

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İNDİRGEME BAĞINTILARI KULLANILARAK ÖRTME
İNTEGRALLERİNİN ANALİTİK VE SAYISAL OLARAK
HESAPLANMASI

KEMAL UZUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Emin ÖZTEKİN

SAMSUN 2005

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 27/01/2005 tarihinde yapılan sınav ile Fizik Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Metin YAVUZ



Üye : Yrd. Doç. Dr. Emin ÖZTEKİN



Üye : Yrd. Doç. Dr. Birsen SAĞIR DUYAR



ONAY :

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.



27.01/2005

Prof. Dr. A. Nur ONAR

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

İNDİRGEME BAĞINTILARI KULLANILARAK ÖRTME İNTEGRALLERİNİN ANALİTİK VE SAYISAL OLARAK HESAPLANMASI

ÖZET

Moleküler orbital teoride kullanılan moleküler yapının incelenmesi için yaklaşık yöntemlerden biri Hartree-Fock-Roothaan (HFR) yöntemidir. Bu yöntemin kullanımı sırasında atomik orbitaller bazında çok sayıda moleküler integral ortaya çıkmaktadır. Son zamanlarda moleküler *ab initio* hesaplamalarında baz fonksiyonları olarak Slater Tip Orbitaller (STO) ve diğer Üstel Tip Orbitallerin (ETO) kullanılması büyük bir ilgi görmektedir.

Bu çalışmada, ilk olarak moleküler integrallerin hesaplanması için gerekli tanımlar ve temel formüller verilmiştir. Daha sonra farklı ve aynı perdeleme sabitli örtme integralleri için STO bazında Fourier dönüşüm metodu kullanılarak analitik ifadeler türetilmiştir. İfadeler türetilirken Gaunt katsayıları, reel küresel harmonikler ve indirgeme bağıntılarından faydalanılarak elde edilen örtme integrallerinin analitik çözümleri üzerine çalışmalar yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Örtme integralleri, Fourier dönüşümü, Gaunt katsayıları, Slater Tipi Orbitaller, İndirgeme bağıntıları.

ANALYTICAL AND NUMERICAL CALCULATIONS OF OVERLAP INTEGRALS BY USING RECURRENCE RELATIONS

ABSTRACT

Hartree-Fock-Roothan (HFR) approximation is about one of the methods which are used in molecular orbital theory to search the molecular structures usage of this method many molecular integral come out in atomic orbitals basis. Nowadays in calculations of molecular *ab initio* as basis functions the use of Slater Type Orbitals (STOs) and other Exponential Type Orbitals (ETOs) is found interesting.

In this study, first required definitions and their basic properties are given to calculate molecular integrals. And then using Fourier transform method in STO basis for different and same screening parameters overlap integrals, a great many of analytic relations are obtained. Studies based on analytic solutions of overlap integrals obtained by benefiting from Gaunt coefficients, real spherical harmonics and some recurrence formulas have been done while the terms are obtained.

Key Words: Overlap integrals, Fourier transform, Gaunt coefficients, Slater Type Orbitals, Recurrence relations.

TEŐEKKÖR

Tez konunun oluŐmasında, düzenlenmesinde, bilimsel çalıŐmalara uygun hale getirilmesinde büyük katkıları olan danışmanım Yrd. Doç. Dr. Emin ÖZTEKİN'e ve aynı dönemde aynı konuda farklı bir yöntemle çalıŐtığımız, arkadaşım Ümit CEYLAN'a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	
2.1. Merkezci Alan Yaklaşıklığı	3
2.1.1. Spin, Pauli'nin dışarlama ilkesi ve Slater determinantları	9
2.2. Hartree-Fock Yöntemi ve Öz Uyumlu Alanlar	13
2.2.1. Hartree-Fock denklemleri	13
2.2.2. Hartree-Fock denklemlerinin fiziksel yorumu Öz-uyumlu alan ve Koopman teoremi.....	23
2.2.3. Hartree-Fock potansiyelleri ve spin- yörüngemsilerinin özellikleri	27
2.3. Hartree - Fock - Roothaan Metodu	32
2.4. Çok Merkezli İntegrallerin Sınıflandırılması	34
2.5. Moleküler Orbital Teoride Baz Fonksiyonları	35
3. MATERYAL VE METOD	
3.1. Tanımlar ve Temel Özellikler	
3.1.1. Küresel Harmonikler	37
3.1.2. Üç Küresel Harmoniğin Çarpımı	40
3.1.3. Clebsch-Gordan Katsayıları	42
3.1.4. Gaunt Katsayıları	43
3.2. Örtme İntegralleri	
3.2.1. İki Merkezli İntegrallerin Fourier Dönüşümü ile Elde Edilmesi	44
3.2.2. Fourier Dönüşümü ve Örtme İntegralleri İçin Analitik İfadelerin Türetilmesi.....	46
4. BULGULAR	52
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	55
6. KAYNAKLAR	56
7. EKLER	57
8. ÖZGEÇMİŞ	62

KISALTMALAR LİSTESİ

HF	:Hartree-Fock
HFR	:Hartree-Fock-Roothaan
STO	:Slater tip orbital
GTO	:Gaussian tip orbital
BTO	:Bessel tip orbital
PTO	:Polinom tip orbital
CPU	:Bilgisayarda çalışma zamanı
a.b.	:Atomik birim
MO	:Moleküler orbital
AO	:Atomik orbital

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. İki merkezli integralin tek-merkeze taşınması.....	45

TABLolar LİSTESİ

Tablo	Sayfa
Tablo 4.1. Gaunt Katsayıları	52
Tablo 4.2. STO'lar üzerinde, iki merkezli örtme integrallerinin değerleri.....	53

1. GİRİŞ

Maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, öncelikle bu maddeleri oluşturan moleküllerin yapısının bilinmesine bağlıdır. Bir molekülün yapı ve özelliklerinin belirlenmiş olması, onun kimyasal reaksiyon yeteneği ve oluşturduğu maddenin özellikleri hakkında fikir sahibi olmamıza yardımcı olur. İstenen özellikte madde yapmak için, bu maddeyi oluşturacak moleküllerin yapısının bilinmesi oldukça önemlidir.

Moleküller, kuantum mekaniksel sistemler olduklarından, yapılarını inceleyebilmek için öncelikle sisteme ait tam Hamiltonian işlemcisi yazılarak, Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir. Moleküller ve çok elektronlu atomlar için Schrödinger denklemi, yapısındaki bazı matematiksel zorluklar nedeniyle tam olarak çözülememektedir. Bu matematiksel zorlukları ortadan kaldırmak için bazı yaklaşık yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden en kullanışlı olanı Hartree-Fock-Roothaan (HFR) yöntemidir. Bu yöntem, varyasyon ilkesine dayanmaktadır ve sistemin enerjisinin kararlı değerlerinin bulunmasını amaçlamaktadır [1].

HFR yönteminde sistemin dalga fonksiyonu, bir-elektronlu moleküler dalga fonksiyonlarından oluşan Slater determinantı ile verilir ve moleküler dalga fonksiyonları, atomik orbitallerin lineer kombinasyonu şeklinde ifade edilebilir. Lineer kombinasyon katsayıları ise HFR denklemlerinin çözümünden elde edilir. Sonuç olarak HFR yönteminde, enerjinin tahmini ve moleküler sistemlerin diğer özelliklerini belirlemek için atomik orbitaller bazında çok sayıdaki bir- veya çok-elektronlu moleküler integralin hesaplanması gerekir.

HFR yönteminde ortaya çıkan moleküler integrallerin hesaplanmasında kullanılacak atomik baz fonksiyonları büyük önem taşımaktadır. Son zamanlarda Gaussian tipi orbitallerin (GTO) yetersizliklerini ortadan kaldıran Slater tip orbitallere (STO) artan bir ilgi vardır. STO'lar bazında moleküler integrallerin hesaplanması, kuantum kimyasının önemli problemlerinden biridir.

Bu alanda yapılan çalışmaların temel amacı; molekülü oluşturan çekirdeklerin ve elektronların hareketlerini, etkileşmelerini belirleyen temel fizik yasalarına bağlı olarak moleküllerin kimyasal ve elektronik yapılarını açıklamak ve yeni yorumlar getirmektir.

Son zamanlarda, Fourier dönüşüm metodu olarak bilinen ve moleküler integrallerin değerlerini belirlemede pek çok kolaylıklar sağlayan yaklaşımlar kullanılmaktadır.

Fourier dönüşüm metodunda çok merkezli integraller ters Fourier integrallerine dönüştürülmektedir. Prosser ve Blachard, Fourier dönüşümü konvolasyon teoremi metodunu kullanmışlardır [2]. Bu çalışmada gerekli Fourier dönüşümleri için açık formüller geliştirilmiştir. Ayrıca tamsayı- n integraller için bazı enteresan ifadeler elde edilmiştir.

Biz bu çalışmada STO'ları ve kaynak [3]'teki metodu kullanarak aynı ve farklı perdeleme sabitli örtme integrallerini hesapladık. Bu yaklaşımda, temel fonksiyonun analitik ifadesi değil de Fourier dönüşümünün analitik ifadesi vardır.

Bu çalışmada öncelikle bazı tanımları ve temel formülleri vereceğiz. Daha sonraki kısımlarda Fourier dönüşüm metodunu ve STO'ları kullanarak aynı ve farklı perdeleme sabitleri için örtme integrallerinin analitik ifadesini vermeye çalışacağız. Sonuç olarak ta iki merkezli örtme integrallerinin Fourier integral temsillerini; Gaunt ve Binom katsayıları cinsinden ifade edeceğiz. Sayısal hesaplamalar için Mathematica 5.0 programı kullanılmıştır ve kodları ekler kısmına konulmuştur. Bulduğumuz değerler ise bulgular kısmında tablo halinde verilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Merkezil Alan Yaklaşıklığı

Önce Ze yükü ile olan çekirdek ile N elektronlu bir atomu veya iyonu göz önüne alalım. Bu sistemin ayrıntılı incelenmesi aşağıdaki nicelikleri hesaba katmalıdır.

1. Çekirdeğin (çekirdek nokta gibi sonsuz kütleli kabul edilecek) elektrostatik Coulomb etkileşme alanında elektronun kinetik ve potansiyel enerjileri,
2. Elektronlar arasındaki elektrostatik (Coulomb) itme enerjileri,
3. Elektron spinlerinin, yörüngesel hareketleriyle olan manyetik etkileşmeleri (spin-yörünge etkileşmeleri),
4. Elektronlar arasındaki spin-spin etkileşmeleri gibi birkaç küçük etki, geçitli görehlilik etkileri, ısımlı düzeltmeler ve çekirdek düzeltmeleri (çekirdeğin sonlu kütlesi, sonlu boyutu, çekirdek manyetik dipol momenti nedeniyle olan düzeltmeler).

Çok elektronlu bir atomun böyle ayrıntılı incelenmesinin çok zor bir iş olduğu, yaklaşıklık yapılmaması gerektiği açıktır. Burada 4. maddede belirtilen tüm "küçük" etkileri ihmal edeceğiz. Buna göre sadece elektronlarla çekirdek arasındaki (çekirdeğin sonsuz ağır varsayıyoruz) çekici Coulomb etkileşmelerini ve elektronlar arasındaki Coulomb itmelerini göz önünde bulundurarak, dış alan yokken N elektronlu atomun Hamiltonienini,

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{r_i} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j=1}^N \frac{(4\pi\epsilon_0)^2 r_{ij}}{e^2} \quad (2.1)$$

olarak yazabiliriz [4]. Burada r_i çekirdeğe göre i elektronunun bağıl koordinatını gösterir. $r_{ij} = |r_i - r_j|$ ve son toplam tüm elektron çiftleri üzerindedir. Burada atomik birimleri kullanmak elverişlidir. Böylece (2.1) Hamiltonieni

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_{r_i} - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

dir. N elektronlu atom için dalga fonksiyonu $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$ olmak üzere, Schrödinger denklemi,

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = E \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) \quad (2.3)$$

biçiminde ifade edilir. Burada q_i ler i elektronunun \vec{r}_i (sürekli) uzay koordinatlarını ve kesikli spin koordinatları topluluğunu gösterir.

N ayırt edilemez parçacığı ihtiva eden sistemle ilgilendiğimizden Hamiltonien, herhangi bir parçacığın (uzay ve spin) koordinatlarının değiş-tokuşu altında değişmemelidir. Bu durum, elektron spinlerinden bağımsız ve uzay koordinatlarına göre simetrik olan (2.2) Hamiltonieni için böyledir. Bundan başka elektronlar 1/2 spine sahip oldukları ve bu nedenle fermiyon olduklarından, *Pauli'nin dışarılama ilkesi toplam dalga fonksiyonunu* $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$ *nin tamamen antisimetrik olmasını, yani herhangi iki elektronun koordinatları (uzay ve spin) aralarında değişirse, işaretlerinin değişmesini gerektirir.*

Elektron spininden bağımsız olan (2.2) Hamiltonienine ait Ψ öz fonksiyonu, $N=2$ için $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ uzay kısmı ile $\chi(1, 2, \dots, N)$ spin kısmına ayrılabilir. Buna göre

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \chi(1, 2, \dots, N) \quad (2.4)$$

yazabiliriz. Burada, dalga fonksiyonun uzay kısmı ,

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.5)$$

Schrödinger denklemini sağlar.

