu'\sigma'}^*(\vec{R}_{0b}) \left( \frac{8}{2\nu'+1} \right)^{1/2} \frac{(2\beta)^{n'+1/2}}{\sqrt{(2n')!}} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{z=-k}^k (-i)^k$$

$$\langle k z | \nu' \sigma' | l' m' \rangle \frac{k! (\nu' + n' - k)!}{(\beta^2 + p^2)^{\frac{\nu' + n' + k + 2}{2}}} (2p)^k C_{\nu' + n' - k}^{k+1} \left( \frac{\beta}{\sqrt{\beta^2 + p^2}} \right) Y_k^z(\bar{p}/p) \quad (4-8)$$

olarak bulunur. Bulunan bu ikinci fonksiyonun Fourier dönüşümü ve (2-19) denklemi ile verilen STO'nun Fourier dönüşümü, (4-3) denkleminde yerine yazılırsa elektrik çok-kutup moment integrali

$$M_{nlm, \nu \sigma, n' l' m'}^{(elektrik)}(\alpha, \beta; \bar{R}_{0b}, \bar{R}_{ab}) = \frac{2^{n+l+1} \alpha^{n+1/2}}{F_l(n) \sqrt{\pi} F_n(2n)} \frac{(2\beta)^{n'+1/2}}{\sqrt{(2n')!}} \sum_{\nu'=0}^{\nu} \sum_{\sigma'=-\nu'}^{\nu'} \Omega_{\nu \sigma, \nu' \sigma'}^*(\bar{R}_{0b}) \left( \frac{8}{2\nu'+1} \right)^{1/2}$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} \sum_{z=-k}^k \langle k z | \nu' \sigma' | l' m' \rangle k! (\nu' + n' - k)! 2^k (i)^l (-i)^k$$

$$\int e^{-i \bar{p} \cdot \bar{R}} p^{l+k} \frac{C_{n-l}^{l+1} \left( \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + p^2}} \right) C_{\nu' + n' - k}^{k+1} \left( \frac{\beta}{\sqrt{\beta^2 + p^2}} \right)}{(\alpha^2 + p^2)^{(n+l+2)/2} (\beta^2 + p^2)^{(\nu' + n' + k + 2)/2}} [Y_l^m(\bar{p}/p)]^* Y_k^z(\bar{p}/p) d^3 p \quad (4-9)$$

olarak verilir. Bu ifade içerisindeki iki küresel harmoniğin çarpımı olan (2-11) denklemi, düzenli küresel harmoniğin (2-9)'daki değeri kullanılıp, yeniden düzenleme yapılırsa

$$M_{nlm, \nu \sigma, n' l' m'}^{(elektrik)}(\alpha, \beta; \bar{R}_{0b}, \bar{R}_{ab}) = \frac{2^{n+l+1} \alpha^{n+1/2}}{F_l(n) \sqrt{\pi} F_n(2n)} \frac{(2\beta)^{n'+1/2}}{\sqrt{(2n')!}} \sum_{\nu'=0}^{\nu} \sum_{\sigma'=-\nu'}^{\nu'} \Omega_{\nu \sigma, \nu' \sigma'}^*(\bar{R}_{0b}) \left( \frac{8}{2\nu'+1} \right)^{1/2}$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} \sum_{z=-k}^k \langle k z | \nu' \sigma' | l' m' \rangle k! (\nu' + n' - k)! 2^k (i)^{l+k} (-1)^k \sum_{L=L_{\min}}^{L_{\max}} \binom{2}{L} \langle k z | l m | L, z - m \rangle$$

$$\int e^{-i\vec{p}\cdot\vec{R}} p^{l+k-L} \frac{C_{n-l}^{l+1} \left( \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2+p^2}} \right) C_{v'+n'-k}^{k+1} \left( \frac{\beta}{\sqrt{\beta^2+p^2}} \right)}{(\alpha^2+p^2)^{(n+l+2)/2} (\beta^2+p^2)^{(v'+n'+k+2)/2}} S_L^{z-m}(\vec{p}) d^3 p \quad (4-10)$$

olarak yazılır. Burada  $\vec{R}_{ab} = \vec{R}$  dir. Eğer (2-40) ile verilen örtme integralinin genel ifadesi  $l_1 \rightarrow l$ ,  $m_1 \rightarrow m$ ,  $n_1 \rightarrow n$ ,  $l_2 \rightarrow k$ ,  $m_2 \rightarrow z$ ,  $n_2 \rightarrow v' + n'$  ve  $l \rightarrow L$  için düzenlenirse

$$\sum_{L=L_{\min}}^{L_{\max}} \langle k z | l m | L, z-m \rangle \int e^{-i\vec{p}\cdot\vec{R}} p^{l+k-L} \frac{C_{n-l}^{l+1} \left( \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2+p^2}} \right) C_{v'+n'-k}^{k+1} \left( \frac{\beta}{\sqrt{\beta^2+p^2}} \right)}{(\alpha^2+p^2)^{(n+l+2)/2} (\beta^2+p^2)^{(v'+n'+k+2)/2}} S_L^{z-m}(\vec{p}) d^3 p$$

$$= \frac{\pi}{(i)^{l-k}} \frac{F_l(n) F_k(v'+n') \sqrt{F_n(2n) F_{v'+n'}(2(v'+n'))}}{2^{n+v'+n'+l+k+2} \alpha^{n+1/2} \beta^{v'+n'+1/2}} S_{nlm}^{(v'+n')kz}(\alpha, \beta; \vec{R}_{ab}) \quad (4-11)$$

olarak bulunur. Elde edilen bu ifadenin değeri (4-10) denkleminde yerine yazılır ve gerekli düzenlemeler yapılırsa, elektrik çok-kutup moment integrali örtme integrali cinsinden

$$M_{nlm, v\sigma, n'l'm'}^{(elektrik)}(\alpha, \beta; \vec{R}_{0b}, \vec{R}_{ab}) = \pi \frac{2^{n+l+1} \alpha^{n+1/2}}{F_l(n) \sqrt{\pi} F_n(2n)} \frac{(2\beta)^{n'+1/2}}{\sqrt{(2n')!}}$$

$$\sum_{v'=0}^v \sum_{\sigma'=-v'}^{v'} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{z=-k}^k \Omega_{v\sigma, v'\sigma'}^*(\vec{R}_{0b}) \left( \frac{8}{2v'+1} \right)^{1/2} \langle k z | v'\sigma' | l'm' \rangle k! (v'+n'-k)! 2^k (-1)^{2k}$$

$$\frac{F_l(n) F_k(v'+n') \sqrt{F_n(2n) F_{v'+n'}(2(v'+n'))}}{2^{n+v'+n'+l+k+2} \alpha^{n+1/2} \beta^{v'+n'+1/2}} S_{nlm}^{(v'+n')kz}(\alpha, \beta; \vec{R}_{ab}) \quad (4-12)$$

olarak yazılabilir. Örtme integralinin denklem (2-40) ile verilen ifadesi;  $\alpha = \beta$ ,

$l_1 \rightarrow l$ ,  $m_1 \rightarrow m$ ,  $n_1 \rightarrow n$ ,  $l_2 \rightarrow k$ ,  $m_2 \rightarrow z$ ,  $n_2 \rightarrow v' + n'$  ve  $l \rightarrow L$  için

$$\sum_{L=L_{\min}}^{L_{\max}} {}^{(2)} \langle k z | l m | L, z - m \rangle$$

$$\int e^{-i \vec{p} \cdot \vec{R}} p^{l+k-L} \frac{C_{n-l}^{l+1} \left( \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + p^2}} \right) C_{v'+n'-k}^{k+1} \left( \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + p^2}} \right)}{(\alpha^2 + p^2)^{(n+l+2+v'+n'+k+2)/2}} S_L^{z-m}(\vec{p}) d^3 p$$

$$= \frac{\pi}{(i)^{l-k}} \frac{F_l(n) F_k(v' + n') \sqrt{F_n(2n) F_{v'+n'}(2(v' + n'))}}{2^{n+v'+n'+l+k+2} \alpha^{n+v'+n'+1}} S_{nlm}^{(v'+n')kz}(\alpha, \alpha; \vec{R}_{ab})$$

(4-13)

biçiminde düzenlenebilir. Bu ifade kullanılarak aynı perdeleme sabitli elektrik çok-kutup moment integrali

$$M_{nlm, v\sigma, n'l'm'}^{(elektrik)}(\alpha, \alpha; \vec{R}_{0b}, \vec{R}_{ab}) = \pi \frac{2^{n+l+n'+3/2} \alpha^{n+n'+1}}{F_l(n) \sqrt{\pi} F_n(2n) \sqrt{(2n)!}}$$

$$\sum_{v'=0}^v \sum_{\sigma'=-v'}^{v'} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{z=-k}^k \Omega_{v\sigma, v'\sigma'}^*(\vec{R}_{0b}) \left( \frac{8}{2v'+1} \right)^{1/2} \langle k z | v' \sigma' | l' m' \rangle k! (v' + n' - k)! 2^k (-1)^{2k}$$

$$\frac{F_l(n) F_k(v' + n') \sqrt{F_n(2n) F_{v'+n'}(2(v' + n'))}}{2^{n+v'+n'+l+k+2} \alpha^{n+v'+n'+1}} S_{nlm}^{(v'+n')kz}(\alpha, \alpha; \vec{R}_{ab})$$

(4-14)

şeklinde elde edilir.

#### 4.1.2. Elektrik Çok-Kutup Moment İntegrallerinin Örtme İntegralleri Cinsinden Hesaplanması

Denklem (4-5)'te iki küresel harmoniğin çarpımı olan denklem (2-11) kullanılırsa

$$f_{n'l'm',\nu\sigma}^{(elektrik)}(\beta, \vec{R}_{0b}, \vec{r}_b) = \sum_{\nu'=0}^{\nu} \sum_{\sigma'=-\nu'}^{\nu'} \Omega_{\nu\sigma,\nu'\sigma'}^*(\vec{R}_{0b}) \left( \frac{4\pi}{2\nu'+1} \right)^{1/2} \sum_{L=L_{\min}}^{L_{\max}} \langle l' m' | \nu' \sigma' | L m' - \sigma' \rangle \frac{(2\beta)^{n'+1/2}}{\sqrt{(2n')!}} r^{\nu'+n'-1} e^{-\beta r} Y_L^{m'-\sigma'}(\theta, \phi) \quad (4-15)$$

elde edilir. Bu ifade aşağıdaki gibi, kolaylıkla STO'lar cinsinden yazılabilir

$$f_{n'l'm',\nu\sigma}^{(elektrik)}(\beta, \vec{R}_{0b}, \vec{r}_b) = \sum_{\nu'=0}^{\nu} \sum_{\sigma'=-\nu'}^{\nu'} \Omega_{\nu\sigma,\nu'\sigma'}^*(\vec{R}_{0b}) \left( \frac{4\pi}{2\nu'+1} \right)^{1/2} \sum_{L=L_{\min}}^{L_{\max}} \langle l' m' | \nu' \sigma' | L m' - \sigma' \rangle \frac{\sqrt{(2(\nu'+n'))!}}{\sqrt{(2n')!} (2\beta)^{\nu'}} \chi_{\nu'+n',L}^{m'-\sigma'}(\beta, \vec{r}_b) \quad (4-16)$$