Bu denklemin, elektronların $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ koordinatlarını ihtiva eden $3N$ boyutlu bir kısmi diferansiyel denklem olduğunu görüyoruz. Elektronların karşılıklı itmelerini ifade eden $1/r_{ij}$ teriminin varlığından ötürü bu denklem, değişkenlerine ayrılamaz. İki veya daha fazla elektronu olan atomları incelerken bu durumla karşılaşılır. İki elektronlu atomlarda $1/r_{ij}$ li terim pertürbasyon terimi olarak alınabiliyor iken, ikiden fazla elektronlu sistemlerde pertürbasyon terimi olarak alınamayacak kadar büyük olabilir. Z nin oldukça büyük değerleri için bile $1/r_{ij}$ teriminin herhangi biri Z/r_i yanında

küçüktür, ayrıca bir çok $1/r_{ij}$ terimi vardır ve bunların toplam etkisi, i inci elektron ile çekirdek arasındaki etkileşme ile aynı mertebede olabilir. Buna göre bu probleme anlamlı bir biçimde pertürbasyon kuramını uygulamak istersek $\sum_i (-(1/2)\nabla_{r_i}^2 - Z/r_i)$ hidrojen tipi Hamiltonienin toplamı olmayan fakat, en azından yaklaşık olarak elektronlar arasında karşılıklı itmeyi içeren, yeni “pertürbe olmamış” Hamiltonienini tanımlayacağız. Öte yandan bu pertürbe olmamış Hamiltonien, yeterince basit olmalı ve buna karşılık gelen Schrödinger denklemi çözülebilmelidir.

Bu problemde Hartree ve Slater tarafından önerilen cevap, *merkezcil alan yaklaşıklığını* kullanmaktır. Bu yaklaşıklık her elektronun, çekirdeğin çekimi ve bir elektron ile diğer $(N-1)$ elektron arasındaki itme etkileşmelerinin ortalama etkisini gösteren, bir *etkin potansiyelde* hareket ettiği düşünülen bağımsız parçacık modelini temel alır. Bundan başka, $(N-1)$ elektronun toplam etkisi elektron ve çekirdek arasındaki merkezcil Coulomb çekimini perdeleme biçiminde olduğundan $\sum_{i<j} 1/r_{ij}$ elektronlar arasındaki itme terimi $\sum_i S(r_i)$ olarak yazılır. Bir elektronun etkin potansiyel enerjisine iyi bir yaklaşıklık,

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + S(r) \quad (2.6)$$

küresel simetrik potansiyelle sağlanır.

Büyük ve küçük uzaklıklarda $V(r)$ nin biçimini kolayca elde edebiliriz. Gerçekten, önce diğer $(N-1)$ elektrona ait r_j uzaklığına kıyasla, çekirdekten r_i uzaklığı büyük olan bir i elektronu göz önüne alalım. Bu durumda $r_{ij} \approx r_i$ ve $1/r_{ij} \approx 1/r_i$ dir. Buna göre i elektronu, yaklaşık olarak,

$$-\frac{Z}{r_i} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{r_i} = -\frac{Z - N + 1}{r_i} \quad (2.7)$$

ile verilen bir potansiyelde hareket eder ve bu potansiyel diğer $(N-1)$ elektron tarafından perdelenen çekirdeğin Coulomb alanına karşılık gelir. r_j uzaklığı azaldığı zaman bu

perdeleme etkisi daha az belirgin olur. Gerçekten, i elektronlu çekirdeğe yakın iken $r_{ij} \simeq r_i$ olur ve bu elektron tarafından perdelenen potansiyel yaklaşık olarak,

$$-\frac{Z}{r_i} + \left\langle \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{r_j} \right\rangle = -\frac{Z}{r_i} + C \quad (2.8)$$

ile verilir. Burada $\langle \rangle$ gösterimi diğer $(N-1)$ elektronun uzaklıkları üzerindeki ortalamayı gösterir ve C sabittir. Buna göre $r_i \rightarrow 0$ sınırında i elektronu üzerine etki eden etkin potansiyelin, çekirdeğin neden olduğu $-Z/r_i$ perdelenmemiş Coulomb potansiyeli olduğunu görürüz. Bu nedenle $V(r)$ etkin potansiyelin,

$$V(r) \rightarrow -\frac{Z}{r}, \quad r \rightarrow 0 \quad (2.9a)$$

$$V(r) \rightarrow -\frac{Z - N + 1}{r}, \quad r \rightarrow \infty \quad (2.9b)$$

olması gerekir. Özel olarak, bir nötr atom için ($Z=N$ olacağından)

$$V(r) \rightarrow -\frac{1}{r}, \quad r \rightarrow \infty \quad (2.9c)$$

bağıntısı vardır.

Orta büyüklüklerdeki uzaklıklarda etkin potansiyelin bulunması çok daha zor bir problemdir. Bu aşamada, çekirdeğin çekimi ile diğer elektronların ortalama itmesinin toplamını gösteren $V(r)$ potansiyelinin, r nin orta büyüklükte değerleri için elektronların yük dağılımlarının ayrıntılarına, başka bir deyişle elektronların dinamik durumuna bağlı olmaları gerektiğini kavramak önemlidir. Sonuç olarak, *aynı etkin potansiyel $V(r)$ bir kompleks atomun (veya iyon) tüm spektrumunun nedenlerini vermez.* Bununla birlikte dikkatimizi taban durumu ve ilk uyarılmış durumlarına sınırlarsak, belirli bir $V(r)$ merkezci potansiyelinin bir başlangıç olarak kullanılabileceğini varsaymak akla uygundur. Gerçekten, aşağıda, karmaşık atom veya

iyonların yapısı ile ilgili çok önemli özelliklerin, $V(r)$ merkezci potansiyelinin ayrıntılı bilinmesine gerek kalmaksızın ve sadece (2.9) denklemindeki bilgiyi kullanarak elde edebileceğini göreceğiz.

Şimdi (2.2) Hamiltonienine dönelim. Geçen tartışmadan, H nın bir pertürbe olmamış kısım ve bir de pertürbe edici kısım olmak üzere,

$$H = H_c + H_l \quad (2.10)$$

şeklinde yazılabileceği açıktır. Burada,

$$H_c = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V(r_i) \right) = \sum_{i=1}^N h_i, \quad h_i = -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V(r_i) \quad (2.11)$$

olup merkezci alan yaklaşımına karşılık gelen Hamiltoniendir ve

$$H_l = \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \left(\frac{Z}{r_i} + V(r_i) \right) \quad (2.12)$$

$$= \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i S(r_i)$$

ise tüm Hamiltonien (2.2) nin elektronik itme teriminin geriye kalan küresel ve küresel olmayan kısmını içeren kısımdır. Kuşkusuz bütün yaptığımız $\sum_i V(r_i)$ ifadesini (2.2) ye eklemek ve çıkarmaktır, fakat (2.12) ile tanımlanan H_l pertürbasyonu, şimdi, elektronlar arasındaki toplam karşılıklı itmeyi gösteren $\sum_{i > j} 1/r_{ij}$ teriminden çok daha küçüktür. Bu nedenle, biz işe H_l pertürbasyonunu ihmal ederek başlayacağız ve dikkatimizi (2.6) ve (2.10) dan görüldüğü üzere kinetik enerji, çekirdeğin alanındaki potansiyel enerji ve ortalama (küresel) elektron itme enerjisini içeren H_c merkezci alan Hamiltonieninde toplayacağız. N elektronlu merkezci alan dalga fonksiyonunun uzaysal kısmı $\psi_c(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ ye karşılık gelen Schrödinger denklemi,

$$H_c \psi_c = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V(r_i) \right] \psi_c = E_c \psi_c \quad (2.13)$$

olur ve her elektron için bir tane olmak üzere N denkleme ayrılabilir. Denklem (2.13) ün bir çözümü,

$$\psi_c = u_{a_1}(\vec{r}_1) u_{a_2}(\vec{r}_2) \dots u_{a_N}(\vec{r}_N) \quad (2.14)$$

olarak yazılabilir. Burada (normalize edilmiş) $u_{a_1}(\vec{r}_1), u_{a_2}(\vec{r}_2), \dots$ bireysel elektron yörüngemsileri

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V(r_i) \right] u_{n l m_l}(\vec{r}) = E_{n l} u_{n l m_l}(\vec{r}) \quad (2.15)$$

biçimine sahip bir denklemin çözümleridirler ve a_i gösterimi i . elektronunun (n_i, l_i, m_{l_i}) olan üç kuantum sayısını gösterir .

$V(r)$ potansiyeli merkezci olduğu için bir elektron veya $u_{n l m_l}(r)$ merkezci alan yörüngemsileri, radyal fonksiyonların küresel harmoniklerle çarpımıdır. Yani

$$u_{n l m_l}(r) = R_{n l}(r) Y_{l m_l}(\theta, \phi) \quad (2.16)$$

dir ve burada radyal fonksiyonlar,

(normalize edilmiş) *spin yörüngemsi*lerini de oluşturarak

durumundaki öz fonksiyonlar $\chi_{l/2, m_s}$ ile garplarak kolayca yapılabilir. Buna göre, dalga fonksiyonu, bir elektronlu uzaysal yörüngesi $n^{m_l}(r)$ ler spinin 1/2 olması Şimdiye kadar merkezcil alan modeline elektronların spini katılmamıştır. Genel

2.1.1. Spin, Pauli'nin dışarlama ilkesi ve Slater determinantları

değenereliği vardır.

enerjisine karşılık gelen ve denklem (2.13) ün iyi bir gözümü olduğu için *değis-tokus* (2.14) ten herhangi uzayda elde edilen herhangi uzay dalga fonksiyonu aynı (2.19) dir. İki elektronu bulunan atomlar için, elektron koordinatlarının bir pertürbasyonlu ile

$$E_c = \sum_{i=1}^N E_{n_i} \quad (2.19)$$

toplam enerjisi, kuşkusuz bireysel elektronların enerjilerinin toplamı, yani aksine bireysel elektron enerjileri n ve l ye bağlıdır. Merkezcil alan yaklaşımında E_c özdeğerleri m_l kuantum sayısına bağlı değildir. Bununla birlikte hidrojen tipi durumun Denklem (2.15) teki $V(r)$ potansiyeli küresel simetrik olduğundan E_m enerji değerlerini alabilir.

$$\begin{aligned} m_l &= -l, -l+1, \dots, +l \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ n &= 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (2.18)$$

radyal fonksiyonun düğüm sayısıdır. n, l ve m_l kuantum sayıları, denklemini sağlar. Baş kuantum sayısı $n = n_r + l + 1$ olarak tanımlanır ve burada n_r ,

$$-\frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{r}{dr} - \frac{r^2}{l(l+1)} \right) R_m(r) + V(r) R_m(r) = E_m R_m(r) \quad (2.17)$$

$$u_{nlm_l m_s}(q) = u_{nlm_l}(\vec{r}) \chi_{1/2, m_s} = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \chi_{1/2, m_s} \quad (2.20)$$

biçiminde n , l , m_l ve m_s gibi dört kuantum sayısı ile belirlenebilir. Üç "uzay" kuantum sayısı n , l ve m_l (2.18) de verilen değerleri alabilir. m_s spin kuantum sayısı ise elektron için $m_s = \pm 1/2$ değerlerini alır. Denk. (2.20) spin-yörüngemsileri

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_r^2 + V(r) \right] u_{nlm_l m_s} = E_{nl} u_{nlm_l m_s} \quad (2.21)$$

denklemlerini sağlar. E_{nl} enerjileri m_l ve m_s kuantum sayılarına bağlı olmadıkları için bireysel elektron enerji düzeyinin $2(2l+1)$ kez dejenere olduğunu görürüz.

Bundan sonraki işimiz, *Pauli'nin dışarlama* ilkesini sağlamak üzere, herhangi iki elektronun (uzay ve spin) koordinatlarına göre antisimetrik olan, toplam N -elektron (merkezcil alan) dalga fonksiyonu $\Psi_c(q_1, q_2, \dots, q_N)$ yi tek-elektron spin yörüngemsilerinden kurmaktır. Bu, aşağıda olduğu gibi basitçe gerçekleştirilebilir. Atomda bağımsız parçacıkların durumlarına karşılık gelen (n, l, m_l, m_s) dört kuantum sayısını $\alpha, \beta, \dots, \nu$ ile gösterelim. Bir elektron α durumunda, diğer elektronu β durumunda v.b. olan bir atomu tanımlayan Ψ_c toplam dalga fonksiyonu, o zaman, $N \times N$ determinant biçiminde yazılabilir. Bu determinant

$$\psi_c(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) & \dots & u_\nu(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) & \dots & u_\nu(q_2) \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ u_\alpha(q_N) & u_\beta(q_N) & \dots & u_\nu(q_N) \end{vmatrix} \quad (2.22)$$

olup *Slater determinantı* olarak bilinir. Bu dalga fonksiyonu açıkça antisimetriktir, çünkü iki elektronun (uzay ve spin) koordinatlarını (diyelim q_1 ve q_2) değiştirmek, iki satırın yer değiştirmesine özdeştir ve buna göre determinant işaret değiştirir. Belirli bir Slater determinantına karşılık gelen H_c merkezcil alan Hamiltonieninin E_c özdeğeri, determinantta bulunan N bağımsız durumun enerjilerinin Denk. (2.19) ile verilen toplamıdır.

Bir determinantın değeri iki sütünü veya satırı eşit olduğunda sıfır olacağı için, eğer iki elektron aynı n , l , m_l ve m_s kuantum sayılarına sahip ise (2.22) Slater determinantının sıfır olacağını ifade edelim. Öyleyse bağımsız parçacık modelimizin çerçevesi içinde, ilk kez 1925 te Pauli tarafından keşfedildiği biçimde dışarlama ilkesini dile getirebiliriz, yani, *atomda dört kuantum sayısı da aynı olan iki elektron olamaz.*

Denklem (2.22) deki $(N!)^{-1/2}$ çarpanı, q_1, q_2, \dots, q_N elektron koordinatlarının $N!$ permütasyonu bulunduğu gerçeğinden doğan bir normalizasyon çarpanıdır. Elektron koordinatlarının yerdeğiştirmesini P ile gösterirsek (2.22) Slater determinantını,

$$\psi_c(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum (-1)^P P u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) \dots u_\nu(q_N) \quad (2.23)$$

biçiminde yazabiliriz. Buradaki $(-1)^P$ gösterimi, P çift yerdeğiştirme olduğu zaman $+1$ ' e ve P tek olduğu zaman -1 'e eşittir (P permütasyonunun, tek veya çift oluşu, kendisine götüren değiş-tokuş sayısının tek veya çift olmasına bağlı olarak söylendiğini hatırlayalım) ve toplam, tüm P permütasyonları üzerindedir.

Şimdi $\vec{r}_i \rightarrow -\vec{r}_i$ terslenme dönüşümü altında (2.22) Slater determinantının davranışını inceleyelim. Denklem (2.20) ile verilen spin yörüngesinin $(-1)^l$ pariteli olduğundan Slater determinantı, iyi tanımlı

$$(-1)^{l_1} (-1)^{l_2} \dots (-1)^{l_N} = (-1)^{\sum_i l_i} \quad (2.24)$$

paritesine sahiptir ve bu nedenle merkeze göre terslenme dönüşümü altında elektronların $\sum_i l_i$ yörüngesel açısal momentum sayılarının tek veya çift olmasına göre tek veya çift olacaktır.

Basit bir örnek olarak helyumun $(1s)^2$ taban durumunu 1S terimini gözönüne alalım. İki elektron için spin yörüngesileri, o zaman,

$$u_{100,1/2} = u_{100}(r)\chi_{1/2,1/2} = u_{100}(r)\alpha, \quad m_s = +1/2 \text{ için} \quad (2.25a)$$

$$u_{100,-1/2} = u_{100}(r)\chi_{1/2,-1/2} = u_{100}(r)\beta, \quad m_s = -1/2 \text{ için} \quad (2.25b)$$

ile verilir. Burada α ve β spin fonksiyonlarıdır. Denklem (2.22) ye göre merkezci alan yaklaşıklığında taban durumundaki helyumu tanımlayan iki elektronlu dalga fonksiyonu,

$$\psi_c(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_{100}(r_1)\alpha(1) & u_{100}(r_1)\beta(1) \\ u_{100}(r_2)\alpha(2) & u_{100}(r_2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (2.26)$$

şeklindedir.

H_c merkezci alan Hamiltonienin, hem \mathbf{L} yörüngesel açısal momentum işlemcisi ile ve hem de toplam spin işlemcisi \mathbf{S} ile komüte ettiğini doğrulamak basit bir iştir. Yani,

$$[H_c, \mathbf{L}] = 0 \quad (2.27a)$$

$$[H_c, \mathbf{S}] = 0 \quad (2.27b)$$

dir. Burada

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \mathbf{L}_i \quad (2.28a)$$

$$\mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i \quad (2.28b)$$

dir. Burada \mathbf{L}_i ve \mathbf{S}_i ler sırasıyla i inci elektronun toplam açısal momentum ve spin işlemcilerini gösterir. Sonuç olarak, özdeğerleri sırasıyla $l(l+1)\hbar^2$ ve $S(S+1)\hbar^2$, $M_L\hbar$

ve $M_s \hbar$ özdeğerlerine sahip, L^2 , S^2 , L_z ve S_z işlemcilerinin de özfonksiyonları olan H_c nin özfonksiyonlarını elde etmek mümkündür. Böylece özfonksiyonlar $|\alpha LSM_L M_S\rangle$ ile gösterilecektir. Burada α , dalga fonksiyonunun radyal kısmı, paritesi v.s. gibi başka ek bilgileri ifade eden bir gösterimdir. Bu iki elektron problemini tartışmada kullanılan L, S, M_L, M_S "bağlaşımlı gösterim"dir. Şimdi (2.22) Slater determinantını elde ederken n, l, m_l, m_s temsilde ifade edilen $u_{nlm_l m_s}$ spin-yörüngemsileri kullanılmıştır. Sonuç olarak (2.22) Slater determinantı L_z ve S_z işlemcilerinin bir özfonksiyonudur fakat L^2 ve S^2 nin özfonksiyonu olması gerekmez ve genel olarak L^2, S^2, L_z ve S_z nin özfonksiyonlarını elde etmek için *Slater determinantlarının* çizgisel birleşimlerini kurmalıyız. Yukarıda göz önüne alınan helyumun taban durumu, bir tek Slater determinantlarının L^2, S^2, L_z ve S_z işlemcilerinin bir özfonksiyonu olduğu ($L=S=0$) basit bir durumdur.

2.2. Hartree-Fock Yöntemi ve Öz Uyumlu Alanlar

Bu modele göre her elektron, çekirdeğin çekici alanı ve diğer elektronlardan ötürü itme etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan, bir etkin potansiyelde hareket eder. O zaman, çok elektronlu sistemdeki her elektron, kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır.

Atom(iyon) için Hartree toplam dalga fonksiyonu, elektron koordinatlarına göre antisimetrik değildir. Pauli' nin dışarılama ilkesi ile getirilen bu antisimetri gereğini dikkate alan Hartree yönteminin genelleştirilmesi 1930' da Fock ve Slater tarafından yapılmıştır.

2.2.1. Hartree-Fock denklemleri

Hartree-Fock yaklaşımında, bağımsız parçacık yaklaşıklığı ve Pauli'nin dışarılama ilkesine uygun olarak, N elektronlu dalga fonksiyonunun bir Φ Slater determinantı veya başka bir deyişle, bireysel elektron spin-yörüngemsilerinin antisimetrik bir çarpımı olduğu varsayılır. Sonra "en iyi" bireysel elektron-spin yörüngemsilerini bulmak için, Slater determinantının en iyi biçimi varyasyonel yöntem kullanılarak elde edilir. Bu yüzden Hartree-Fock yöntemi varyasyonel yöntemin özel bir halidir ve burada N

elektronlu atom için deneme fonksiyonu, bireysel spin-yörüngemileri en iyi yapılmış bir Slater determinantıdır. N elektronlu atomun, Schödinger denklemi (a.b.)

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = E \psi(q_1, q_2, \dots, q_N) \quad (2.29)$$

ile verilir ve çözümü olan $\psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$ dalga fonksiyonunun Slater determinantının sadece bir sonsuz toplamı ile temsil edilir. Buna göre Hartree-Fock yöntemi atomsal dalga fonksiyonları ve enerjilerinin bulunmasında bir ilk adım olarak göz önüne alınabilir. Hartree-Fock yönteminin uygulanmasının atomlara (iyonlara) sınırlanmadığını, bir molekül veya katıdaki elektronlar gibi başka sistemlere de uygulanabildiğini belirtelim.

Burada tartışmamızı bir atom veya N elektrona sahip *iyonun taban durumuna* sınırlandıracağız.

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.30)$$

denklemini ile verilen görelî olmayan Hamiltoniyeni

$$H = H_1 + H_2 \quad (2.31)$$

biçiminde yazarak başlıyoruz. Burada

$$H_1 = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i, \quad (2.32)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (2.33)$$

ve

$$H_2 = \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \quad (2.34)$$

dir. Denklem (2.31)'ün ilk terimi H_1 , N tek-parçacık Hamiltoniyenleri \hat{h}_i 'lerin toplamıdır. Herbir h_i Hamiltoniyeni elektronun kinetik işlemcisini ve çekirdeğin çekiminden doğan potansiyel enerjiyi içerir. İkinci terim, H_2 elektron çiftleri arasındaki *iki-cisim* etkileşmelerini gösteren $N(N-1)/2$ tane özdeş $\frac{1}{r_{ij}}$ teriminin toplamıdır.

Varyasyonel yöntemle göre, bu Hamiltonienin ortalama değeri, $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$ alınarak

$$E[\Phi] = \langle \Phi | H_1 | \Phi \rangle + \langle \Phi | H_2 | \Phi \rangle \quad (2.35)$$

elde edilir. $\langle \Phi | H_1 | \Phi \rangle$ birinci beklenen değer, aşağıdaki gibi kolayca hesaplanabilir:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | H_1 | \Phi \rangle &= N! \langle \Phi_H | A H_1 A | \Phi_H \rangle \\ &= N! \langle \Phi_H | H_1 A^2 | \Phi_H \rangle \\ &= N! \langle \Phi_H | H_1 A | \Phi_H \rangle \end{aligned} \quad (2.36)$$

ile verilir. H_1 'in tek-cisim işlemcilerinin toplamı olduğunu göz önünde bulundurarak,

$$\begin{aligned} \langle \Phi | H_1 | \Phi \rangle &= \sum_{i=1}^N \sum_P (-1)^P \langle \Phi_H | \hat{h}_i P | \Phi_H \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \Phi_H | \hat{h}_i | \Phi_H \rangle \\ &= \sum_{\lambda} \langle u_{\lambda}(q_i) | \hat{h}_i | u_{\lambda}(q_i) \rangle, \quad \lambda = \alpha, \beta, \dots, \nu \end{aligned} \quad (2.37)$$

elde ederiz. Burada λ ya göre toplam, elektronlar tarafından işgal edilen N bireysel kuantum durumları (yani N spin-yörüngemsileri) üzerindedir.

u_λ spin yörüngemsisine \hat{h}_i bağımsız Hamiltonieninin ortalama değerini aşağıdaki şekilde

$$I_\lambda = \left\langle u_\lambda(q_i) \left| \hat{h}_i \right| u_\lambda(q_i) \right\rangle \quad (2.38)$$

tanımlayarak,

$$\langle \Phi | H_1 | \Phi \rangle = \sum_\lambda I_\lambda \quad (2.39)$$

elde ederiz.