Denklem (4-16), denklem (3-84)'te yerine yazılır ve kaynak [47]'deki Fourier dönüşümü ile elde edilmiş örtme integrali dikkate alınarak elektrik çok-kutup moment integralinin farklı perdeleme sabitli örtme integrali cinsinden

$$M_{nlm,\nu\sigma,n'l'm'}^{(elektrik)}(\alpha, \beta; \vec{R}_{0b}, \vec{R}_{ab}) = \int \chi_{nlm}^*(\alpha, \vec{r}_a) f_{n'l'm',\nu\sigma}^{(elektrik)}(\beta, \vec{R}_{0b}, \vec{r}_b) dV = \sum_{\nu'=0}^{\nu} \sum_{\sigma'=-\nu'}^{\nu'} \Omega_{\nu\sigma,\nu'\sigma'}^*(\vec{R}_{0b}) \left( \frac{4\pi}{2\nu'+1} \right)^{1/2} \sum_{L=L_{\min}}^{L_{\max}} \langle l' m' | \nu' \sigma' | L m' - \sigma' \rangle \frac{\sqrt{(2(\nu'+n'))!}}{\sqrt{(2n')!} (2\beta)^{\nu'}} S_{nlm}^{(\nu'+n')L m'-\sigma'}(\alpha, \beta; \vec{R}_{ab}) \quad (4-17)$$

olarak yazılabilir. Aynı perdeleme sabitli elektrik çok-kutup moment integrali

$$M_{nlm, \nu\sigma, n'l'm'}^{(elektrik)}(\alpha, \alpha; \vec{R}_{0b}, \vec{R}_{ab}) =$$

$$\sum_{\nu'=0}^{\nu} \sum_{\sigma'=-\nu'}^{\nu'} \Omega_{\nu\sigma, \nu'\sigma'}^*(\vec{R}_{0b}) \left( \frac{4\pi}{2\nu'+1} \right)^{1/2} \sum_{L=L_{\min}}^{L_{\max}} \langle l' m' | \nu' \sigma' | L m' - \sigma' \rangle$$

$$\frac{\sqrt{(2(\nu' + n'))!}}{\sqrt{(2n')!} (2\alpha)^{\nu'}} S_{nlm}^{(\nu'+n') L m' - \sigma'}(\alpha, \alpha; \vec{R}_{ab}) \quad (4-18)$$

olarak elde edilir.

## 4. 2. MANYETİK ÇOK-KUTUP MOMENT İNTEGRALLERİ

### 4. 2. 1. Manyetik Çok-Kutup Moment İntegrallerinin Hesaplanması

Manyetik çok-kutup moment integralinin (3-86) denklemi ile verilen genel ifadesinin içerisinde ilk fonksiyon STO olmakta ve kalan kısımlar ise

$$f_{n'l'm',\nu\sigma}^{(\text{manyetik})}(\beta, \vec{r}_0, \vec{r}_b) = \hat{M}_{\nu\sigma}^{(m)}(\vec{r}_0) \chi_{n'l'm'}(\beta, \vec{r}_b) \quad (4-19)$$

biçiminde diğer bir fonksiyondur. Öncelikle iki-merkezli  $f_{n'l'm',\nu\sigma}^{(\text{manyetik})}(\beta, \vec{r}_0, \vec{r}_b)$  fonksiyonunun tek-merkezli olarak yazılması gerekmektedir. Yani,  $\hat{M}_{\nu\sigma}^{(m)}(\vec{r}_0) \rightarrow \hat{M}_{\nu\sigma}^{(m)}(\vec{r}_b)$  olması durumunda fonksiyon tek-merkezli olarak yazılmış olur. Böylece denklem (3-88), denklem (4-20)'de yerine yazılır ve denklem (3-92) yardımıyla,  $\hat{\mu}_i(\vec{r}_0)$  manyetik çift-kutup moment işlemcisinin haricinde kalan kısımlar **b**-merkezli olarak

$$f_{n'l'm',\nu\sigma}^{(\text{manyetik})}(\beta, \vec{r}_0, \vec{r}_b) = \frac{2}{\nu+1} \sum_{i=1}^1 \left\{ \sum_{\sigma'=-\nu}^{\nu-1} a_{\nu\sigma,\sigma'}^i \hat{M}_{\nu-1,\sigma'}^{(e)}(\vec{r}_0) \right\} \hat{\mu}_i(\vec{r}_0) \chi_{n'l'm'}(\beta, \vec{r}_b) \quad (4-20)$$

$$f_{n'l'm',\nu\sigma}^{(\text{manyetik})}(\beta, \vec{R}_{0b}, \vec{r}_b) = \frac{2}{\nu+1} \sum_{i=1}^1 \left\{ \sum_{\sigma'=-\nu}^{\nu-1} a_{\nu\sigma,\sigma'}^i \sum_{t=0}^{\nu-1} \sum_{u=-t}^t \Omega_{(\nu-1)\sigma',tu}^* (\vec{R}_{0b}) \hat{M}_{tu}^{(e)}(\vec{r}_b) \right\} \hat{\mu}_i(\vec{r}_0) \chi_{n'l'm'}(\beta, \vec{r}_b) \quad (4-21)$$

$$= \frac{2}{\nu+1} \sum_{i=1}^1 \sum_{\sigma'=-\nu}^{\nu-1} a_{\nu\sigma,\sigma'}^i \sum_{t=0}^{\nu-1} \sum_{u=-t}^t \Omega_{(\nu-1)\sigma',tu}^* (\vec{R}_{0b}) \left( \frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2}$$

$$\hat{\mu}_i(\vec{r}_0) \frac{(2\beta)^{n'+1/2}}{\sqrt{(2n')!}} r^{t+n'-1} e^{-\beta r} Y_t^u(\theta, \varphi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi) \quad (4-22)$$

şeklinde yazılır. Burada reel küresel harmoniklerin çarpımı, denklem (2-11) yardımıyla

$$f_{n'l'm',\nu\sigma}^{(\text{manyetik})}(\beta, \vec{R}_{0b}, \vec{r}_b) = \frac{2}{\nu+1} \sum_{i=-1}^1 \sum_{\sigma'=-(\nu-1)}^{\nu-1} a_{\nu\sigma,\sigma'}^i \sum_{t=0}^{\nu-1} \sum_{u=-t}^t \Omega_{(\nu-1)\sigma',tu}^*(\vec{R}_{0b}) \left( \frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2}$$

$$\sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} \langle l' m' | t u | L m' - u \rangle \hat{\mu}_i(\vec{r}_0) \frac{(2\beta)^{n'+1/2}}{\sqrt{(2n')!}} r^{t+n'-1} e^{-\beta r} Y_L^{m'-u}(\theta, \varphi)$$
(4-23)

biçiminde yazılabilir. Böylece, manyetik çok-kutup moment integralinin denklem (3-86) ile verilen genel ifadesi ( $n l m \rightarrow n_1 l_1 m_1$  ve  $n' l' m' \rightarrow n_2 l_2 m_2$ ) alınarak

$$M_{n_1 l_1 m_1, \nu\sigma, n_2 l_2 m_2}^{(\text{manyetik})}(\alpha, \beta; \vec{R}_{0b}, \vec{R}_{ab}) = \frac{2}{\nu+1} \sum_{i=-1}^1 \sum_{\sigma'=-(\nu-1)}^{\nu-1} a_{\nu\sigma,\sigma'}^i \sum_{t=0}^{\nu-1} \sum_{u=-t}^t \Omega_{(\nu-1)\sigma',tu}^*(\vec{R}_{0b}) \left( \frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2}$$

$$\sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} \langle l_2 m_2 | t u | l m_2 - u \rangle \frac{\sqrt{(2(t+n_2))!}}{\sqrt{(2n_2)!} (2\beta)^t}$$

$$\int [\chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\alpha, \vec{r}_a)]^* \hat{\mu}_i(\vec{r}_0) \chi_{t+n_2, l}^{m_2-u}(\beta, \vec{r}_b) dV$$
(4-24)

biçimindeki genel ifade oluşturulur.

#### 4.2.2. Manyetik Çok-Kutup Moment İntegralinin z-Bileşeninin Hesaplanması

Manyetik çok-kutup moment integralinin z-bileşenini hesaplamak için denklem (3-111) ile verilen  $\hat{\mu}_z = \frac{\partial}{\partial \phi}$  manyetik çift-kutup moment işlemcisi, genel ifade olan denklem (4-24)'te yerine yazılır ve kaynak [47]'deki Fourier dönüşümü ile elde edilmiş örtme integrali de dikkate alınarak, farklı perdeleme sabitlerinin olduğu durumlarda



$$M_{n_1 l_1 m_1, \nu \sigma, n_2 l_2 m_2}^{(manyetik)}(\alpha, \beta; \bar{R}_{0b}, \bar{R}_{ab}) = \frac{2}{\nu + 1} \sum_{\sigma' = -(\nu-1)}^{\nu-1} a_{\nu \sigma, \sigma'}^0 \sum_{t=0}^{\nu-1} \sum_{u=-t}^t \Omega_{(\nu-1)\sigma', tu}^* (\bar{R}_{0b}) \left( \frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2}$$

$$\sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} \binom{(2)}{l_2 m_2 | tu | l m_2 - u} \frac{\sqrt{(2(t+n_2))!}}{\sqrt{(2n_2)!} (2\beta)^t} (m_2 - u) S_{n_1 l_1 m_1}^{t+n_2 l(m_2-u)}(\alpha, \beta, \bar{R}_{ab})$$
(4-25)

olarak yazılır. Perdeleme sabitlerinin aynı olduğu durumlarda ise

$$M_{n_1 l_1 m_1, \nu \sigma, n_2 l_2 m_2}^{(manyetik)}(\alpha, \alpha; \bar{R}_{0b}, \bar{R}_{ab}) = \frac{2}{\nu + 1} \sum_{\sigma' = -(\nu-1)}^{\nu-1} a_{\nu \sigma, \sigma'}^0 \sum_{t=0}^{\nu-1} \sum_{u=-t}^t \Omega_{(\nu-1)\sigma', tu}^* (\bar{R}_{0b}) \left( \frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2}$$

$$\sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} \binom{(2)}{l_2 m_2 | tu | l m_2 - u} \frac{\sqrt{(2(t+n_2))!}}{\sqrt{(2n_2)!} (2\alpha)^t} (m_2 - u) S_{n_1 l_1 m_1}^{t+n_2 l(m_2-u)}(\alpha, \alpha, \bar{R}_{ab})$$
(4-26)

eşitliği elde edilir.