İkinci beklenen değer $\langle \Phi | H_2 | \Phi \rangle$, benzer yolla hesaplanabilir. Benzer işlemler yapılarak H_2 nin ortalamasını aşağıdaki gibi

$$\langle \Phi | H_2 | \Phi \rangle = \sum_{\substack{\lambda, \mu \\ (\text{Bütün} \\ \text{çiftler})}} \left[\left\langle u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) \right\rangle \right. \\ \left. - \left\langle u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| u_\mu(q_i) u_\lambda(q_j) \right\rangle \right] \quad (2.40)$$

buluruz. Burada λ ve μ üzerindeki toplam, yörüngeler $N(N-1)/2$ çiftleri üzerindedir. Denklem (2.40)'ı

$$\langle \Phi | H_2 | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \left[\left\langle u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) \right\rangle - \left\langle u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| u_{\mu}(q_i) u_{\lambda}(q_j) \right\rangle \right] \quad \lambda, \mu = \alpha, \beta, \dots, \nu \quad (2.41)$$

biçiminde yazabiliriz. Şimdi $u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j)$ durumuna göre $1/r_{ij}$ etkileşmesinin ortalama değeri olan,

$$J_{\lambda, \mu} = - \left\langle u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) \right\rangle \quad (2.42)$$

doğrudan terimi tanımlayalım. Buna göre i elektronu u_{λ} spin yörüngesinde ve j elektronu u_{μ} spin yörüngesinde. Bundan başka,

$$K_{\lambda, \mu} = - \left\langle u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| u_{\mu}(q_i) u_{\lambda}(q_j) \right\rangle \quad (2.43)$$

değiş-tokuş terimini de tanımlayalım. Bu terim de i ve j elektronlarını *değiş-tokuş* ederek elde edilen, iki $u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j)$ ve durumu arasında $1/r_{ij}$ etkileşmesinin matris elemanıdır. Hem $J_{\lambda, \mu}$ ve hem de $K_{\lambda, \mu}$ 'ün reel olduklarını belirtelim. Bunlar aynı zamanda λ ve μ 'ye göre simetrikler, yani

$$J_{\lambda\mu} = J_{\mu\lambda} \quad \text{ve} \quad K_{\lambda\mu} = K_{\mu\lambda} \quad (2.44)$$

dir. $J_{\lambda, \mu}$ ve $K_{\lambda, \mu}$ cinsinden (2.41) denklemi,

$$\langle \Phi | H_2 | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} [J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}] \quad (2.45)$$

olur. Denklem (2.35), (2.39) ve (2.45)' yı kullanarak $E[\Phi]$ toplam enerjisi,

$$E[\Phi] = \sum_{\lambda} I_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} [J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}] \quad (2.46)$$

ile verileceği görülür.

$E[\Phi]$ fonksiyonunu elde ettikten sonra şimdi hesaplamamızın ikinci adımına geçebiliriz. Bu, $E[\Phi]$ 'nin, u_{λ} 'lar üzerinde diklik koşulu ile belirlenen, N^2 koşulu altında, $(\lambda, \mu = \alpha, \beta, \dots, \nu)$ spin yörüngemsilerinin varyasyonuna göre kararlı olduğunu ifade etmekten ibarettir. Bu koşulları sağlamak için $\varepsilon_{\lambda\mu}$ ($\lambda, \mu = \alpha, \beta, \dots, \nu$) ile gösterilen N^2 adet Lagrange çarpanı ortaya koyacağız. O zaman varyasyonel deklemler,

$$\delta E - \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \varepsilon_{\lambda\mu} \delta \langle u_{\mu} | u_{\lambda} \rangle = 0 \quad (2.47)$$

olur. (2.47)'den $\varepsilon_{\lambda\mu} = \varepsilon_{\lambda\mu}^*$ olduğu görülmektedir. Buna göre N^2 Lagrange çarpanları, Hermitien matrisi elemanları olarak göz önüne alınabilir. Bu aşamada u_{λ} spin-yörüngemsileri üzerinde uniter bir dönüşüm yani,

$$u_{\lambda} = \sum_{\mu} U_{\mu\lambda} u_{\mu} \quad (2.48)$$

yapmak elverişlidir. Burada $U_{\mu\lambda}$, $N \times N$ boyutlu uniter matrisin elemanlarıdır. u_{λ} spin-yörüngemsileriyle oluşturulan yeni Φ' determinantı, daha önce verilenden bir faz çarpanı kadar farklıdır. Çünkü U uniter olduğundan $|\det U| = 1$ ve

$$\Phi' = (\det U) \Phi \quad (2.49)$$

dır. Bundan başka $E[\Phi] = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$ fonksiyonu, bu uniter dönüşümden açıkça etkilenmez. Herhangi bir Hermitien matris uniter bir dönüşümle

köşegenleştirilebildiğinden, U yu, Lagrange çarpanının $\varepsilon_{\lambda\mu}$ matrisini, elemanları $E_\lambda \delta_{\lambda\mu}$ olan köşegen bir matris kılacak biçimde seçebiliriz. Aşağıda, bu köşegenleştirmenin başlangıçta yapılmış olduğunu varsayacağız. O zaman, Denklem (2.47),

$$\delta E - \sum_{\lambda} E_{\lambda} \delta \langle u_{\lambda} | u_{\lambda} \rangle = 0 \quad (2.50)$$

verir.

Şimdi u_{λ} 'yı spin-yörüngemsilerine göre değiştirelim. Yaklaşıklık ve (2.33), (2.38), (2.42) ve (2.43) bağıntılarıyla birlikte $E[\Phi]$ 'nin (2.46) ile verilen ifadesini kullanarak N adet $u_{\alpha}, u_{\beta}, \dots, u_{\nu}$ spin-yörüngemsileri için,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right] u_{\lambda}(q_i) + \sum_{\mu} \left[\int u_{\mu}^*(q_j) \frac{1}{r_{ij}} u_{\mu}(q_j) dq_j \right] u_{\lambda}(q_i) - \sum_{\mu} \left[\int u_{\mu}^*(q_j) \frac{1}{r_{ij}} u_{\lambda}(q_j) dq_j \right] u_{\mu}(q_i) = E_{\lambda} u_{\lambda}(q_i) \quad (2.51)$$

$$\lambda, \mu = \alpha, \beta, \dots, \nu$$

integralli diferansiyel denklemler sistemini buluruz. Burada μ üzerindeki toplama, N adet işgal edilmemiş spin-yörüngemsileri üzerindedir. $\int dq_j$ gösteriminin uzaysal koordinatlar r_j üzerinden integral almayı ve i elektronun spin koordinatları üzerinden toplamayı gösterdiğini hatırlayalım. (2.51) denklemini *Hartree-Fock denklemleri* olarak biliniz. $u_{\lambda}(q_i)$ spin-yörüngemsileri

$$u_{\lambda}(q_i) = u_{\lambda}(\vec{r}_i) \chi_{1/2, m_s^{\lambda}} \quad (2.52)$$

gibi yazarak ve spin fonksiyonlarının diklik özelliğini, yani

$$\left\langle \chi_{1/2, m_s^\lambda} \left| \chi_{1/2, m_s^\mu} \right. \right\rangle = \delta_{m_s^\lambda, m_s^\mu} \quad (2.53)$$

kullanarak Hartree-Fock denklemlerini spin-yörüngemsilerin sadece uzay kısmını içerecek biçimde yazabiliriz:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right] u_\lambda(\vec{r}_i) + \sum_\mu \left[\int u_\mu^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} u_\mu(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \right] u_\lambda(\vec{r}_i) - \sum_\mu \delta_{m_s^\lambda, m_s^\mu} \left[\int u_\mu^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} u_\lambda(\vec{r}_j) dr_j \right] u_\mu(\vec{r}_i) = E_\lambda u_\lambda(\vec{r}_i) \quad (2.54)$$

$$\lambda, \mu = \alpha, \beta, \dots, \nu$$

Hartree-Fock denklemleri daha kısa olarak aşağıdaki biçimde yazılabilir. Doğrudan işlemci,

$$V_\mu^d(q_i) = \int u_\mu^*(q_j) \frac{1}{r_{ij}} u_\mu(q_j) dq_j = \int u_\mu^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} u_\mu(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \equiv V_\mu^d(\vec{r}_i) \quad (2.55)$$

biçiminde tanımlayabiliriz. Bu, j elektronu nedeniyle oluşan elektrostatik itme potansiyelidir ve elektronun konumunun u_μ yörüngemsisi üzerinden ortalaması alındığındaki potansiyelidir. $V_\mu^d(q_i)$ (yerel olmayan) *değiş-tokuş* işlemcisini de tanımlayabiliriz, yani,

$$V_\mu^d(q_i) f(q_i) = \left[\int u_\mu^*(q_j) \frac{1}{r_{ij}} f(q_j) dq_j \right] u_\mu(q_i) \quad (2.56)$$

dir. Buradaki $f(q_i)$ keyfi bir fonksiyondur. Özellikle, $u_\lambda(q_i)$ spin-yörüngemsisine etkiğinde, V_μ^{dt} *değiş tokuş* işlemcisinin

$$\begin{aligned}
V_{\mu}^d(q_i)u_{\lambda}(q_i) &= \left[\int u_{\mu}^*(q_j) \frac{1}{r_{ij}} u_{\lambda}(q_j) dq_j \right] u_{\mu}(q_i) \\
&= \delta_{m_s^{\lambda}, m_s^{\mu}} \left[\int u_{\mu}^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} u_{\lambda}(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \right] u_{\mu}(\vec{r}_i) \chi_{1/2, m_s^{\mu}} \\
&= \delta_{m_s^{\lambda}, m_s^{\mu}} V_{\mu}^{dt}(\vec{r}_i) u_{\lambda}(\vec{r}_i) \chi_{1/2, m_s^{\mu}}
\end{aligned} \tag{2.57}$$

verdiğini görürüz. Buradaki $V^{dt}(r_i)$ değiş tokuş işlecisi sadece uzay koordinatlarına etkir ve keyfi bir fonksiyon olan $f(r_i)$ 'ye etkisi

$$V_{\mu}^{dt}(\vec{r}_i) f(\vec{r}_i) = \left[\int u_{\mu}^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} f(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \right] u_{\mu}(\vec{r}_i) \tag{2.58}$$

ile tanımlanır.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{\mu} V_{\mu}^d(\vec{r}_i) - \sum_{\mu} V_{\mu}^{dt}(q_i) \right] u_{\lambda}(q_i) = E_{\lambda} u_{\lambda}(q_i) \tag{2.59}$$

veya

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} + V^d(\vec{r}_i) - V^{dt}(q_i) \right] u_{\lambda}(q_i) = E_{\lambda} u_{\lambda}(q_i) \tag{2.60}$$

olur. Burada,

$$\begin{aligned}
V^d(\vec{r}_i) &= \sum_{\mu} V_{\mu}^d(\vec{r}_i) \\
V^{dt}(q_i) &= \sum_{\mu} V_{\mu}^{dt}(q_i)
\end{aligned} \tag{2.61}$$

sırasıyla *doğrudan* ve *değiş-tokuş* integralleri kullanılmıştır.

Hartree-Fock denklemlerini *yoğunluk* matrisi

$$\rho(q_i, q_j) = \sum_{\mu} u_{\mu}(q_i) u_{\mu}^*(q_j) \quad (2.62)$$

cinsinden veya buna karşılık gelen spinsiz yoğunluk matrisi

$$\rho(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{\mu} u_{\mu}(\vec{r}_i) u_{\mu}^*(\vec{r}_j) \quad (2.63)$$

cinsinden yazmak da ilgi çekicidir. Bu yoğunluk matrisinin köşegen elemanları $\rho(q_i, q_i)$ ve $\rho(\vec{r}_i, \vec{r}_i)$ sırasıyla $\rho(q_i)$ ve $\rho(\vec{r}_i)$ ile gösterilir. Buna göre,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu} |u_{\mu}(\vec{r})|^2 \quad (2.64)$$

ifadesi elektronu bir \vec{r} noktasında bulunma olasılığı yoğunluğunu verir. Yoğunluk matrisi cinsinden,

$$V^d(\vec{r}_i) = \int \rho(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} d\vec{r}_j \quad (2.65)$$

$$V^d(q_i) u_{\lambda}(q_i) = \int \rho(q_i, r_j) \frac{1}{r_{ij}} u_{\lambda}(q_j) dq_j \quad (2.66)$$

$$= \delta_{m_s^{\lambda}, m_s^{\mu}} \left[\int \rho(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} u_{\lambda}(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \right] \chi_{1/2, m_s^{\mu}}$$

elde ederiz. Son olarak Hartree-Fock potansiyelini,

$$\begin{aligned}
V(q_i) &= -\frac{Z}{r_i} + \sum_{\mu} V_{\mu}^d(\vec{r}_i) - V_{\mu}^{dt}(q_i) \\
&= -\frac{Z}{r_i} + V^d(\vec{r}_i) - V_{\mu}^{dt}(q_i)
\end{aligned}
\tag{2.67}$$

olarak tanımlarsak, Hartree-Fock denklemleri,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V(q_i) \right] u_{\lambda}(q_i) = E_{\lambda} u_{\lambda}(q_i)
\tag{2.68}$$

biçimini alır.