### 4.2.3. Manyetik Çift-Kutup Moment İşlemcisinin Bileşenleri İçin Matris Temsilleri

Manyetik çok-kutup moment integrallerinin çözümü için arttırma ( $\hat{\mu}_+$ ) ve azaltma ( $\hat{\mu}_-$ ) işlemcileri

$\hat{\mu}_{\mp} = \hat{\mu}_x \mp i \hat{\mu}_y$  olduğundan;

$$\hat{\mu}_+ = e^{i\phi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$
(4-27)

ve

$$\hat{\mu}_- = -e^{-i\phi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} - i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$
(4-28)

olur. Bu iki ifade taraf tarafa toplanır ve denklem (3-109) de kullanılırsa

$$\hat{\mu}_+ + \hat{\mu}_- = 2i \left( \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) = -2i \hat{\mu}_x \quad (4-29)$$

Böylece;

$$\hat{\mu}_x = -\frac{1}{2i} (\mu_+ + \mu_-) \quad (4-30)$$

olur. Eğer denklem (4-27) ve denklem (4-28) taraf tarafa çıkarılır ve denklem (3-110)'daki bağıntı da kullanılırsa

$$\hat{\mu}_+ - \hat{\mu}_- = 2 \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) = 2 \hat{\mu}_{-1} = 2 \hat{\mu}_y \quad (4-31)$$

şeklinde bulunur. Böylece;

$$\hat{\mu}_y = \frac{1}{2} (\mu_+ - \mu_-) \quad (4-32)$$

olarak elde edilir.

$\hat{\mu}_x$  ve  $\hat{\mu}_y$  nin sırasıyla denklem (4-30) ve denklem (4-32) değerlerini kullanarak bu işlemcilerin özel durumlar için matris temsillerini oluşturalım.

Öncelikle  $\hat{\mu}_z$  işlemcisinin küresel harmoniğe uygulanmasını ve matris elemanlarını dikkate alarak atomik birimde matris temsilini bulalım.

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_z |l m\rangle &= i m |l m\rangle \\ \langle l m_1 | \hat{\mu}_z |l m_2\rangle &= i m_2 \langle l m_1 |l m_2\rangle = i m_2 \delta_{m_1, m_2} \\ \mu_{\mp} |l m\rangle &= \sqrt{l(l+1) - m_2(m_2 \mp 1)} |l m \mp 1\rangle \end{aligned} \quad (4-33)$$

şeklindedir.

$l=1$  için  $\hat{\mu}_z$  matrisini oluşturalım;

$\langle l m_1   \hat{\mu}_z   l m_2 \rangle$	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>-1</b>
<b>1</b>	$i$	0	0
<b>0</b>	0	0	0
<b>-1</b>	0	0	$-i$

**Tablo 4.1.**  $\hat{\mu}_z$  matrisinin elemanları

**Tablo 4.1.**'den

$$\hat{\mu}_z = \begin{pmatrix} i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \end{pmatrix} \quad (4-34)$$

olarak bulunur. Denklem (4-30) ve (4-32) kullanılarak,  $\hat{\mu}_x$  ve  $\hat{\mu}_y$  işlemcileri için aşağıdaki bağıntılar kolaylıkla yazılabilir.

$$\begin{aligned} \langle l m_1 | \hat{\mu}_x | l m_2 \rangle &= -\frac{1}{2i} \{ \langle l m_1 | \mu_+ | l m_2 \rangle + \langle l m_1 | \mu_- | l m_2 \rangle \} \\ &= -\frac{1}{2i} \{ \sqrt{l(l+1)-m_2(m_2+1)} \delta_{m_1, m_2+1} + \sqrt{l(l+1)-m_2(m_2-1)} \delta_{m_1, m_2-1} \} \end{aligned} \quad (4-35)$$

$$\begin{aligned} \langle l m_1 | \hat{\mu}_y | l m_2 \rangle &= \frac{1}{2} \{ \langle l m_1 | \mu_+ | l m_2 \rangle - \langle l m_1 | \mu_- | l m_2 \rangle \} \\ &= \frac{1}{2} \{ \sqrt{l(l+1)-m_2(m_2+1)} \delta_{m_1, m_2+1} - \sqrt{l(l+1)-m_2(m_2-1)} \delta_{m_1, m_2-1} \} \end{aligned} \quad (4-36)$$

Böylece  $l=1$  için,  $\hat{\mu}_x$  ve  $\hat{\mu}_y$  işlemcilerinin matris temsilleri sırasıyla,

$$\hat{\mu}_x = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 0 & i & 0 \\ i & 0 & i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \quad (4-37)$$

$$\hat{\mu}_y = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4-38)$$

şeklinde yazılır.

#### 4.2.4. Manyetik Çift-Kutup Moment İşlemcileri için Komutasyon Bağlıları

Manyetik çift-kutup moment işlemcileri için matris temsilleri kullanılarak,  $l = 1$  için komutasyon bağıntıları

$$\begin{aligned} [\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_y] &= \hat{\mu}_x \hat{\mu}_y - \hat{\mu}_y \hat{\mu}_x \\ &= - \begin{pmatrix} i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \end{pmatrix} = -\hat{\mu}_z \end{aligned} \quad (4-39)$$

olarak bulunur. Benzer şekilde  $[\hat{\mu}_y, \hat{\mu}_z]$  için komutasyon bağıntısı yazılır ve gerekli işlemler yapılırsa

$$\begin{aligned} [\hat{\mu}_y, \hat{\mu}_z] &= \hat{\mu}_y \hat{\mu}_z - \hat{\mu}_z \hat{\mu}_y \\ &= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ -i & 0 & -i \\ 0 & -i & 0 \end{pmatrix} = -\hat{\mu}_x \end{aligned} \quad (4-40)$$

şeklinde yazılır.  $[\hat{\mu}_z, \hat{\mu}_x]$  için komutasyon bağıntısı yazılır ve gerekli işlemler yapılırsa

$$\begin{aligned}
[\hat{\mu}_z, \hat{\mu}_x] &= \hat{\mu}_z \hat{\mu}_x - \hat{\mu}_x \hat{\mu}_z \\
&= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = -\hat{\mu}_y
\end{aligned} \tag{4-41}$$

elde edilir. Ayrıca  $\hat{\mu}_x$ ,  $\hat{\mu}_y$  ve  $\hat{\mu}_z$  matris temsilleri kullanılarak gerekli işlemler sonucunda

$$\begin{aligned}
\hat{\mu}^2 &= \hat{\mu}_x^2 + \hat{\mu}_y^2 + \hat{\mu}_z^2 \\
&= -2I
\end{aligned} \tag{4-42}$$

bulunur. Burada  $I$  birim matrisi göstermektedir.  $\hat{\mu}^2$  işlemcisinin  $\hat{\mu}_x$ ,  $\hat{\mu}_y$  ve  $\hat{\mu}_z$  komutasyon bağıntıları

$$[\hat{\mu}^2, \hat{\mu}_x] = [\hat{\mu}^2, \hat{\mu}_y] = [\hat{\mu}^2, \hat{\mu}_z] = 0 \tag{4-43}$$

şeklinindedir. Bu bağıntılara göre,  $\hat{\mu}^2$  işlemcisi bileşenleri ile sıra değiştirebilmektedir.

#### 4.2. 5. Manyetik Çok-Kutup Moment İntegrallerinin x- ve y-Bileşenlerinin Hesaplanması

Manyetik çok-kutup moment integralinin genel ifadesi denklem (4-24)'teki integralin içindeki  $\hat{\mu}_i(\vec{r}_0)$  ifadesi yerine  $\hat{\mu}_x$  alınırsa

$$M_{n_1 l_1 m_1, \nu \sigma, n_2 l_2 m_2}^{(\text{manyetik})}(\alpha, \beta; \bar{R}_{0b}, \bar{R}_{ab}) = \frac{2}{\nu + 1} \sum_{\sigma' = -(\nu-1)}^{\nu-1} a_{\nu \sigma, \sigma'}^1 \sum_{t=0}^{\nu-1} \sum_{u=-t}^t \Omega_{(\nu-1)\sigma', tu}^* (\bar{R}_{0b}) \left( \frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2}$$

$$\sum_{t=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} \langle l_2 m_2 | tu | l m_2 - u \rangle \frac{\sqrt{(2(t+n_2))!}}{\sqrt{(2n_2)! (2\beta)^t}}$$

$$\int [\chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\alpha, \vec{r}_a)]^* \hat{\mu}_x \chi_{t+n_2, l}^{m_2-u}(\beta, \vec{r}_b) dV \quad (4-44)$$

olarak düzenlenebilir. Bu ifadedeki integral

$$\begin{aligned} I &= \int [\chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\alpha, \vec{r}_a)]^* (\hat{\mu}_x \chi_{t+n_2, l}^{m_2-u}(\beta, \vec{r}_b)) dV \\ &= -\frac{1}{2i} \left\{ \langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1} | \mu_+ | \chi_{t+n_2, l}^{m_2-u} \rangle + \langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1} | \mu_- | \chi_{t+n_2, l}^{m_2-u} \rangle \right\} \\ &= -\frac{1}{2i} \left\{ \sqrt{l(l+1) - (m_2 - u)(m_2 - u + 1)} \langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1} | \chi_{t+n_2, l}^{m_2-u+1} \rangle \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{l(l+1) - (m_2 - u)(m_2 - u - 1)} \langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1} | \chi_{t+n_2, l}^{m_2-u-1} \rangle \right\} \end{aligned} \quad (4-45)$$

olarak yazılabilir. Bu ifadedeki integral

$$\begin{aligned} I &= -\frac{1}{2i} \left\{ \sqrt{l(l+1) - (m_2 - u)(m_2 - u + 1)} \int [\chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\alpha, \vec{r}_a)]^* \chi_{t+n_2, l}^{m_2-u+1}(\beta, \vec{r}_b) dV \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{l(l+1) - (m_2 - u)(m_2 - u - 1)} \int [\chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\alpha, \vec{r}_a)]^* \chi_{t+n_2, l}^{m_2-u-1}(\beta, \vec{r}_b) dV \right\} \end{aligned} \quad (4-46)$$

şeklinde ifade edilir. Elde edilen bu ifade denklem (4-44)'te yerine yazılır ve kaynak [47]'deki Fourier dönüşümü ile elde edilmiş farklı perdeleme sabitli örtme integrali cinsinden

$$\begin{aligned} M_{n_1 l_1 m_1, \nu \sigma, n_2 l_2 m_2}^{(manyetik)}(\alpha, \beta; \vec{R}_{0b}, \vec{R}_{ab}) &= \frac{2}{\nu + 1} \sum_{\sigma' = -(\nu-1)}^{\nu-1} a_{\nu \sigma, \sigma'}^1 \sum_{t=0}^{\nu-1} \sum_{u=-t}^t \Omega_{(\nu-1)\sigma', tu}^*(\vec{R}_{0b}) \left( \frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} \\ &\quad \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} \binom{(2)}{l_2 m_2 | tu | l m_2 - u} \frac{\sqrt{(2(t+n_2))!}}{\sqrt{(2n_2)! (2\beta)^t}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left\{ \frac{i}{2} \left\{ \sqrt{l(l+1) - (m_2 - u)(m_2 - u + 1)} S_{n_1 l_1 m_1}^{t+n_2 l(m_2-u+1)}(\alpha, \beta, \bar{R}_{ab}) \right. \right. \\
& \left. \left. + \sqrt{l(l+1) - (m_2 - u)(m_2 - u - 1)} S_{n_1 l_1 m_1}^{t+n_2 l(m_2-u-1)}(\alpha, \beta, \bar{R}_{ab}) \right\} \right\} \quad (4-47)
\end{aligned}$$

biçiminde yazılır. Aynı perdeleme sabitli örtme integralleri cinsinden ise

$$\begin{aligned}
M_{n_1 l_1 m_1, \nu \sigma, n_2 l_2 m_2}^{(manyetik)}(\alpha, \alpha; \bar{R}_{0b}, \bar{R}_{ab}) &= \frac{2}{\nu + 1} \sum_{\sigma' = -(\nu-1)}^{\nu-1} a_{\nu \sigma, \sigma'}^1 \sum_{t=0}^{\nu-1} \sum_{u=-t}^t \Omega_{(\nu-1)\sigma', tu}^*(\bar{R}_{0b}) \left( \frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} \\
& \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} \langle l_2 m_2 | tu | l m_2 - u \rangle \frac{\sqrt{(2(t+n_2))!}}{\sqrt{(2n_2)!} (2\alpha)^t} \\
& \left\{ \frac{i}{2} \left\{ \sqrt{l(l+1) - (m_2 - u)(m_2 - u + 1)} S_{n_1 l_1 m_1}^{t+n_2 l(m_2-u+1)}(\alpha, \alpha, \bar{R}_{ab}) \right. \right. \\
& \left. \left. + \sqrt{l(l+1) - (m_2 - u)(m_2 - u - 1)} S_{n_1 l_1 m_1}^{t+n_2 l(m_2-u-1)}(\alpha, \alpha, \bar{R}_{ab}) \right\} \right\} \quad (4-48)
\end{aligned}$$

olarak yazılır.

Manyetik çok-kutup moment integralinin genel ifadesi denklem (4-24)'teki integralin içindeki  $\hat{\mu}_i(\bar{r}_0)$  ifadesi yerine  $\hat{\mu}_y$  alınırsa

$$\begin{aligned}
M_{n_1 l_1 m_1, \nu \sigma, n_2 l_2 m_2}^{(manyetik)}(\alpha, \beta; \bar{R}_{0b}, \bar{R}_{ab}) &= \frac{2}{\nu + 1} \sum_{\sigma' = -(\nu-1)}^{\nu-1} a_{\nu \sigma, \sigma'}^{-1} \sum_{t=0}^{\nu-1} \sum_{u=-t}^t \Omega_{(\nu-1)\sigma', tu}^*(\bar{R}_{0b}) \left( \frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} \\
& \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} \langle l_2 m_2 | tu | l m_2 - u \rangle \frac{\sqrt{(2(t+n_2))!}}{\sqrt{(2n_2)!} (2\beta)^t} \\
& \int [\chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\alpha, \bar{r}_a)]^* \hat{\mu}_y \chi_{t+n_2, l}^{m_2-u}(\beta, \bar{r}_b) dV \quad (4-49)
\end{aligned}$$

olarak düzenlenebilir. Bu ifadedeki integralin çözümü için

$$\begin{aligned}
I &= \int [\chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\alpha, \vec{r}_a)]^* (\hat{\mu}_y \chi_{t+n_2, l}^{m_2-u}(\beta, \vec{r}_b)) dV \\
&= \frac{1}{2} \left\{ \langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1} | \mu_+ | \chi_{t+n_2, l}^{m_2-u} \rangle - \langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1} | \mu_- | \chi_{t+n_2, l}^{m_2-u} \rangle \right\} \\
&= \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{l(l+1) - (m_2 - u)(m_2 - u + 1)} \langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1} | \chi_{t+n_2, l}^{m_2-u+1} \rangle \right. \\
&\quad \left. - \sqrt{l(l+1) - (m_2 - u)(m_2 - u - 1)} \langle \chi_{n_1, l_1}^{m_1} | \chi_{t+n_2, l}^{m_2-u-1} \rangle \right\} \tag{4-50}
\end{aligned}$$

şeklinde elde edilir. Elde edilen bu ifade denklem (4-49)'da yerine yazılır ve kaynak [47]'deki Fourier dönüşümü ile elde edilmiş farklı perdeleme sabitli örtme integrali yardımıyla

$$M_{n_1 l_1 m_1, \nu \sigma, n_2 l_2 m_2}^{(\text{manyetik})}(\alpha, \beta; \vec{R}_{0b}, \vec{R}_{ab}) = \frac{2}{\nu + 1} \sum_{\sigma' = -(\nu-1)}^{\nu-1} a_{\nu \sigma, \sigma'}^{-1} \sum_{t=0}^{\nu-1} \sum_{u=-t}^t \Omega_{(\nu-1)\sigma', tu}^* (\vec{R}_{0b}) \left( \frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2}$$

$$\sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} \langle l_2 m_2 | tu | l m_2 - u \rangle \frac{\sqrt{(2(t+n_2))!}}{\sqrt{(2n_2)!} (2\beta)^t}$$

$$\left\{ \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{l(l+1) - (m_2 - u)(m_2 - u + 1)} S_{n_1 l_1 m_1}^{t+n_2 l (m_2 - u + 1)}(\alpha, \beta, \vec{R}_{ab}) \right. \right.$$

$$\left. \left. - \sqrt{l(l+1) - (m_2 - u)(m_2 - u - 1)} S_{n_1 l_1 m_1}^{t+n_2 l (m_2 - u - 1)}(\alpha, \beta, \vec{R}_{ab}) \right\} \right\}$$

(4-51)

biçiminde yazılır. Aynı perdeleme sabitli örtme integralleri cinsinden ise



$$\begin{aligned}
M_{n_1 l_1 m_1, \nu \sigma, n_2 l_2 m_2}^{(\text{manyetik})}(\alpha, \alpha; \bar{R}_{0b}, \bar{R}_{ab}) &= \frac{2}{\nu + 1} \sum_{\sigma' = -(\nu-1)}^{\nu-1} a_{\nu \sigma, \sigma'}^{-1} \sum_{t=0}^{\nu-1} \sum_{u=-t}^t \Omega_{(\nu-1)\sigma', tu}^* (\bar{R}_{0b}) \left( \frac{4\pi}{2t+1} \right)^{1/2} \\
&\sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} \langle l_2 m_2 | tu | l m_2 - u \rangle \frac{\sqrt{(2(t+n_2))!}}{\sqrt{(2n_2)!} (2\alpha)^t} \\
&\left\{ \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{l(l+1) - (m_2 - u)(m_2 - u + 1)} S_{n_1 l_1 m_1}^{t+n_2 l(m_2-u+1)}(\alpha, \alpha, \bar{R}_{ab}) \right. \right. \\
&\left. \left. - \sqrt{l(l+1) - (m_2 - u)(m_2 - u - 1)} S_{n_1 l_1 m_1}^{t+n_2 l(m_2-u-1)}(\alpha, \alpha, \bar{R}_{ab}) \right\} \right\}
\end{aligned} \tag{4-52}$$

olarak ifade edilir.

## 5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Moleküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelendiğinde, çözümü oldukça zor ve karmaşık moleküler integrallerle karşılaşmaktadır. Bu yüzden, moleküler integrallerin çözümü için pek çok yaklaşık yöntem kullanılmaktadır. HFR yönteminin uygulanması sonucunda atomik orbitaller bazında çok sayıda bir- ve iki-elektronlu moleküler integral ile karşılaşmaktadır. Eğer bu moleküler integraller,  $S_{n_1, l_1, m_1}^{n_2, l_2, m_2}(\alpha, \beta; \vec{R}_{ab})$  örtme integralleri cinsinden oluşturulabilirlerse çözümleri daha da kolaylaşmaktadır.

Kuantum mekaniğinde bir moleküler sistem incelenirken, sistemin enerjisinin belirlenmesi dışında en önemli parametrelerden bir tanesi de molekülün sahip olduğu yük dağılımının incelenmesidir. Moleküllerin yük dağılımları ise, elektrik çok-kutup momentler cinsinden ifade edilmektedir. Moleküllerin elektrik ve manyetik çok-kutup momentlerinin belirlenmesi ile ilgili son zamanlarda yapılmış olan çalışmaların çoğu teoriktir. Elektrik çok-kutup moment integralleri için yapılmış olan [66-71] teorik çalışmalarında ve manyetik çok-kutup moment integralleri ile ilgili yapılmış olan [64, 65], [72, 73] teorik çalışmalarında genellikle STO'ların taşıma bağıntıları kullanılmıştır. Bu taşıma bağıntıları sayesinde üç-merkezli olan elektrik ve manyetik çok-kutup moment integralleri, iki-merkeze indirgenerek hesaplanmıştır.

Moleküler integrallerin hesaplanması sırasında, HFR denklemlerini analitik olarak çözmek için kullanılacak baz fonksiyonunun seçimi çok önemlidir. Çünkü, atomik orbitallerde kullanılacak olan baz fonksiyonu, çekirdeğe yakın ve uzak durumlardaki moleküler hesaplamalarda iyi sonuçlar vermeli, çok-merkezli moleküler integrallerin çözümünü kolaylaştırmalı ve büyük kuantum sayılarında deneysel sonuçlara yakın sonuçlar vermelidir. Bu yüzden, belirtilen özellikleri iyi sağladığı için bu çalışmada baz fonksiyonu olarak STO kullanılmıştır.

Bu çalışmada, STO'lar ve Fourier dönüşümü kullanılarak, elektrik ve manyetik çok-kutup moment integralleri analitik olarak hesaplanmıştır. Hem elektrik hem de manyetik çok-kutup integrallerinin genel ifadeleri üç-merkezlidir. İntegraller içerisindeki ilk STO  $\mathbf{a}$ -merkezinde, işlemciler  $\mathbf{0}$ -merkezinde ve diğer STO ise  $\mathbf{b}$ -

merkezindedir. Bu integral ifadelerinin iki-merkeze indirgenmesi için (3-85) ile verilen elektrik ve (3-87) ile verilen manyetik çok-kutup işlemcileri, **b**-merkezine taşınmıştır. Analitik olarak hesaplanan elektrik ve manyetik çok-kutup moment integrallerinin genel ifadeleri olan denklem (3-84) ve denklem (3-86) göz önünde bulundurulduğunda,

$$M_{nlm, \nu \sigma, n' l' m'}^{(elek. veya many.)}(\alpha, \beta; \vec{R}_{0b}, \vec{R}_{ab}) = \int \chi_{nlm}^*(\alpha, \vec{r}_a) \hat{M}_{\nu \sigma}^{(elek. veya many.)}(\vec{r}_0) \chi_{n'l'm'}(\beta, \vec{r}_b) dV \quad (5-1)$$

biçimine  $\vec{r}_0$ ,  $\vec{r}_a$  ve  $\vec{r}_b$  konumlarına bağlı, üç-merkezli bir integral ile karşılaşılır. Bu konumlar **Şekil 3.11**'de gösterilmiştir. Hem elektrik çok-kutup moment integrali hem de manyetik çok-kutup moment integrali hesaplanırken, sadece  $\vec{r}_0$  konumunda merkezlenmiş işlemci değişmektedir. Bu işlemcilerin almış olduğu değerler haricinde analitik hesaplamalar benzerdir. Her iki çok-kutup moment integrali de hesaplanırken, işlemciler  $\vec{r}_0$  ile konumlandırılan merkezden  $\vec{r}_b$  ile konumlandırılan merkeze taşınmış ve iki-merkezli çok-kutup moment integral ifadeleri oluşturulmuştur.