2.2.2. Hartree-Fock denklemlerinin fiziksel yorumu

Öz-uyumlu alan ve Koopman teoremi

Hartree-Fock denklemlerinin (2.68) ile verilen göze çarpan özelliği, bunların u_{λ} spin yörüngemsilerinin her biri için ayrı ayrı Schrödinger özdeğer denklemlerine benzer görünmeleridir. Bununla birlikte, bunlar gerçek özdeğer denklemleri değildirler. Çünkü V Hartree-Fock potansiyeli, V_{μ}^d ve V_{μ}^{dt} işlemcileri yoluyla spin-yörüngemsilerine bağlıdır. Gerçekten, Hartree-Fock integral-diferansiyel denklemler sistemi, tekrarlama ile çözülür. Yaklaşık bireysel spin-yörüngemsileri $u_{\alpha}^{(1)}, u_{\beta}^{(1)}, \dots, u_{\nu}^{(1)}$ 'den başlayarak, önce bunlara karşılık gelen Hartree-Fock potansiyelinin $V^{(1)}$ yaklaşık değeri hesaplanır. Sonra Hartree-Fock denklemleri, yeni $u_{\alpha}^{(2)}, u_{\beta}^{(2)}, \dots, u_{\nu}^{(2)}$ spin-yörüngemsilerini elde etmek için bu $V^{(1)}$ potansiyeli ile çözülür ve bunlar da yeni $V^{(2)}$ potansiyelini verir. Spin-yörüngemsileri bundan önceki bölümde elde edilen $V^{(n-1)}$ potansiyeli ile özdeş olan $V^{(n)}$ potansiyeli verinceye kadar (belli bir yaklaşıkla) tekrarlanır. Bu yolla bulunan Hartree-Fock potansiyeli, atomun (iyonun) *öz-uyumlu alanı* olarak bilinir. Hartree-Fock denklemleri, (2.68), gerçek özdeğer denklemleri olmamasına rağmen, u_{λ} spin yörüngemsi üzerine etkidiği zaman, i . parçacık için Hamiltonien,

$$h_{HF} = -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V(q_i) \quad (2.69)$$

u_λ durumundaki bir elektronun enerji işlemcisi olarak yorumlanabilir. Temel bağımsız parçacık yaklaşıklığıyla tutarlı olan bu sonucu elde etmek için, önce Denklem (2.66) ve (2.56)'den,

$$V_\lambda^d(q_i)u_\lambda(q_i) = V_\lambda^{di}(q_i)u_\lambda(q_i) \quad (2.70)$$

olduğunu buluruz. Denklem (2.59) ile verilen Hartree-Fock denklemlerimize baktığımızda, potansiyele öz-enerji $\mu = \lambda$ katkısının olmadığını görürüz. Bu nedenle köşegen elemanları sırasıyla $\rho_\lambda(q_i)$ ve $\rho_\lambda(r_i)$ ile gösterilen,

$$\rho_\lambda(q_i, q_j) = \sum_{\mu \neq \lambda} u_\mu(q_i)u_\mu^*(q_j) \quad (2.71)$$

düzeltilmiş yoğunluk matrisini ve buna karşılık gelen

$$\rho_\lambda(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{\mu \neq \lambda} u_\mu(\vec{r}_i)u_\mu^*(\vec{r}_j) \quad (2.72)$$

düzeltilmiş spinsiz yoğunluk matrisini, tanımlamak elverişlidir. İfade edelim ki,

$$\rho_\lambda(\vec{r}) = \sum_{\mu \neq \lambda} |u_\mu(\vec{r})|^2 \quad (2.73)$$

bir elektronun, u_λ 'den başka, \vec{r} de $(N-1)$ işgal edilmiş durumunun birinde bulunma olasılık yoğunluğudur. Düzeltilmiş spinsiz doğrudan ve değiş-tokuş potansiyelleri de,

$$V_\lambda^d(\vec{r}_i) = \sum_{\mu \neq \lambda} u_\mu V_\lambda^d(\vec{r}_i) = \int \rho_\lambda(\vec{r}_i) \frac{1}{r_{ij}} d\vec{r}_j \quad (2.74)$$

ve

$$V_{\lambda}^{dt}(q_i) = \sum_{\mu \neq \lambda} u_{\lambda} V_{\mu}^{dt}(q_i) \quad (2.75)$$

olarak tanımlanır. Burada $V_{\lambda}^{dt}(q_i)$

$$\begin{aligned} V_{\lambda}^{dt}(q_i) u_{\lambda}(q_i) &= \int \rho_{\lambda}(q_i, q_j) \frac{1}{r_{ij}} u_{\lambda}(q_j) dq_j \\ &= \delta_{m_s^{\lambda}, m_s^{\mu}} \left[\int \rho(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} u_{\lambda}(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \right] \chi_{1/2, m_s^{\mu}} \end{aligned} \quad (2.76)$$

özelliğine sahiptir. Buna göre, şimdi, (2.60) Hartree-Fock denklemleri, i . parçacık için

$$h_{HF} u_{\lambda}(q_i) \equiv \left[-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} + V_{\lambda}^d(\vec{r}_i) - V_{\mu}^{dt}(q_i) \right] u_{\lambda}(q_i) = E_{\lambda} u_{\lambda}(q_i) \quad (2.77)$$

olur. Kinetik enerji terimi $-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2$ ve çekirdeğin çekme terimi $-\frac{Z}{r_i}$, ye ek olarak, bireysel h_{HF} Hamiltonieninin diğer $(N-1)$ elektronunun varlığından ötürü *ortalama potansiyeli* gösteren $V_{\lambda}^d(r_i)$ terimini ve u_{λ} durumu ile elektronlar tarafından işgal edilen diğer $(N-1)$ durumu arasındaki değiş-tokuş etkilerini hesaba katan $V_{\lambda}^{dt}(q_i)$ (yerel olmayan) *değiş-tokuş* terimini içerir. Bu nedenle (2.77)' daki h_{HF} , u_{λ} durumundaki elektronun enerji işlemcisi olarak yorumlanabilir.

Bu yoruma göre, E_{λ} niceliği bir elektron özdeğeri anlamına sahiptir. E_{λ} 'ya daha sağlıklı anlam vermek için önce, u_{λ} ile denklem (2.51)' nin skaler çarpımını alarak ve (2.38), (2.42) ve (2.43) denklemlerini kullanarak,

$$E_{\lambda} = I_{\lambda} + \sum_{\mu} [J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}] \quad (2.78)$$

olduğunu buluruz. Sonra λ üzerinden toplam alarak,

$$\sum_{\lambda} E_{\lambda} = \sum_{\lambda} I_{\lambda} + \sum_{\lambda} \sum_{\mu} [J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}] = \langle \Phi | H_1 | \Phi \rangle + 2 \langle \Phi | H_2 | \Phi \rangle \quad (2.79)$$

buluruz. Burada (2.39) ve (2.45) bağıntıları kullanılmıştır. Denklem (2.90),

$$E[\Phi] = \sum_{\lambda} E_{\lambda} - \langle \Phi | H_2 | \Phi \rangle \quad (2.80)$$

olarak ta yazabilir ve toplam enerjinin bireysel enerjilerin toplamı olmadığı görülür. Bu, bireysel elektron enerjilerini toplarken, $\langle \Phi | H_2 | \Phi \rangle$ ortalama değerine sahip olan karşılıklı etkileşme enerjisini iki kez, her birinin kinetik enerjisi ve çekirdekle etkileşme enerjisini de bir kez sayılması nedeniyledir. Bu yüzden toplam enerji, (2.80)' de olduğu gibi, bireysel enerjilerin toplamından $\langle \Phi | H_2 | \Phi \rangle$ ' yı çıkararak elde edilebilir.

Şimdi N elektronlu sistemden λ elektronunun uzaklaştırıldığını varsayalım. Örneğin, orijinal sistem nötr bir atom ise, $(N-1)$ elektronlu pozitif bir iyonumuz var demektir. Eğer $(N-1)$ elektronlu sistemin yörüngemsilerinin N elektronlu sisteminki ile aynı olduğunu varsayarsak, denklem (2.46)'den, iki sistemin toplam enerjileri arasındaki farkın,

$$E_N - E_{N-1} = I_{\lambda} + \sum_{\lambda} [J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}] = E_{\lambda} \quad (2.81)$$

olduğu görülür. Buna göre E_{λ} niceliği, yaklaşık olarak u_{λ} spin-yörüngemsisinden bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli enerjiyi veya diğer bir deyişle λ elektronun *iyonlaşma enerjisini* gösterir. Bu sonuç, *Koopman teoremi* olarak bilinir. Burada λ elektronun iyonlaşma enerjisi olan E_{λ} 'nın belirlenmesinin kesin olmadığını vurgulamaya değer, çünkü bir elektronun uzaklaştırılmasından sonra oluşan $N-1$ elektronlu sistemin yörüngemsilerinin yeniden düzenlenmesi ihmal edilmiştir. E_N ve

E_{N-1} 'in sırasıyla N elektron ve $(N-1)$ elektron sistemlerinin gerçek taban durum enerjilerinin üst sınırları olmalarına rağmen, iki üst sınırın farkını aldığımız için, E_λ niceliği, iyonlaşma enerjisi için bir üst sınır değildir.

2.2.3. Hartree-Fock potansiyelleri ve spin- yörüngemsilerinin özellikleri

Şimdi (2.68) ile verilen Hartree-Fock denklemlerine dönelim. Doldurulmuş spin yörüngemsileri ile karakterize edilen atom veya iyonun *belirli bir durumu* için, (burada taban durumu) bütün elektronların aynı Hartree-Fock potansiyellerinde hareket ettiklerini görürüz. Bundan başka, belirli bir potansiyel için farklı $E_\lambda \neq E_{\lambda'}$ bireysel enerjilerine karşılık gelen iki u_λ ve $u_{\lambda'}$ spin-yörüngemsilerinin dik (ortogonal) oldukları kolayca gösterilir. Gerçekten, $u_{\lambda'}(q_i)$ ile (2.51)'nin skaler çarpımını alırsak,

$$\begin{aligned} \left\langle u_{\lambda'}(q_i) \left| -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right| u_\lambda(q_i) \right\rangle + \sum_{\mu} \left\langle u_{\lambda'}(q_i) u_\mu(q_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) \right\rangle \\ - \sum_{\mu} \left\langle u_{\lambda'}(q_i) u_\mu(q_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) \right\rangle = E_\lambda \langle u_{\lambda'}(q_i) | u_\lambda(q_i) \rangle \end{aligned} \quad (2.82)$$

olduğunu buluruz. Benzer biçimde, $u_\lambda(q_i)$ 'nin sağladığı Hartree-Fock denkleminde ve (2.1) denklemi ile verilen Hamiltonienin Hermetien olması gerektiğinden

$$\begin{aligned} \left\langle u_\lambda(q_i) \left| -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right| u_\lambda(q_i) \right\rangle + \sum_{\mu} \left\langle u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) \right\rangle \\ - \sum_{\mu} \left\langle u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) \right\rangle = E_{\lambda'} \langle u_\lambda(q_i) | u_\lambda(q_i) \rangle \end{aligned} \quad (2.83)$$

olduğunu buluruz. Öyleyse, denklem (2.83)'ü denklem (2.82)'den çıkararak,

$$(E_\lambda - E_{\lambda'}) \langle u_{\lambda'}(q_i) | u_\lambda(q_i) \rangle = 0 \quad (2.84)$$

buluruz, yani,

$$\langle u_{\lambda'} | u_\lambda \rangle = 0, \quad E_\lambda \neq E_{\lambda'} \quad (2.85)$$

olur.