Elektik çok-kutup moment integralleri, iki farklı durum için analitik olarak hesaplanmıştır. Bunlardan ilki, işlemci **b**-merkezli olarak yazılıp Fourier dönüşümü alınırken karşılaşılan üç küresel harmoniğin çarpımı için (2-10)'nun kullanılması sonucu (4-12) ve (4-14) ile verilen genel ifadelerin bulunmasıdır. İkinci durum ise, işlemci **b**-merkezli olarak yazılıp Fourier dönüşümü alınmadan önce, karşılaşılan aynı merkezli iki küresel harmoniğin çarpımı için (2-11)'in kullanılması sonucu, (4-17) ve (4-18) ile verilen genel denklemlerin elde edilmesidir. Elektrik çok-kutup moment integralleri için bulunan her iki genel ifade; örtme integralleri, toplamlar, sabit değişkenler, Gaunt katsayıları ve Binom katsayıları içermektedir.

Manyetik çok-kutup moment integrallerinin hesaplanırken, elektrik çok-kutup moment integrallerinde olduğu gibi işlemci **b**-merkezli olarak yazılmıştır. Fakat manyetik çok-kutup moment integralleri için oluşturulan denklem (4-24) genel ifadesi

$$\int [\chi_{n_1, l_1}^{m_1}(\alpha, \vec{r}_a)]^* \hat{\mu}_i(\vec{r}_0) \chi_{t+n_2, l}^{m_2-u}(\beta, \vec{r}_b) dV \quad (5-2)$$

biçiminde integral içermektedir. Bu integral örtme integrali değildir. Bu yüzden denklem (4-24) içerisindeki  $\sum_{i=-1}^1$  toplamının ürettiği  $i = -1, 0, 1$  değerleri için  $\hat{\mu}_i(\vec{r}_0)$  çift-kutup moment işlemcisinin bileşenleri  $\mathbf{b}$ -merkezli olarak yazılmış ve oluşan integraller analitik olarak hesaplanmıştır. Manyetik çok-kutup moment integrallerinin z-bileşeni için küresel koordinatlarda

$$\hat{\mu}_0 = \hat{\mu}_z = \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (5-3)$$

olarak alınıp farklı ve aynı perdeleme sabitleri cinsinden, (4-25) ve (4-26) ile verilen analitik çözümler bulunmuştur. Fakat manyetik çok-kutup moment integrallerinin  $\hat{\mu}_1 = \hat{\mu}_x$  ve  $\hat{\mu}_{-1} = \hat{\mu}_y$  bileşenlerinin küresel koordinatlardaki değerlerinin kullanımı matematiksel hesaplamalarda zorluklar oluşturmaktadır. Bu yüzden, bu işlemcilerin, arttırma ( $\hat{\mu}_+$ ) ve azaltma ( $\hat{\mu}_-$ ) işlemcileri cinsinden değerleri kullanılarak matris temsilleri oluşturulmuştur. Bu matris temsilleri sayesinde analitik hesaplamalarda büyük kolaylıklar sağlanmıştır. Böylece  $\hat{\mu}_1 = \hat{\mu}_x$  ve  $\hat{\mu}_{-1} = \hat{\mu}_y$  çift-kutup moment işlemcileri için farklı ve aynı perdeleme sabitleri cinsinden manyetik çok-kutup moment integrallerinin sırasıyla; (4-47), (4-48), (4-51) ve (4-52) analitik çözümleri bulunmuştur.

Sonuç olarak, üç-merkezli elektrik ve manyetik çok-kutup moment integrallerinin ikisi de iki-merkeze indirgenip analitik olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, manyetik çok-kutup momentlerin x-, y- ve z-bileşenleri için matris temsilleri oluşturulmuş ve her bileşen için ayrı ayrı analitik hesaplamalar yapılmıştır. Tüm moleküler integraller örtme integralleri cinsinden oluşturulabilmektedir. Dolayısıyla, bu çalışmada elde edilen tüm analitik hesaplamalar örtme integralleri cinsinden ifade edilmiştir.

## 6. ÖNERİLER

Bu tezde elde edilmiş olan analitik ifadeler kullanılarak aşağıdaki bazı çalışmalar önerilebilir:

- Elektik çok-kutup moment integralleri için yapılacak bir sayısal hesaplamada denklem (4-17) ve (4-18), denklem (4-12) ve (4-14)'ten daha uygun olacaktır. Çünkü denklem (4-17) ve (4-18) ifadelerindeki toplamlar

$$\sum_{v'=0}^v \sum_{\sigma'=-v'}^{v'} \Omega_{v\sigma,v'\sigma'}^* (\vec{R}_{0b}) \left( \frac{4\pi}{2v'+1} \right)^{1/2} \sum_{L=L_{\min}}^{L_{\max}} \langle l' m' | v' \sigma' | L m' - \sigma' \rangle \quad (6-1)$$

ifadesinden görüldüğü gibi sonludur. Öte yandan genel denklem (4-12) ve (4-14) içerisinde ise

$$\sum_{v'=0}^v \sum_{\sigma'=-v'}^{v'} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{z=-k}^k \Omega_{v\sigma,v'\sigma'}^* (\vec{R}_{0b}) \left( \frac{8}{2v'+1} \right)^{1/2} \langle k z | v' \sigma' | l' m' \rangle k! (v' + n' - k)! 2^k (-1)^{2k} \quad (6-2)$$

şeklinde sonsuz toplam vardır.

- Manyetik çok-kutup moment integrallerinin  $x$ -,  $y$ - ve  $z$ -bileşenleri için sırasıyla, (4-47), (4-51) ve (4-25) eşitlikleri kullanılarak farklı perdeleme sabitli sayısal hesaplamalar yapılabilir. Ayrıca (4-48), (4-52) ve (4-26) eşitlikleri kullanılarak aynı perdeleme sabitli sayısal hesaplamalar yapılabilir.
- Bu çalışmada, çözümü yapılmış olan tüm moleküler integraller örtme integralleri cinsinden ifade edildiğinden sayısal hesaplamaları daha da kolay hale gelmiştir. Örtme integrali doğrusal moleküllerde ( $\theta = 0$  ve  $\phi = 0$  durumunda) daha rahat hesaplandığından, doğrusal moleküller için elektrik ve manyetik çok-kutup sayısal hesaplamalar yapılabilir.
- Elektrik ve manyetik momentler için elde edilen ifadeler kullanılarak, moleküller arası elektrik ve manyetik çok-kutup etkileşim enerjileri ile aşırı ince yapı yarılmalarında ortaya çıkan enerjiler hesaplanabilir.

## 7. EK A : STO'NUN BİR MERKEZDEN BAŞKA BİR MERKEZE TAŞINMASI

Küresel koordinatlarda  $(r_b, \theta_b, \phi)$ , pozitif z ekseninde orjinden  $R$  kadar uzakta merkezleşmiş bir  $B$  merkezli noktanın koordinatları olsun. Daha önce Bölüm 2'de verilen STO,  $B$  merkezli olarak yeniden şöyle yazılabilir:

$$\chi_b = N_b \left\{ r_b^{l_b} Y_{l_b}^m(\theta_b, \phi) \right\} \left\{ r_b^{n_b - l_b - 1} e^{-c_b r_b} \right\}, \quad (\text{A-1})$$

parantezler içindeki ilk nicelik, düzenli küresel harmonik ve ikinci ifade ise, orbitalin radyal kısmıdır.  $B'$ de merkezleşmiş bir STO,  $A$  merkezine iki basamakta taşınır. Birinci basamakta  $B'$ de merkezleşmiş düzenli küresel harmonik, ikinci basamakta ise, yine  $B'$ de merkezleşmiş radyal kısım  $A$  merkezine taşınır [74].

### **$B'$ de Merkezleşmiş Düzgün Katı Harmoniğin $A$ Merkezine Taşınması**

$B'$  de Merkezleşmiş düzgün katı harmoniğin  $A$  merkezine taşınması işlemi aşağıda verilen sonlu terime sahip ifadenin kullanılması ile elde edilir [75, 76].

$$r_b^{l_b} Y_{l_b}^m(\theta_b, \phi_b) = (-1)^m a_{l_b}^{|m|} \sum_{\mu=|m|}^{l_b} \frac{(-1)^\mu}{a_\mu^{|m|}} F_{\mu+|m|}(l_b + |m|) R^{l_b - \mu} r^\mu Y_\mu^m(\theta, \phi), \quad (\text{A-2})$$

Burada  $F_{\mu+|m|}(l_b + |m|)$  binom katsayısıdır ve

$$a_{l_b}^m = \sqrt{\frac{2l_b + 1}{2} \frac{(l_b - m)!}{(l_b + m)!}} \quad (\text{A-3})$$

şeklinde tanımlanmıştır.

### **B Merkezli Küresel STO' nun A' da Tek Merkezli Olarak Açılımı**

Radyal değişken  $r'$  nin, orbital kuvvetlerinin artan küresel kısmı seriye açılabilir:

$$r_b^q e^{-c_b r_b} = \sqrt{2\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\nu=0}^{\min(k,q)} (-1)^\nu \binom{q}{\nu} R_k^\nu(c_b r_\zeta, \cos\theta) r_\zeta^k r_\gamma^{-k+q} e^{-c_b r_\gamma}, \quad (\text{A-4})$$

olur [74]. Burada  $q$  negatif olmayan tamsayıdır,

$$r_\zeta = \min(r, R); \quad r_\gamma = \max(r, R),$$

Açılımın katsayısı aşağıdaki gibi olur,

$$R_k^\nu(c_b r_\zeta, \cos\theta) = \nu! \sum_j \binom{j}{j-\nu} c_b^{j-\nu} \left\{ \frac{1}{k!} \sum_\varepsilon^{(2)} \frac{\beta_\varepsilon^{k,j}}{a_\varepsilon^0} Y_\varepsilon^0(\theta, \phi) \right\} r_\gamma^{j-\nu}. \quad (\text{A-5})$$

Bu eşitlikte,  $\sum^{(2)}$  ifadesi toplamın ikişer ikişer arttığını gösterir.  $\max(\nu, 1 - \delta_{k,0}) \leq j \leq k$  ve  $k - j - p(j,0) + 2\delta_{k-j-p(j,0),-1} \leq \varepsilon \leq k$  olarak verilir. Burada  $\delta$  Kronecker deltadır ve  $p$  ise aşağıda tanımlanmıştır:

$$p(n, m) = [1 - (-1)^{n+m}] / 2.$$

Ayrıca,

$$\beta_\varepsilon^{k,j} = 2(a_\varepsilon^0)^2 \sum_\lambda T_k^{\lambda,j} \sum_\eta \frac{\omega_\eta^{\varepsilon,0}}{\lambda + \varepsilon - 2\eta + 1} \quad (\text{A-6})$$

ve

$$\max[2j - k, p(k, 0)] \leq \lambda \leq k$$

$$0 \leq \eta \leq [\varepsilon / 2].$$

[t]: t' den daha küçük tamsayı değerin alır ve sonuçta:

$$\omega_v^{l,m} = (-1)^v \frac{(2l - 2v)!}{2^l (l - m - 2v)! (l - v)! v!}, \quad (\text{A-7})$$

ve

$$T_k^{\lambda,j} = (-1)^{k-\lambda/2} F_{k-\lambda}(k) F_{k+\lambda-2j}(k + \lambda - j - 1)(k - \lambda - 1)!! (k + \lambda - 2j - 1)!!, \quad (\text{A-8})$$

Yukarıdaki formülde  $n!!$ , çift faktöriyel fonksiyonudur [77]. Ayrıca,

$$(2n)!! = 2.4.6 \dots 2n \quad (\text{A-9})$$

$$(2n+1)!! = 1.3.5 \dots (2n+1) \quad (\text{A-10})$$

biçimindedir. Moleküler integrallerin hesaplanmasında STO'ların taşınması [78-81] kaynaklarında da belirtildiği gibi büyük kolaylıklar sağlamaktadır. Bu taşıma işlemleri sonunda moleküler integrallerdeki merkez sayısı azaltılmaktadır.



## 8. EK B : TENSÖRLER

Bu ek oluşturulurken [24], [82-87] kaynaklarından faydalanılmıştır. Fizik yasalarının matematiksel ifadesinde koordinat sistemleri önemli bir rol oynar. Bununla birlikte, fizik yasaları veya fiziksel sonuçlar koordinat sisteminin seçiminden bağımsızdır. Yani koordinat sistemi nasıl seçilirse seçilsin fizik yasaları değişmez. Fizik yasalarının aynı kalması koşulu tensör analizi konusunu oluşturmaktadır.

Vektör ve tensör analizi; kuantum mekaniği, geometri, analiz ve doğrusal cebir gibi pek çok alandaki kavramların gelişmesinde oldukça önemli rol oynamıştır. Vektör analizi; diferansiyel geometri ve eğri teorisi ile ilgili geniş bir uygulama alanına sahipken, tensör analizi ise diferansiyel geometrideki yüzey teorisi ve uzayların  $n$  boyuta genelleştirilmesi gibi daha karmaşık durumlar ile ilgilenmektedir.

Tensörlerin gösteriminde alt, üst yada karma indisler kullanılabilir ve bir tensörde tekrarlanan indisler dışındaki indislerin toplam sayısı o tensörün *mertebesini (rankını)* verir. Buna göre, skalerler, vektörler ve matrisler sırasıyla *sıfırıncı, birinci ve ikinci mertebeden* tensörlerdir. Bu nedenle; tensör kavramı, skaler, vektör ve matrisleri de içine alan daha genel bir kavramdır. Örneğin  $T^{ij}$ ,  $T_{ijk}$  ve  $T_{jklm}^{ik}$  tensörleri sırasıyla ikinci mertebeden *kontravaryant*, üçüncü mertebeden *kovaryant* ve dördüncü mertebeden *karma tensörler* (birinci mertebeden kontravaryant, üçüncü mertebeden kovaryant) olarak isimlendirilirler. Üç boyutlu uzayda bir skaler 1 bileşenli (veya  $3^0$ ), bir vektör 3 bileşenli (veya  $3^1$ ), ikinci-mertebeden bir tensör 9 bileşenli (veya  $3^2$ ) ve genel olarak  $n$ . mertebeden bir tensör  $3^n$  bileşenlidir.

Tensörlerin uygulamaları ile ilgili fiziksel bir örnek verilebilir. Eğer bir demet materyale, x-ekseni dik düzlem seçilip kuvvet uygulanarak iki parçaya bölünürse, materyal diğer yönlerde de kuvvete maruz kalır. Bu durum bir vektör ile temsil edilebilir ve  $P_{xx}$ ,  $P_{xy}$ ,  $P_{xz}$  şeklinde üç tane vektör bileşeni vardır. Buradaki ilk alt indis olan  $x$ , kuvvetin düzleme  $x$ -yönünden etki ettiğini gösterir. Benzer şekilde  $y$ -yönünden kuvvet uygulanırsa,  $P_{yx}$ ,  $P_{yy}$ ,  $P_{yz}$  vektör bileşenleri oluşur. Son olarak  $z$ -yönünden

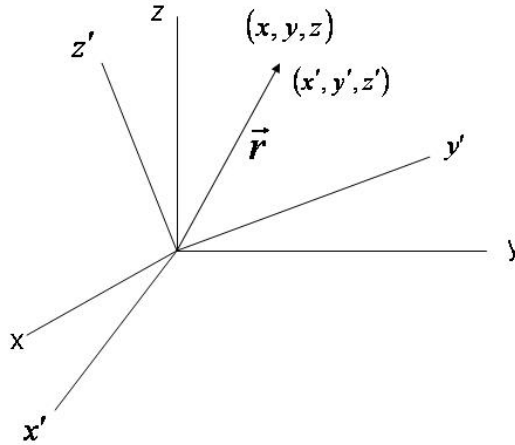
kuvvet uygulanırsa,  $P_{zx}$ ,  $P_{zy}$ ,  $P_{zz}$  vektör bileşenleri oluşur. Böylece materyaldeki bir nokta

$$\begin{pmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yx} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{B-1})$$

şeklindeki dokuz niceliğe sahip bir matris olarak tanımlanabilir. Bu ikinci-mertebeden tensör, gerilme tensörü olarak ta bilinir.

### Kartezyen Tensörleri

Burada, koordinat dönüşümlerinin yer değiştirme vektörlerine etkisi ve bu etki sonucunda oluşan tensörlerin belirlenmesi verilecektir. Eksenlerin çevrilmesi ile ilgili basit bir örnek verelim. Dik eksenin koordinatları  $(x, y, z)$  ve döndürülmüş öteki eksenin koordinatları da  $(x', y', z')$  olsun (**Şekil B.1**).



**Şekil B.1.** Dik koordinatların döndürülmesi.

Ayrıca **Tablo B.1.**'de  $(x, y, z)$  eksenini ile  $(x', y', z')$  eksenini arasındaki dokuz tane açının kosinüsleri verilmiştir.

	$x$	$y$	$z$
$x'$	$l_1$	$m_1$	$n_1$
$y'$	$l_2$	$m_2$	$n_2$
$z'$	$l_3$	$m_3$	$n_3$

**Tablo B.1.** Kartezyen tensör için yön kosinüsleri.

**Tablo B.1.**'deki  $l_2$ ,  $x$ -ekseni ile  $y'$ -ekseni arasındaki açıyı göstermektedir. **Şekil B.1.**'deki  $\vec{r}$  vektörü  $x, y, z$  veya  $x', y', z'$  bileşenlerinden oluşan iki koordinat sistemini temsil edebilir. Biz burada bu iki bileşen takımı arasındaki ilişkiyi bulmaya çalışacağız.  $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$  birim vektörleri  $(x, y, z)$  eksenindeki birim vektörler ve  $\hat{i}', \hat{j}', \hat{k}'$  ise  $(x', y', z')$  eksenindeki birim vektörler olmaktadır. O halde  $\vec{r}$  vektörü

$$\vec{r} = \hat{i}x + \hat{j}y + \hat{k}z = \hat{i}'x' + \hat{j}'y' + \hat{k}'z' \quad (\text{B-2})$$

olur ve bu vektör  $\hat{i}'$  birim vektörü ile skaler çarpılırsa aşağıdaki gibi yazılır ( $\hat{i}' \cdot \hat{i}' = 1$  ve  $\hat{i}' \cdot \hat{j}' = \hat{i}' \cdot \hat{k}' = 0$  olduğu göz önünde bulundurularak).

$$\vec{r} \cdot \hat{i}' = \hat{i} \cdot \hat{i}' x + \hat{j} \cdot \hat{i}' y + \hat{k} \cdot \hat{i}' z = x' \quad (\text{B-3})$$

İfadelerdeki  $\hat{i} \cdot \hat{i}'$  değeri  $\hat{i}$  ve  $\hat{i}'$  arasındaki açının kosinüsüdür. Yani,  $x$ -ekseni ile  $x'$ -eksenini temsil eden  $\hat{i}$  ve  $\hat{i}'$  birim vektörlerinin arasındaki açının kosinüsüdür. Bu yüzden **Tablo B.1.**'deki  $l_1$  değeri  $\hat{i} \cdot \hat{i}' = l_1$  eşitliğinden bulunmuştur. Benzer biçimde  $\hat{j} \cdot \hat{i}' = m_1$  ve  $\hat{k} \cdot \hat{i}' = n_1$  olmaktadır. Böylece denklem (B-3)

$$x' = l_1 x + m_1 y + n_1 z \quad (\text{B-4})$$

olur. Benzer şekilde  $\vec{r}$  vektörü  $\hat{j}'$  ve  $\hat{k}'$  birim vektörleriyle skaler çarpılır ve **Tablo B.1.** kullanılırsa

$$y' = l_2 x + m_2 y + n_2 z \quad (\text{B-5})$$

ve

$$z' = l_3 x + m_3 y + n_3 z \quad (\text{B-6})$$

biçiminde yazılır. Denklem (B-4), (B-5) ve (B-6)  $(x, y, z)$  koordinat ekseninden  $(x', y', z')$  koordinat eksenine dönüşmüş denklemler olarak adlandırılır. Aynı yolla,  $\vec{r}$  vektörü  $\hat{i}$ ,  $\hat{j}$ ,  $\hat{k}$  birim vektörleriyle skaler çarpılırsa,  $x, y, z$  değerleri  $x', y', z'$  cinsinden aşağıdaki gibi yazılır.

$$x = l_1 x' + l_2 y' + l_3 z' \quad (\text{B-7})$$

$$y = m_1 x' + m_2 y' + m_3 z' \quad (\text{B-8})$$

$$z = n_1 x' + n_2 y' + n_3 z' \quad (\text{B-9})$$

Elde edilen bu dönüşüm denklemleri matris notasyonunda ifade edilebilir. Denklem (B-4), (B-5) ve (B-6) matris notasyonunda aşağıdaki gibi yazılır.

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l_1 & m_1 & n_1 \\ l_2 & m_2 & n_2 \\ l_3 & m_3 & n_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad \text{veya} \quad \vec{r}' = A \vec{r} \quad (\text{B-10})$$

Benzer şekilde denklem (B-7), (B-8) ve (B-9) matris notasyonunda

$$\vec{r} = A^T \vec{r}' \quad (\text{B-11})$$

olarak verilir. Bu eşitlikteki  $A^T$  ifadesi  $A$ 'nın tranzpozudur.