Şimdi *kapalı alt kabuklu* ($He, Li^+, Be, Be^+, Ne, v.b.$) atomlar veya iyonlar için Hartre-Fock potansiyeli *küresel simetriktir*, yani elektronun uzaysal yörüngeleri bir *merkezcil alan* probleminin çözümleridirler. Bunu görmek için, önce kapalı kabuklar halinde (N çift olan) N spin-yörüngesi $N' = N/2$ uzaysal yörüngelerinden elde edilir. Bu N' uzaysal yörüngelerinden her biri (2.22) Slater determinantında, biri spin “yukarı” (α) ve biri de spin “aşağı” (β) olmak üzere iki kez gözükür. En basit örnek, yalnız bir $u_{100} = u_{1s}$ yörüngesinin mevcut bulunduğu helyum örneğidir.

$$\begin{aligned} \psi_c(q_1 q_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_{100}(r_1)\alpha(1) & u_{100}(r_1)\beta(1) \\ u_{100}(r_2)\alpha(2) & u_{100}(r_2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= u_{100}(r_1)u_{100}(r_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \end{aligned} \quad (2.86)$$

Yukarıdaki ifadeyi doğrulamak için N' uzaysal yörüngesinin

$$u_{nlm}(r) = r^{-1} P_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.87)$$

biçiminde olduğu varsayılmıştır. Burada,

$$P_{nl} = r R_{nl}(r) \quad (2.88)$$

alınmıştır ve sonunda elde edilen V Hartree-Fock potansiyelinin küresel simetrik

olduğunu göstereceğiz. V 'nin (merkezcil) $-Z/r_i$ çekici etkileşme terimi, V^d doğrudan potansiyelini ve V^{dt} “değiş-tokuş” potansiyelini içerdiğini hatırlayarak (2.67), önce V^d doğrudan potansiyeline bakalım. Denklem (2.87) ve (2.88)'i kullanarak, tam sayılı ($n=l'$) alt kabuğundan gelen V^d kısmının,

$$\begin{aligned} V_{n'l'}^d &= 2 \sum_{m=-l'}^{+l'} \int |u_{n'l'm}(\vec{r}_j)|^2 \frac{1}{r_{ij}} d\vec{r}_j \\ &= 2 \int |P_{n'l'}(r_j)|^2 \frac{1}{r_{ij}} \sum_{m=-l'}^{+l'} |Y_{l'm}(\theta_j, \phi_j)|^2 dr_j d\Omega_j \end{aligned} \quad (2.89)$$

olacağı görülür. Buradaki 2 çarpanı iki spin yöneliminden doğmaktadır ve $d\Omega_j \equiv \sin \theta_j d\theta_j d\phi_j$ ’ dir. Küresel harmoniklerin toplama teoremini kullanarak,

$$\sum_{m=-l'}^{+l'} |Y_{l'm}(\theta_j, \phi_j)|^2 = \frac{2l'+1}{4\pi} \quad (2.90)$$

elde ederiz [7], yani

$$V_{n'l'}^d = \frac{2(2l'+1)}{4\pi} \int |P_{n'l'}(r_j)|^2 \frac{1}{r_{ij}} dr_j d\Omega_j \quad (2.91)$$

dir. (θ_j, ϕ_j) açısal değişkenleri üzerindeki integraller $1/r_{ij}$ ’ yi küresel harmonikler cinsinden açarak ve $P_{n'l'}(r_j)$ fonksiyonunun açılara bağlı olmadığı gerçeğini kullanarak kolayca alınabilir. r_ζ ve r_γ gösterimleri r_i ve r_j ’ den küçük ve büyük olmasını göstermek üzere,

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{(r_\zeta)^l}{(r_\gamma)^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta_i, \phi_i) Y_{lm}(\theta_j, \phi_j) \quad (2.92)$$

yazarak,

$$V_{n'l}^d = 2(2l' + 1) \int_0^\infty |P_{n'l}(r_j)|^2 \frac{1}{r_j} dr_j \quad (2.93)$$

olduğunu buluruz. Bu ifade açıkça, \bar{r}_i 'nin (θ_i, ϕ_i) açılarından bağımsızdır, yani $V_{n'l}^d$ merkezcildir. Bir atom veya kapalı alt kabuklu bir iyon için V^d her bir kabuktan gelen (2.93) biçimli küresel simetrik katkıların toplamıdır ve bunun sonucu V^d 'de küresel simetriktir.

Şimdi V^{dt} değiş-tokuş potansiyeline dönelim. Denklem (2.57) ve (2.61)'i kullanarak, uzaysal yörüngemsi (2.87) biçiminde olan $u_\lambda(q_i)$ spin yörüngemsisine etkiğinde, kapalı ($n'l'$) alt kabuğundan gelen V^{dt} kısmı,

$$\begin{aligned} & V_{n'l}^{dt} [r_i^{-1} P_{n'l}(r_i) Y_{n'l}(\theta_i, \phi_i)] \\ &= \sum_{m=-l}^{+l} \left[\int P_{l'm'}^*(r_j) Y_{l'm'}^*(\theta_j, \phi_j) \frac{1}{r_{ij}} P_{n'l}(r_j) Y_{l'm}(\theta_j, \phi_j) dr_j d\Omega_j \right] r_i^{-1} P_{n'l}(r_i) Y_{l'm}(\theta_i, \phi_i) \end{aligned} \quad (2.94)$$

verir. Şimdi sağ taraftaki ifade, $1/r_{ij}$ 'yi küresel harmonikler cinsinden açarak, (2.92) ve Clebsch-Gordan katsayıları için,

$$\sum_{m_1 m_2} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | jm \rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j' m' \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'} \quad (2.95)$$

$$\sum_{j,m} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | jm \rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j m \rangle = \delta_{m_1 m_1'} \delta_{m_2 m_2'}$$

diklik bağıntıları ile birlikte denklem (2.92) ve

$$\int Y_{l_1 m_1}(\theta, \phi) Y_{l_2 m_2}(\theta, \phi) Y_{l_3 m_3}(\theta, \phi) d\Omega$$

$$= (-1)^{m_3} \left[\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}{4\pi(2l_3 + 1)} \right]^{1/2} \langle l_1 l_2 00 | l_3 0 \rangle \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | l_3 - m_3 \rangle \quad (2.96)$$

ifadelerini kullanarak değerlendirebiliriz. Sonuç,

$$V_{n'l'}^{dt} [r_i^{-1} P_{nl}(r_i) Y_{lm}(\theta_i, \phi_i)] = (2l' + 1) \left\{ \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} \frac{1}{2L+1} \left| \langle ll' 00 | L0 \rangle \right|^2 \right\} \\ \times \left\{ \int_0^\infty P_{n'l'}^*(r_j) \frac{(r_j)^L}{(r_j)^{L+1}} P_{nl}(r_j) dr_j \right\} r_i^{-1} P_{n'l'}(r_i) Y_{l'm}(\theta_i, \phi_i) \quad (2.97)$$

dir. Bu ifadede açısallık bağımlılık yalnızca $Y_{l'm}(\theta_i, \phi_i)$ küresel harmoniklerden kaynaklanmaktadır. $V_{n'l'}$ değiş-tokuş işlemcisinin $Y_{l'm}(\theta_i, \phi_i)$ ile orantılı bir niceliktir ve orantı çarpanı (θ_i, ϕ_i) açılarından bağımsızdır. V^{dt} değiş-tokuş potansiyelinin (her bir alt kabuktan ileri gelen (2.97) biçimindeki katkıların bir toplamı olan) açısallık bağımlılığı, bu nedenle merkezci potansiyelinkine eşdeğerdir.

Yukarıdaki tartışma, kapalı alt kabuklu atomlar veya iyonlar için merkezci alan yaklaşığının Hartree-Fock yöntemi çerçevesi içinde tam olduğunu gösteriyor. O zaman radyal denklem,

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr_i^2} + \frac{l(l+1)}{2r_i^2} - \frac{Z}{r_i} + V^d - V^{dt} \right] P_{nl}(r_i) = E_{nl} P_{nl}(r_i) \quad (2.98)$$

olur. Burada,

$$V^d = \sum_{n'l'} V_{n'l'}^d \\ = \sum_{n'l'} 2(2l' + 1) \int_0^\infty |P_{n'l'}(r_j)|^2 \frac{1}{r_j} dr_j \quad (2.99)$$

ve

$$\begin{aligned}
V^{dt} P_{nl}(r_i) &= \sum_{n'l'} V_{n'l'}^{dt} P_{nl}(r_i) \\
&= \sum_{n'l'} \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} \frac{2l'+1}{2L+1} \left| \langle l'l' 00 | L0 \rangle \right|^2 \left[\int_0^\infty P_{n'l'}^*(r_j) \frac{(r_\zeta)^L}{(r_\gamma)^{L+1}} P_{nl}(r_j) dr_j \right] P_{n'l'}(r_i)
\end{aligned} \tag{2.100}$$

dir. Bu ifadelerde,

$$r_\gamma = \max(r_i, r_j) \quad r_\zeta = \min(r_i, r_j) \quad |l-l'| \leq L \leq l+l' \tag{2.101}$$

dir.

Tamamlanmış alt kabuklara sahip atomlar veya iyonlar için V Hartree-Fock potansiyeli artık küresel simetrik değildir. Bununla birlikte, küresel simetriklikten bu ayrılma çoğu kez küçüktür, çünkü bir çok durumda (özellikle taban durumu için) ayrılma sadece tamamlanmış bir alt kabuktan ileri gelir. O zaman Hartree-Fock merkezci alan yaklaşıklığı için \tilde{V} spin doğrultuları ve açılar üzerinde V 'nin ortalaması alınarak elde edilir.

2.3. Hartree - Fock - Roothaan Metodu

HF metodu kullanılarak bazı atomların yapılarını incelemek mümkün olmuştur. Fakat problem çözümü sırasında çok sayıda diferansiyel denklem ile karşılaşıldığından, bu metot pratik işler için kullanılamaz bunun yerine, HF denkleminin Roothaan tarafından geliştirilen formundan yararlanılır.

Roothaan, HF metodunun tek elektronlu MO'leri atomik orbitallerin lineer toplamı şeklinde yazılabileceği fikrini önermiştir [5]:

$$U_i = \sum_{p=1}^M C_{pi} \chi_p, \quad (M \geq n) \tag{2.102}$$

Burada C_{pi} lineer toplam katsayısı, χ_p bir elektronlu atomik baz fonksiyonu ve M atomik baz fonksiyonlarının sayısıdır. HFR metodunda değişkenler, lineer toplam

katsayılarıdır. Eğer moleküler dalga fonksiyonu, (2.102) denklemindeki atomik orbitallerden oluşan bir determinant şeklinde yazılır ve lineer toplam katsayılarına göre varyasyon denklemi çözülürse, kapalı kabuklu sistemler için HFR denklemi

$$\sum_q (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0 \quad (2.103)$$

şeklinde elde edilir [6]. Burada S_{pq} ; χ_p ve χ_q atomik baz fonksiyonları arasındaki örtme integrali olup

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(1) \chi_q(1) d^3 \vec{r}_1 \quad (2.104)$$

olarak ifade edilir ve atomik orbitallerin üstüste gelen kısmının değerini verir. F_{pq} , Fock işlemcisidir ve iki kısımdan oluşur:

$$F_{pq} = H_{pq} + G_{pq} \quad (2.105)$$

(2.105) ifadesini oluşturan terimler ise

$$H_{pq} = \int \chi_p^*(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{1}{r_{\alpha 1}} \right] \chi_q(1) d^3 \vec{r}_1 \quad (2.106)$$

$$G_{pq} = \sum_j \sum_{r,s} C_{rj}^* C_{sj} (2I_{pqrs} - I_{psrq}) \quad (2.107)$$

$$I_{pqrs} = \iint \chi_p^*(1) \chi_r^*(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_q(1) \chi_s(2) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \quad (2.108)$$

şeklinde tanımlanırlar. Burada j , kapalı MO sayısına; p, r, q ve s ise atomun numaralandırılmış baz fonksiyonlarının sayısına kadar değişir.

Denklem (2.104), (2.106) ve (2.108) ile verilen integraller, HFR denkleminde ortaya çıkan çok merkezli moleküler integraller olarak adlandırılırlar.

2.4. Çok Merkezli İntegrallerin Sınıflandırılması

HFR denkleminin yapısında bulunan çok merkezli integrallerin sınıflandırılması için atomik orbitallerin ($\chi(\vec{r})$) incelenmesi gerekmektedir. $\chi(\vec{r}_a)$, bize atomik orbitalin a numaralı çekirdekte merkezleştiğini gösterir. Buna göre, bir elektronlu integrallerden (2.104) şeklinde ifade edilen örtme integrali incelenirse:

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(\vec{r}_a) \chi_q(\vec{r}_a) d^3\vec{r} \quad (2.109)$$

elektronun iki atomik orbitalinin de aynı çekirdekte merkezleştiğini gösterir ve bir-merkezli örtme integrali olarak adlandırılır.

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(\vec{r}_a) \chi_q(\vec{r}_b) d^3\vec{r} \quad (2.110)$$

integrali ise elektronun iki atomik orbitalinin farklı iki çekirdekte merkezleştiğini gösterir ve iki-merkezli örtme integrali olarak adlandırılır.

HFR denkleminde bulunan, elektronun kinetik enerji matris elemanı genel olarak aşağıdaki şekilde verilir:

$$T_{pq} = -\frac{1}{2} \int \chi_p^*(\vec{r}) \nabla^2 \chi_q(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.111)$$

Bu eşitlikte bulunan kinetik enerji işlemcisi hiçbir merkeze bağlı olarak ifade edilmediğinden, (2.111) integrali ya bir- ya da iki – merkezli olur.

Elektronun çekirdekle etkileşim enerjisi matris elemanı ise

$$U_{pq} = Z_a \int \chi_p^*(\vec{r}) \frac{1}{r_a} \chi_q(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.112)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikte bulunan $1/r$ işlemcisi belirli bir çekirdeğe göre ifade edildiğinden, (2.112) ile tanımlanan nükleer-çekim integrali bir-, iki- ve üç-merkezli olabilir.

Denklem (2.108) ile verilen ve HFR denkleminde bulunan Coulomb ve değiş-tokuş integrallerinin yapısını oluşturan iki-elektronlu integraller, dört atomik orbitalden oluşur. Bu atomik orbitaller en fazla dört farklı çekirdekte merkezleşebilirler. Buna göre Coulomb ve değiş-tokuş integralleri bir-, iki-, üç- ve dört-merkezli olabilirler [5].