### Kartezyen Vektörlerinin Belirlenmesi

Bir kartezyen vektörü  $\vec{V}$ , her dik koordinat sisteminde üç tane bileşene sahiptir. Eğer  $V_x, V_y, V_z$  bir koordinat sisteminin bileşenleri ve  $V'_x, V'_y, V'_z$  de döndürülmüş bir koordinat sisteminin bileşenleri ise denklem (B-10)'daki gibi düzenlenebilirler. Yani

$$\begin{pmatrix} V'_x \\ V'_y \\ V'_z \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{pmatrix} \quad \text{veya} \quad \vec{V}' = A\vec{V} \quad (\text{B-12})$$

olur. Buradaki  $A$  denklem (B-10)'daki dönü matrisidir. Notasyon değişimleri aşağıdaki gibi özetlenebilir;

$$\begin{aligned} x, y, z & \quad \text{yerine} \quad x_1, x_2, x_3 \\ x', y', z' & \quad \text{yerine} \quad x'_1, x'_2, x'_3 \\ V_x, V_y, V_z & \quad \text{yerine} \quad V_1, V_2, V_3 \\ V'_x, V'_y, V'_z & \quad \text{yerine} \quad V'_1, V'_2, V'_3 \end{aligned} \quad (\text{B-13})$$

$$\text{Denklem (B-10)'daki } A \text{ yerine } \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \text{ alınır.}$$

Yazılan bu yeni notasyonlara göre denklem (B-10)

$$x'_i = \sum_{j=1}^3 a_{ij} x_j, \quad i = 1, 2, 3, \quad (\text{B-14})$$

olur ve denklem (B-12) ise

$$V'_i = \sum_{j=1}^3 a_{ij} V_j, \quad i = 1, 2, 3, \quad (\text{B-15})$$

şeklinde ifade edilir. Daha sık kullanılan bu gösterim sayesinde, tensörlerin tanımlanması kolaylaşmaktadır.

### Kartezyen Tensörlerinin Belirlenmesi

Bir vektör birinci-mertebeden tensör olarak tanımlanmıştı. İkinci-mertebeden bir kartezyen tensör tüm dik koordinat sistemlerinde dokuz bileşene sahiptir. Eğer bir sistemdeki bileşenleri  $T_{ij}$  olarak adlandırırsak ( $i = j = 1, 2, 3$  değerlerini alır), döndürülmüş sistemdeki  $T'_{kl}$  bileşenleri ise

$$T'_{kl} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_{ki} a_{lj} T_{ij}, \quad k, l = 1, 2, 3, \quad (\text{B-16})$$

şeklinde olur. Buradaki  $a$ 'lar  $M$  dönü matrisindeki yön kosinüsleridir.

İkinci-mertebeden tensörler için basit bir örnek verilebilir. Bunun için  $\vec{U}$  ve  $\vec{V}$  şeklinde iki vektör ele alalım. Bu vektörlerin bileşenleri  $U_1, U_2, U_3$  ve  $V_1, V_2, V_3$  kullanılarak aşağıdaki gibi düzenleme yapılabilir:

$$\begin{pmatrix} U_1 V_1 & U_1 V_2 & U_1 V_3 \\ U_2 V_1 & U_2 V_2 & U_2 V_3 \\ U_3 V_1 & U_3 V_2 & U_3 V_3 \end{pmatrix} \quad (\text{B-17})$$

Bu düzenleme  $\vec{U} \vec{V}$  çarpımı (skaler veya vektörel çarpım değil) ile ikinci-mertebeden tensörün dokuz tane niceliği olarak gösterilebilir.  $\vec{U}$  ve  $\vec{V}$  vektörlerinin döndürülmüş koordinat eksenindeki bileşenleri denklem (B-15) yardımıyla

$$U'_k = \sum_{i=1}^3 a_{ki} U_i, \quad V'_l = \sum_{j=1}^3 a_{lj} V_j \quad (\text{B-18})$$

şeklinde düzenlenir. Bu yüzden ikinci-mertebeden tensör  $\vec{U} \vec{V}$

$$U'_k V'_l = \sum_{i=1}^3 a_{ki} U_i \sum_{j=1}^3 a_{lj} V_j = \sum_{i,j=1}^2 a_{ki} a_{lj} U_i V_j \quad (\text{B-19})$$

olur. Buna göre denklem (B-16)'daki  $T_{ij} = U_i V_j$  ve  $T'_{kl} = U'_k V'_l$  olmaktadır. Denklem (B-16) genelleştirilebilir. Örneğin, dördüncü-mertebeden kartezyen tensör  $3^4$  veya 81 bileşenli  $T_{ijkl}$  ile, tüm dik koordinat sistemlerinde döndürülmüş koordinatlar sistemi arasında

$$T'_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_{i,j,k,l} a_{\alpha i} a_{\beta j} a_{\gamma k} a_{\delta l} T_{ijkl} \quad (\text{B-20})$$

bağıntısı vardır. Buradaki  $i, j, k, l$  indisleri 1, 2, 3 değerlerini alırlar.

### Sıfıncı Mertebeden Tensörler

Denklem (B-15) ile verilen birinci-mertebe, (B-16) ile verilen ikinci-mertebe, (B-20) ile verilen dördüncü-mertebe tensör dönüşüm ifadelerine benzer şekilde  $S$  ile verilen sıfıncı-mertebe bir tensör için dönüşüm

$$S' = S \quad (\text{B-21})$$

olmaktadır. Bir başka deyişle, sıfıncı-mertebeden bir tensör sadece bir bileşene sahiptir ve bu bileşen dönme ekseninin değişiminden etkilenmemektedir. Bundan dolayı sıfıncı-mertebeden tensör invaryant veya skaler olarak adlandırılır.

### Tensör Alt İndislerinin Gösterimi

Denklem (B-15), (B-16), (B-19) ve (B-20) ile verilen ifadelerdeki  $a$  katsayılardaki alt indislerin daha basit ifadeleri aşağıdaki gibi verilebilir:

$a_i a_i$  veya  $a_j a_j$  veya  $a_k a_k$  ifadeleri  $a_1^2 + a_2^2 + a_3^2$  anlamına gelmektedir.

$a_{ij} b_{jk}$  ifadesi ise  $a_{i1} b_{1k} + a_{i2} b_{2k} + a_{i3} b_{3k}$  anlamına gelmektedir.

## 9. KAYNAKLAR

- [1] **Buckingham, A. D., 1967.** Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces, *Adv. Chem. Phys.*, **12**, 107-142.
- [2] **Stogryn, P. E., Stogryn, A. P., 1966.** Molecular multipole moments, *Mol. Phys.*, **11**, 371-393.
- [3] **Levine, B.F., Bethea, C.G., 1978.** Ultraviolet dispersion of the donor-acceptor charge transfer contribution to the second order hyperpolarizability, *J. Chem. Phys.*, **69**, 5240.
- [4] **Rajan, S., Lalita, K., Babu, S.V., 1974.** Multipole NMR IV, *J. Magn. Reson.*, **16**, 115.
- [5] **Gray, C.G., 1969.** Spherical tensor theory for second order polarizability, *J. Chem. Phys.*, **50**, 549.
- [6] **Baron, L.D., Buckingham, A.D., 1975.** Chemical shift of organic molecules, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **26**, 381.
- [7] **Schwartz, C., 1955.** Theory of hyperfine structure, *Phys. Rev.*, **97**, 380-395.
- [8] **Magnasco, V., Costa, C., Figari, G., 1990.** A model for the elementary prediction of the angular geometries of van der Waals dimers, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **204**, 229.
- [9] **Buckingham, A.D., Fowler, P.W., 1985.** A cartesian theory for the second order hyperpolarizability, *Can. J. Chem.*, **63**, 2018.
- [10] **Özdoğan, T., 2007.** Unified treatment for arbitrary-rank cartesian electric and magnetic multipole moment operators, *J. Math. Chem.*, **42**, 2, 201-214.
- [11] **Atkins, P., Friedman, R., 2005.** *Molecular quantum mechanics*, Fourth Edt., Oxford University Press, New York.
- [12] **Kato, T., 1951.** Fundamental properties of hamiltonian operators of Schrödinger type, *Trans. Amer. Math. Soc.*, **70**, 195.
- [13] **Klahn, B., Morgan, J.D., 1984.** Rates of convergence of variational calculations and of expectation values, *J. Chem. Phys.*, **81**, 410-433.
- [14] **Condon, E.U., Shortly, G.H., 1970.** *The theory of atomic spectra*, Cambridge University Press, Cambridge, England.
- [15] **Homeir, H.H.H., Steinborn, E.O., 1993.** Programs for the evaluation of nuclear attraction integrals with B functions, *Comp. Phys. Commun.*, **77**, 135-151.



- [16] Homeir, H.H.H., Steinborn, E.O., 1996. Some properties of the coupling coefficients of real spherical harmonics and their relation to Gaunt coefficients, J. Mol. Struct. (Theochem), **368**, 31-37.
- [17] Stephen, W., 2003 . *The mathematica book*, 5th ed., Wolfram Research, Inc., Copyright ©, Champaign, USA.
- [18] Gülcü, A., 2004. *Mathematica 5 bilgisayar destekli matematik*, Nobel Yayın, Ankara.
- [19] Abell, M.L., Braselton, J.P., 1994. *Mathematica by example*, Revised Edt., Academic Press, Inc., Copyright ©, London.
- [20] Weniger, E.J., Steinborn, E.O., 1983. The Fourier transforms of some exponential-type basis functions and their relevance to multicenter problems, J. Chem. Phys. **78**,10, 6121-6132.
- [21] J. C. Slater, 1930. Atomic shielding constants, Phys. Rev., **36**, 57-64.
- [22] Magnus, W., Oberhettinger, F., Soni, R. P., 1966. *Formulas and theorems for the special functions of mathematical physics*, Springer, New York.
- [23] Gradshteyn I.S., Ryzhik, I.M., 2000. *Tables of integrals sums series and products*, Sixth Edt. Academic Press, New York.
- [24] Arfken B.G, Weber H.J., 1995. *Mathematical methods for physicists*, Sixth Edt. , Academic Press, London.
- [25] Gaunt, J.A., 1929. The triplet of helium, Phil. Trans. Roy. Soc., A228, 151-196.
- [26] Weniger, E.J., Grotendorst, J., Steinborn, E.O., 1986. Unified analytical treatment of overlap, two-center nuclear attraction, and coulomb integrals of b functions via the Fourier-transform method, Phy. Rev. A, **33**, 6, 3688-3705.
- [27] Xu, Yu-Lin., 1996. Fast evaluation of the gaunt coefficients, Math. Comp., **65**, 216, 1601-1612.
- [28] Guseinov, I.I., Özmen, A., Atav, Ü., Yüksel, H., 1995. Computation of clebsch-gordan and Gaunt coefficients using binomial coefficients, J. Comput. Phys., **122**, 343-347.
- [29] Weissbluth, M., 1978. *Atoms and molecules*, Academic Press, New York.
- [30] Guseinov, I.I., İlik, A., Allahverdi, S.I., 1996. On the evaluation overlap integrals with the same screening parameters of Slater type orbitals using binomial coefficients, Int. J. Quant. Chem., **60**, 2, 637-640.