2.5. Moleküler Orbital Teoride Baz Fonksiyonları

Atomik orbitallerin lineer toplamı şeklinde ifade edilen moleküler orbitallerin kullanıldığı teorik çalışmalarda, atomik orbital olarak seçilen baz fonksiyonları kullanılır. Dolayısıyla, yapılan çalışmaların doğruluğu ve güvenilirliği büyük ölçüde seçilen baz fonksiyonlarına bağlıdır.

Kullanılan baz fonksiyonlarına; Gaussian tip orbital (GTO), Slater tip orbital (STO), Bessel tip orbital (BTO) ve Polinom tip orbitalleri (PTO) örnek vermek mümkündür. Açısal ve radyal kısımlardan oluşurlar. Bu baz fonksiyonlarının açısalları aynıdır ve küresel harmoniktir, radyal kısımları sırasıyla aşağıdaki ifadeler ile verilir:

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

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

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

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

(2.113)

Bunlar arasında en yaygın olarak kullanılan baz fonksiyonları ise GTO ve STO'lerdir.

GTO'leri kullanmanın büyük avantajı, GTO'lerin yapısından dolayı çok merkezli moleküler integrallerin matematiksel açıdan kolay ve hızlı bir şekilde hesaplanabilmesidir. Fakat bu hesaplamalar, çekirdeğe yakın ve çekirdekten uzak mesafelerde, deneysel sonuçlarla uyum sağlamamaktadır. Halen, moleküler *ab initio* hesaplamalarının çoğunda baz fonksiyonu olarak GTO'ler kullanılmaktadır.

STO'ler, hidrojen ve hidrojene benzer atomlar için Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilen dalga fonksiyonlarından ve deneysel sonuçlardan yola çıkarak ileri sürülmüşlerdir. STO'ler kullanılarak yapılan çalışmalarda matematiksel açıdan çözümü zor olan integraller ile karşılaşmaktadır. Bu nedenle, STO'lerin pratik MO hesaplamalarında kullanımı sınırlıdır. Fakat son zamanlarda, karşılaşılan bu zorluklar büyük ölçüde ortadan kaldırıldığı için, yapılan çalışmalarda STO'lere artan bir ilgi vardır. Biz de çalışmamız boyunca, örtme integrallerini hesaplarken normalize edilmiş STO'leri kullanacağız.

Küresel koordinatlarda normalize edilmiş STO'ler:

$$\psi_{nlm\zeta}(\vec{r}) = N_{n\zeta} r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.114)$$

şeklinde tanımlanır. Burada ζ , Slater kurallarıyla belirlenen perdeleme sabitidir.

$Y_l^m(\theta, \phi)$ küresel harmonik ve $N_{n\zeta}$ bir normalizasyon sabiti

$$N_{n\zeta} = (2\zeta)^{n+\frac{1}{2}} [\Gamma(2n+1)]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.115)$$

dir [3].

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Tanımlar ve Temel Özellikler

3.1.1. Küresel Harmonikler

Bilindiği gibi reel veya kompleks küresel harmonikler ;

$$Y_l^m(\theta, \phi) = P_l^{|m|}(\cos \theta) \Phi_m(\phi) \quad (3.1)$$

ifadesi ile verilir [7]. Reel küresel harmonikler için,

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi(1 + \delta_{m,0})}} \begin{cases} \cos(m\phi), & m \geq 0 \\ \sin(m\phi), & m < 0 \end{cases} \quad (3.2)$$

ve kompleks küresel harmonikler için ise,

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

ifadeleri kullanılır. (3.1) Küresel harmonikler ifadesindeki $P_l^{|m|}(\cos \theta)$, normalize bağlı Legendre fonksiyonları olup binom katsayıları cinsinden:

$$P_l^\lambda(x) = \frac{(1-x^2)^{\lambda/2}}{2^l} \left[\frac{2l+1}{2 F_\lambda(l) F_\lambda(l+\lambda)} \right]^{1/2} \sum_k (-1)^k F_k(\lambda+k) F_{l-k}(2l-2k) F_{l-\lambda-2k}(l-k) x^{l-\lambda-2k} \quad (3.3)$$

şeklinde verilir [7].

Burada $x = \cos \theta$, $\lambda = |m|$ ve toplamın sınırları

$$0 \leq k \leq \frac{1}{2} \left\{ l - \lambda - \frac{1}{2} (1 - (-1))^{l-\lambda} \right\}$$

şeklinde değişmektedir.

$F_n(m)$ binom katsayılarını göstermektedir ve

$$F_n(m) = \frac{m!}{n!(m-n)!}$$

şeklinde tanımlanır.

Normalize edilmiş bağlı Legendre fonksiyonlarının binom katsayıları cinsinden diğer bir tanımı da;

$$P_l^\lambda(\cos \theta) = \left[\frac{(2l+1)}{2} \frac{F_l(2l)}{F_{l+\lambda}(2l)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

$$\sum_{k=0}^{l-\lambda} (-1)^{l-k} F_k(l) F_{\lambda+k}(l) \left(\cos \frac{\theta}{2} \right)^{\lambda+2k} \left(\sin \frac{\theta}{2} \right)^{2l-\lambda-2k}$$

ile verilir [8].

(3.3) denklemi kullanılarak normalize edilmiş bağlı Legendre fonksiyonlarının $x = 0$ ve $x = \pm 1$ deki özel değerleri

$$P_l^\lambda(0) = \begin{cases} 0, & l - \lambda \text{ tek ise} \\ (-1)^{(l-\lambda)/2} \frac{1}{2^l} \left[\frac{2l+1}{2} F_{\frac{l-\lambda}{2}}(l-\lambda) F_{\frac{l+\lambda}{2}}(l+\lambda) \right]^{\frac{1}{2}}, & l - \lambda \text{ çift ise} \end{cases} \quad (3.5)$$

$$P_l^\lambda(\pm 1) = (\pm 1)^l \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \delta_{\lambda 0} \quad (3.6)$$

olarak elde edilir.

Normalize edilmiş bağlı Legendre fonksiyonları aşağıdaki simetri ve normalizasyon şartlarına sahiptir:

$$P_l^\lambda(x) = (-1)^{l-\lambda} P_l^\lambda(-x) \quad (3.7)$$

$$\frac{2}{2l+1} \sum_{\lambda=0}^l \frac{2}{1+\delta_{\lambda,0}} [P_l^\lambda(-x)]^2 = 1 \quad (3.8)$$

Küresel harmoniklerin diklik bağıntısı ise aşağıdaki şekilde;

$$\int [Y_k^r(\theta, \phi)]^* Y_l^m(\theta, \phi) d\Omega = \delta_{k,l} \delta_{m,r} \quad (3.9)$$

tanımlanır.

İki küresel harmoniğin çarpımı Gaunt katsayıları cinsinden aşağıdaki formda tanımlanır [9];

$$[Y_{l_1}^{m_1}(\Omega)]^* Y_{l_2}^{m_2}(\Omega) = \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} \langle l_2 m_2 | l_1 m_1 | l m_2 - m_1 \rangle Y_l^{m_2 - m_1}(\Omega) \quad (3.10)$$

Burada $\sum^{(2)}$ sembolü toplamın ikişer ikişer arttığını gösterir. (3.10) eşitliğindeki toplamın limitleri Gaunt katsayıları ile uyumlu seçim kuralları tarafından belirlenir. Bu seçim kuralları;

$$l_{\max} = l_1 + l_2, \quad (3.11)$$

$$l_{\min} = \begin{cases} l_{\max} + \max(|l_1 - l_2|, |m_2 - m_1|) \text{ çift ise, } \max(|l_1 - l_2|, |m_2 - m_1|) \\ l_{\max} + \max(|l_1 - l_2|, |m_2 - m_1|) \text{ tek ise, } \max(|l_1 - l_2|, |m_2 - m_1|) + 1 \end{cases}$$

ile verilir.

3.1.2. Üç Küresel Harmoniğin Çarpımı

$Y_{L_1}^{M_1}$ son durumun, $Y_{L_3}^{M_3}$ ilk durumun dalga fonksiyonu olsun. Matris elemanlarının oluşturulması için gerekli olan herhangi bir işlemciyi $Y_{L_2}^{M_2}$ olarak alırsak

$$\langle Y_{L_1}^{M_1} | Y_{L_2}^{M_2} | Y_{L_3}^{M_3} \rangle = \int Y_{L_1}^{M_1*} Y_{L_2}^{M_2} Y_{L_3}^{M_3} d\Omega$$

veya

$$\int Y_{L_1}^{M_1*} P_{L_2} Y_{L_3}^{M_3} d\Omega$$

integral ifadesi elde ederiz ki bu fiziğin bir çok alanında karşılaşılan bir ifadedir. Burada integral tüm katı açı üzerinden alınmakta olup özel olarak üç küresel harmoniğin çarpımı olarak adlandırılmaktadır [7].

Açısal momentumun kuantum teorisi olarak bilinen grup teorisi metodunda, Clebsch-Gordan katsayıları için vektörel toplam analizi kullanılarak bu integrallerin değerleri tablo olarak verilmektedir [10]. Bu integralin değeri;

1. Açısal momentum vektör işlemcisi \vec{L} nin vektörel toplamının sıfırdan farklı olması,
2. $M_2 + M_3 = M_1$ olması,
3. $Y_{L_1}^{M_1*} Y_{L_2}^{M_2} Y_{L_3}^{M_3}$ çarpımı çift olmadıkça, yani $M_1 + M_2 + M_3 + L_1 + L_2 + L_3$ ifadesinin çift olmaması,

durumlarında sıfırdır.

Birinci koşul $|L_1 - L_3| \leq L_2 \leq L_1 + L_2$ şeklindeki seçim kuralını verir. Üçüncü koşul ise paritenin korunumu kanunudur.

Wigner-Eckart teoremi matris elemanına uygulanırsa,

$$\langle Y_{L_1}^{M_1} | Y_{L_2}^{M_2} | Y_{L_3}^{M_3} \rangle = (-1)^{L_2 - L_3 + L_1} C(L_2 L_3 L_1 | M_2 M_3 M_1) \frac{\langle Y_{L_1} | Y_{L_2} | Y_{L_3} \rangle}{\sqrt{(2L_1 + 1)}} \quad (3.13)$$

elde edilir.

Yukarıda verilen (1) ve (2) nolu seçim kuralları (3.13) denklemindeki Clebsch-Gordan katsayıları ile ilgilidir. (3.13) denkleminde $M_1 = M_2 = M_3 = 0$ alınır ve $M = 0$ için küresel harmoniklerin açık ifadesi

$$\begin{aligned} \langle Y_{L_1}^0 | Y_{L_2}^0 | Y_{L_3}^0 \rangle &= (-1)^{L_2 - L_3 + L_1} C(L_2 L_3 L_1 | 000) \langle Y_{L_1} | Y_{L_2} | Y_{L_3} \rangle / \sqrt{(2L_1 + 1)} \\ &= \frac{\sqrt{(2L_1 + 1)(2L_2 + 1)(2L_3 + 1)}}{(4\pi)^{3/2}} \int_{-1}^1 P_{L_1}(x) P_{L_2}(x) P_{L_3}(x) dx \end{aligned} \quad (3.14)$$

olarak elde edilir.

$$\int_{-1}^1 P_{L_1}(x) P_{L_2}(x) P_{L_3}(x) dx \sim C(L_2 L_3 L_1 | 000)^2 \quad (3.15)$$

(3.15) denklemi (3.14) denkleminde yerine yazılırsa

$$\langle Y_{L_1} | Y_{L_2} | Y_{L_3} \rangle \sim C(L_2 L_3 L_1 | 000) \quad (3.16)$$

bulunur. Paritenin korunumundan bulunan (3) nolu seçim kuralı ve (3.16) yaklaşıklığı kullanılırsa;

$$C(L_2 L_3 L_1 | -M_2, -M_3, -M_1) = (-1)^{L_2 + L_3 - L_1} C(L_2 L_3 L_1 | M_2 M_3 M_1) \quad (3.17)$$

ifadesi oluşturulur. Azimut açısı üzerinden integrasyon,

$$\int_0^{2\pi} e^{-iM_1\phi} e^{iM_2\phi} e^{iM_3\phi} d\phi = 2\pi \delta_{M_2 + M_3 - M_1, 0}$$

şeklindedir.

3.1.3. Clebsch-Gordan Katsayıları

Clebsch-Gordan katsayıları

$$C_{m_1 m_2 M}^{l_1 l_2 L} = (-1)^{\frac{1}{2}(m_1 + |m_1| + m_2 + |m_2| + M + |M|)} (l_1 l_2 m_1 m_2 | l_1 l_2 LM) \quad (3.18)$$

ile tanımlanmaktadır [10]. Burada $(l_1 l_2 m_1 m_2 | l_1 l_2 LM)$ niceliği küresel harmonikler $(Y_{lm}^* = (-1)^m Y_{l-m})$ için kullanılan Condon-Shortley evresinde kullanılan Clebsch-Gordan katsayılarıdır.