- [31] **Watson, G. N., 1966.** *Theory of Bessel functions*, Cambridge University Press, p. 385, Eq. (3)., Cambridge.
- [32] **Grotendorst, J., Steinborn, E.O., 1985.** The Fourier transform of two-center product of exponential-type functions and its efficient evaluation, *J. Comput. Phys.*, **61**, 193-217.
- [33] **Trivedi, H. P., Steinborn, E.O., 1983.** Fourier transform of a two-center product of exponential-type orbitals. Application to one- and two-electron multicenter integrals, *Phys. Rev. A*, **27**, 2, 670-679.
- [34] **Silverstone, H.J., 1967.** Expansion about an arbitrary point of three-dimensional functions involving spherical harmonics by the Fourier-transform convolution theorem, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2, 537-540.
- [35] **E. Öztekin, M. Yavuz, Ş. Atalay, 2001.** Calculations of overlap integrals using recurrence-based algorithms, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **544**, 69-77.
- [36] **Jones, H.W., 1980.** Computer-generated formulas for overlap integrals of Slater-type orbitals, *Int. J. Quant. Chem.*, **18**, 709-713.
- [37] **Jones, H.W., 1981.** Exact formulas for overlap integrals of Slater-type orbitals with equal screening constants, *Int. J. Quant. Chem.*, **19**, 567-574.
- [38] **Sharma, R.R., 1976.** Expansion of a function about a displaced center for multicenter integrals: A general and closed expression for the coefficients in the expansion of a Slater orbital and for overlap integrals, *Phys. Rev. A*, **13**, 2, 517-527.
- [39] **Rico, J.F., Lopez, R., Ramirez, G., 1988.** Calculation of the one-electron two-center integrals with STOs using recurrence-based algorithms, *J. Comput. Chem.*, **9**, 7, 790-797.
- [40] **Rico, J.F., Lopez, R., Paniagua, M., Ramirez, G., 1991.** Calculation of two-center one-electron molecular integrals with STOs, *Comput. Phys. Commun.*, **64**, 329-342.
- [41] **Rico, J.F., Lopez, R., Ema, I., Ramirez, G., 1997.** Calculation of many-centre two-electron molecular integrals with STO, *Comput. Phys. Commun.*, **105**, 216-224.
- [42] **Magnasco, V., Casanova, M., Rapallo, A., 1998.** On the evaluation of two-centre molecular integrals over an STO basis, *Chem. Phys. Lett.*, **289**, 81-89.

- [43] Rico, J.F., Lopez, R., Ramirez, G., Ema, I., 1998. Multipole one-center expansions of charge distributions associated with Slater orbitals, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **433**, 7-48.
- [44] Rico, J.F., Lopez, R., Aguado, A., Ema, I., Ramirez, G., 1998. Reference program for molecular calculations with Slater-type orbitals, *J. Comput. Chem.*, **19**, 11, 1284-1293.
- [45] T. Özdoğan, M. Orbay, 2002. Evaluation of two-center overlap and nuclear attraction integrals over Slater-type orbitals with integer and noninteger principal quantum numbers, *Int. J. Quant. Chem.*, **87**, 15-22.
- [46] Özdoğan, T., Orbay, M., Değirmenci, S., 2005. Evaluation of two-center overlap integrals using Slater-type orbitals in terms of Bessel type orbitals, *J. Math. Chem.*, **37**, 1, 27-35.
- [47] Yavuz, M., Yüksekü, N., Öztekin, E., Döndür, S., Yılmaz, H., 2005. On the evaluation overlap integrals with the same and different screening parameters over Slater type orbitals via the Fourier-transform method, *Commun. Theor. Phys.*, **43**, 151-158.
- [48] Marion, J.B., Heald, M.A., 1980. *Classical electromagnetic radiation*, Second Edt., Academic Press, Orlando, Florida 32887.
- [49] Jackson, J.D., 1999. *Classical electrodynamics*, Third Edt., John Wiley & Sons Inc., New York.
- [50] Shadowitz, A., 1988. *The electromagnetic field*, Dover Publications Inc., New York.
- [51] Lorrain, P., Corson, D., 1988. *Electromagnetic fields and waves*, Third Edt., W. H. Freeman and Company, New York.
- [52] Edminister, J.A., 1995. *Schaum's outline of theory and problems of electromagnetics*, Second Edt., Mc Graw-Hill Book Company Inc., New York.
- [53] Gibson, W.C., 2008. *The method of moments in electromagnetics*, Chapman & Hall/Crc, New York.
- [54] Vanderline, J., 2004. *Classical electromagnetic theory*, Second Edt., Kluwer Academic Publishers, New York.
- [55] Gasiorowicz, S., 2003. *Quantum physics*, Third Edt., John Wiley & Sons Inc., New York.

- [56] **Eisberg, R., Resnick, R., 1976.** *Quantum physics of atoms, molecules, solids nuclei and particles*, John Wiley & Sons Inc., New York.
- [57] **Bransden, B.H., Joachain, C. J., 1990.** *Introduction to quantum mechanics*, John Wiley & Sons Inc., New York.
- [58] **Taylor, J.J., Zafiratos, C.D., Dubson, M.A., 2004.** *Modern physics for scientists and engineers*, Second Edt., Prentice-Hall Inc., New Jersey.
- [59] **Hameka, H.F., 2004.** *Quantum mechanics: a conceptual approach*, John Wiley & Sons Inc., New York.
- [60] **Schiff, L.I., 1949.** *Quantum mechanics, Second Impression*, Mc Graw-Hill Book Company Inc., New York.
- [61] **Blatt, J.M., Kopf, V.F.W., 1963.** *Theoretical nuclear physics*, Seventh Edt., John Wiley & Sons Inc., New York.
- [62] **Beiser, A., 1967.** *Concept of modern physics*, John Wiley & Sons Inc., New York.
- [63] **Buckingham, A.D., Stiles, P.J., 1971.** Magnetic multipoles and ‘pseudo-contact’ chemical shift, *Mol. Phys.*, **24**, 99-108.
- [64] **Guseinov, I.I., 1998.** Analytical evaluation of molecular electric and magnetic multipole moment integrals over Slater-type orbitals, *Int. J. Quant. Chem.*, **68**, 145-150.
- [65] **Guseinov, I.I., Mamedov, B.A., Özdoğan, T., Orbay, M., 2000.** Calculation of magnetic multipole moment integrals using translation formulas for Slater-type orbitals, *Pramana-J. Phys.*, **53**, 4, 727-731.
- [66] **Hamilton, W.C., 1957.** Two-center dipole moment integrals in STO basis sets: an analytical approach, *Theor. Chem. Acc.*, **101**, 297-308.
- [67] **Guseinov, I.I., Sadichov, E.S., 1977.** Analytical evaluation of electric multipole moment integrals for Slater type orbitals, *J. Phys. B*, **10**, L261-L264.
- [68] **Zheng, X., Zerner, M.C., 1993.** Electric multipole moment integrals evaluated over Slater-type orbitals, *Int. J. Quant. Chem.*, **27**, 431-450.
- [69] **Cipriani, J., Silvi, B., 1982.** Cartesian expression for electric multipole moment operators, *Mol. Phys.*, **45**, 259-272.
- [70] **Guseinov, I.I., Mamedov, B.A., Orbay, M., Özdoğan, T., Öner, F., 1999.** Computation of molecular integrals over Slater-type orbitals. II. Calculation of

electric multipole moment integrals using translation formulas, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **465**, 5-7.

- [71] **Guseinov, I.I., Mamedov, B.A., Orbay, M., Özdoğan, T., 2000.** Computation of electric multipole moment integrals using translation formulas for Slater-type orbitals, *Commun. Theor. Phys.*, **33**, 27-32.
- [72] **Beck, M.E., Hohlneicher, G., 1999.** Electric and magnetic multipole integrals in STO basis sets: an analytical approach, *Theor. Chem. Acta.*, **101**, 297-308.
- [73] **Guseinov, I.I., Mamedov, B.A., Orbay, M., 2000.** Calculation of three-center electric and magnetic multipole moment integrals using translation formulas for Slater-type orbitals, *Theor. Chim. Acta.*, **104**, 5, 407-410.
- [74] **Magnasco, V., Rapallo, A., Casanova, M., 1999.** New translation method for STOs and its application to calculation of overlap integrals, *I. J. Quant. Chem.*, **73**, 333 -340.
- [75] **Barnett, M.P., Coulson, C.A., 1951.** The evaluation of integrals occurring in the theory of molecular structure, Parts I & II. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A243**, 221-249.
- [76] **Löwdin, P.O., 1956.** Quantum theory of cohesive properties of solids, *Adv. Phys.*, **5**, 1-172.
- [77] **Abramowitz, M., Stegun, I.A., 1960.** *Handbook of mathematical functions*, McGraw-Hill Book Company Inc., Sixth Edt., New York.
- [78] **Prosser, F.P., Blanchard, C.H., 1962.** On the evaluation of two-center integrals, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1112.
- [79] **Rico, J.F., Lopez, R., 1986.** Recurrence relations for the expansion of Slater-type orbitals about displaced centers, *J. Chem. Phys.*, **85**, 5890-5894.
- [80] **J. F. Rico, R. Lopez, G. Ramirez, 1988.** Simplified expansion of Slater orbitals about displaced centers, *Int. J. Quant. Chem.*, **34**, 121-131.
- [81] **Rico, J.F., Lopez, R., Ema, I., Ramirez, G., 2005.** Translation of STO charge distributions, *J. Comput. Chem.*, **26**, 846-855.
- [82] **Boas, M.L., 1983.** *Mathematical methods in the physical sciences*, Second Edt., John Wiley & Sons Inc., New York.
- [83] **Wrede, R.C., 1972.** *Introduction to vector and tensor analysis*, Dover Publications Inc., New York.

- [84] **Lass, H., 1950.** *Vector and tensor analysis*, Mc Graw-Hill Book Company Inc., Tokyo.
- [85] **Chow, T.L., 2003.** *Mathematical methods for physicists: A concise introduction*, Second Edt., Cambridge University Press, New York.
- [86] **Riley, K.F., Hobson, M.P., Bence, S.J., 2006.** *Mathematical methods for physics and engineering*, Third Edt., Cambridge University Press, New York.
- [87] **Tang, K.T., 2007.** *Mathematical methods for engineers and scientists 2*, Springer, New York.

**10. ÖZGEÇMİŞ**

<b>Adı Soyadı</b>	: Niyazi YÜKÇÜ
<b>Doğum Yeri</b>	: İskenderun
<b>Doğum Tarihi</b>	: 17/11/1979
<b>Medeni Hali</b>	: Bekar
<b>Bildiği Yabancı Diller</b>	: İngilizce
<b>Eğitim Durumu</b>	
<b>Lise</b>	: İskenderun Cumhuriyet Lisesi (1997)
<b>Lisans</b>	: O.M.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü (2001)
<b>Yüksek Lisans</b>	: O.M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı (2004)

**Çalıştığı Kurumlar**

2003 tarihinde Ondokuz Mayıs Üniversitesi Sinop Meslek Yüksekokul'una Öğretim Görevlisi olarak atandı. Bu Yüksekokul, 2007 yılında kurulan Sinop Üniversitesi'ne bağlanmıştır ve halen bu kurumda Öğretim Görevlisi olarak çalışmaktadır.

**İletişim Bilgileri** : e-mail: [nyukcu@omu.edu.tr](mailto:nyukcu@omu.edu.tr)