Condon-Shortley evresindeki $(l_1 l_2 m_1 m_2 | l_1 l_2 LM)$ katsayıları binom katsayıları cinsinden

$$(l_1 l_2 m_1 m_2 | l_1 l_2 LM) = \delta_{M, m_1 + m_2}$$

$$\left[\frac{(2L+1)^2 F_{l_1+l_2-L} (l_1+l_2+L+1) F_{L+M} (2L)}{(2l_1+1)(2l_2+1) F_{l_1-l_2+L} (l_1+l_2+L+1) F_{l_2-l_1+L} (l_1+l_2+L+1) F_{l_1+m_1} (2l_1) F_{l_2+m_2} (2l_2)} \right]^{1/2}$$

$$\sum_t (-1)^t F_t (l_1 + l_2 - L) F_{l_1 - m_1 - t} (L - M) F_{l_2 + m_2 - t} (L + M) \quad (3.19)$$

ile verilir. Burada t 'nin değişim aralığı;

$$\max[0, l_1 - m_1 - (L - M), l_2 + m_2 - (L + M)] \leq t \leq \min(l_1 - m_1, l_2 + m_2, l_1 + l_2 - L).$$

şeklindedir.

$C_{m_1 m_2 M}^{l_1 l_2 L}$ katsayılarının diklik ve simetri özellikleri aşağıdaki gibidir:

$$\sum_{m_1, m_2} (-1)^{m_1 + |m_1| + m_2 + |m_2| + M + |M|} C_{m_1 m_2 M}^{l_1 l_2 L} C_{m_1 m_2 M_1}^{l_1 l_2 L_1} = \delta_{LL_1} \delta_{MM_1} \quad (3.20)$$

$$\sum_{L,M} (-1)^{\frac{1}{2}(m_1+|m_1|+m_2+|m_2|+m_1'+|m_1'|+m_2'+|m_2'|)+|M|} C_{m_1 m_2 M}^{l_1 l_2 L} C_{m_1' m_2' M_1}^{l_1' l_2' L_1} = \delta_{m_1 m_1'} \delta_{m_2 m_2'} \quad (3.21)$$

$$\begin{aligned} C_{m_1 m_2 M}^{l_1 l_2 L} &= (-1)^{l_1+l_2-L} C_{-m_1 -m_2 -M}^{l_1 l_2 L} \\ &= (-1)^{l_1+l_2-L} C_{m_2 m_1 M}^{l_2 l_1 L} \\ &= (-1)^{l_1} \sqrt{\frac{2L+1}{2l_2+1}} C_{m_1 -M -m_2}^{l_1 l_2 L} \end{aligned} \quad (3.22)$$

3.1.4. Gaunt Katsayıları

Clebsch-Gordan katsayıları için kullanacağımız Gaunt katsayılarını binom katsayıları cinsinden,

$$\begin{aligned} C^L(l_1 m_1, l_2 m_2) &= (-1)^{g-(l_2-m_2)+\frac{1}{2}(|m_1|+|m_2|+|M|)} \frac{F_{g-l_1}(2g-l_1-l_2)F_L(g)}{(2g+1)F_{2L}(2g)} \\ &\left[\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)F_{l_1+m_1}(l_1+l_2+M)F_{l_1+l_2+M}(2L+l_1+l_2+M)}{F_{l_1-m_1}(l_1+l_2-M)F_{l_1+l_2-M}(l_1+l_2+2L+M)F_{L-M}(2L)F_{L+M}(2L+M)} \right]^{1/2} \\ &\sum_t (-1)^t \frac{F_t(l_1+m_1+t)F_{l_1-m_1-t}(l_1+l_2-L)F_{l_1+l_2-L}(l_1+l_2+M)F_{L-M-t}(l_2-m_2+L-M-t)}{F_{l_1+m_1}(l_1+l_2+M)} \end{aligned} \quad (3.23)$$

ile verilir [10]. Burada;

$$g = \frac{1}{2}(l_1+l_2+L), \quad M = m_1 - m_2$$

ve

$$\max(0, L - m_1 - l_2) \leq t \leq \min(l_1 - |m_1|, L - M, L - m_1 + l_2)$$

şeklinde tanımlanmaktadır.

Gaunt katsayıları iki Glebsch-Gordan katsayısının çarpımı olarak

$$C^L(l_1 m_1, l_2 m_2) = \frac{1}{2L+1} \sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)} C_{m_1-m_2, M}^{l_1 l_2 L} C_{000}^{l_1 l_2 L} \quad (3.24)$$

yazılabilir.

Gaunt katsayılarının aşağıdaki simetri özelliklerine sahip olduğunu gösterebiliriz.

$$\begin{aligned} C^L(l_1 m_1, l_2 m_2) &= \sqrt{\frac{2l_2+1}{2L+1}} C^{l_2}(l_1 m_1, LM) \\ &= \sqrt{\frac{2l_1+1}{2L+1}} C^{l_1}(LM, l_2 - m_2) = C^L(l_2 m_2, l_1 m_1) \end{aligned} \quad (3.25)$$

Gaunt katsayıları için genel bir tanımlama yapılacak olursa; birim kürenin yüzeyinde üç küresel harmoniğin çarpımından oluşan integraldir denilebilir ve matematiksel olarak

$$\langle l_3 m_3 | l_2 m_2 | l_1 m_1 \rangle = \int [Y_{l_3}^{m_3}(\Omega)]^* Y_{l_2}^{m_2}(\Omega) Y_{l_1}^{m_1}(\Omega) d\Omega \quad (3.26)$$

şeklinde ifade edilir.

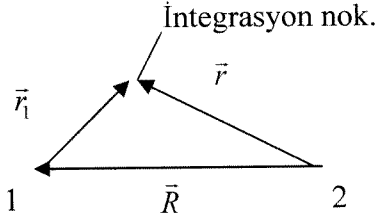
3.2. Örtme İntegralleri

3.2.1. İki Merkezli İntegrallerin Fourier Dönüşümü ile Elde Edilmesi

Burada amaç,

$$I(\vec{R}) = \int \phi_1^*(\vec{r}_1) f(r) \phi_2(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.27)$$

formundaki integrallerin değerlerini hesaplariken, Fourier dönüşümleri için konvulasyon teoremini nasıl kullanabileceğimizi açıklamaktır [2].



Şekil 3.1. İki merkezli integralin tek merkeze taşınması

Şekil 3.1 de \vec{R} 1. merkezin 2. merkeze göre konumu, \vec{r} 2. merkeze göre ve \vec{r}_1 de 1. merkeze göre integrasyon noktasının konumunu göstermektedir. Böylece $\vec{r}_1 = \vec{r} - \vec{R}$ dir. Denklem (4.1) de ϕ_1 1. merkezin fonksiyonu (örneğin, 1 çekirdeğindeki atomik orbitali), ϕ_2 2. merkezin fonksiyonu ve f 2. merkezden uzaklığın fonksiyonudur. Denklem (3.27) şöyle yazılabilir.

$$I(\vec{R}) = \int \phi_1^*(\vec{r} - \vec{R}) f(r) \phi_2(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.28)$$

Denklem (3.28) ise ϕ_1^* fonksiyonu ile $f\phi_2$ fonksiyonunun konvolüsyonudur. İki fonksiyonun konvolüsyonunun Fourier dönüşümü bu iki fonksiyonun Fourier dönüşümünün çarpımıdır. Böylece $I(\vec{R})$ nin Fourier dönüşümü

$$\bar{I}(\vec{k}) \equiv \int \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) I(\vec{R}) d\vec{R} \quad (3.29)$$

$$\bar{I}(\vec{k}) \equiv \bar{\phi}_1^*(\vec{k}) \bar{F}(\vec{k}) \quad (3.30)$$

ile verilir. Burada

$$\bar{\phi}_1(\vec{k}) = \int \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \phi_1(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.31)$$

ve

$$\bar{F}(\bar{k}) \equiv \int \exp(i\bar{k} \cdot \bar{r}) f(r) \phi_2(\bar{r}) d\bar{r} \quad (3.32)$$

dir. ϕ_1 ve $f\phi_2$ nin Fourier dönüşümü birbirine bağlıdır. Orijinal integral şimdi ters Fourier dönüşüm integraliyle

$$I(\bar{R}) = (2\pi)^{-3} \int \exp(-i\bar{R} \cdot \bar{k}) \bar{\phi}_1^*(\bar{k}) \bar{F}(\bar{k}) d\bar{k} \quad (3.33)$$

olarak elde edilir. Denklem (3.33) ile I nın elde edilmesi kolaydır. Çünkü ϕ_1 ve ϕ_2 atomik orbitalleri için Fourier dönüşümleri (3.31) ve (3.32), (3.33) de gerekli temel fonksiyonun terimlerinde kolayca hesaplanır.

Elde edilen bu dönüşümler iki merkezli integraller için kullanılır.

3.2.2. Fourier Dönüşümü ve Örtme İntegralleri İçin Analitik İfadelerin

Türetilmesi

Bu çalışmada STO'ları tercih ederek, kaynak [3]' teki metodu kullanarak aynı ve farklı perdeleme sabitli örtme integralleri için analitik ifadeler türeteceğiz. Bu yaklaşımda, temel fonksiyonun analitik ifadesi değil de Fourier dönüşümünün analitik ifadesi vardır.

Fourier dönüşümü konvolasyon teoremi, bir elektronlu iki merkezli örtme integralini tek bir integrale dönüştürür ve böylece k (momentum) uzayına geçmiş oluruz [11].

$$\int d^3\bar{r} \phi^*(\bar{r}) \chi(\bar{r} - \bar{R}) = (2\pi)^{-3} \int d^3\bar{k} \bar{\phi}^*(\bar{k}) \bar{\chi}(\bar{k}) \exp(i\bar{k} \cdot \bar{R}) \quad (3.34)$$

Denklem (3.34)'ü kullanarak örtme integrallerini hesaplamak için $r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_l^m(\theta, \phi)$ nin Fourier-dönüşümü gereklidir [3].

$$F_{nlm\zeta}(\bar{k}) \equiv \int d^3\bar{r} \exp(i\bar{k} \cdot \bar{r}) r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3.35)$$

$\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ nin Rayleigh düzlem dalga açılımını kullanarak $F_{nlm\zeta}(\vec{k})$ integrali kolayca hesaplanır. Rayleigh düzlem dalga açılımı

$$\exp(\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}) = 4\pi \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m=-l'}^{l'} (\pm i)^{l'} j_{l'}(kr) (Y_{l'}^{m'}(\theta_r, \phi_r))^* Y_{l'}^{m'}(\theta_k, \phi_k) \quad (3.36)$$

olarak yazabiliriz [9]. Burada j_l , küresel Bessel fonksiyonudur ve

$$j_l(x) = (-x)^l \left[x^{-1} (d/dx) \right]^l (\sin x / x) \quad (3.37)$$

şeklinde verilir [12].

$F_{nlm\zeta}(\vec{k})$ nin açık hali ise,

$$F_{nlm\zeta}(\vec{k}) = 4\pi \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m=-l'}^{l'} i^{l'} \int d^3\vec{r} r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_{l'}^m(\theta_r, \phi_r) j_{l'}(kr) (Y_{l'}^{m'}(\theta_r, \phi_r))^* Y_{l'}^{m'}(\theta_k, \phi_k) \quad (3.38)$$

$$F_{nlm\zeta}(\vec{k}) = 4\pi \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m=-l'}^{l'} i^{l'} Y_{l'}^{m'}(\theta_k, \phi_k) \int dr r^{n+1} \exp(-\zeta r) j_{l'}(kr) \iint (Y_{l'}^{m'}(\theta_r, \phi_r))^* Y_{l'}^m(\theta_r, \phi_r) \sin \theta_r d\theta_r d\phi_r \quad (3.39)$$

Küresel harmoniklerin diklik bağıntısı

$$\int (Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi))^* Y_{l'}^m(\theta, \phi) d\Omega = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \quad (3.40)$$

kullanılarak

$$F_{nlm\zeta}(\vec{k}) = 4\pi i^l Y_{l'}^m(\theta_k, \phi_k) \int dr r^{n+1} \exp(-\zeta r) j_l(kr) \quad (3.41)$$

$$F_{nlm\zeta}(\vec{k}) = f_{nl\zeta}(k) Y_l^m(\theta_k, \phi_k) \quad (3.42)$$

olup

$$f_{nl\zeta}(k) = 4\pi i^l \int_0^\infty dr r^{n+1} \exp(-\zeta r) j_l(kr) \quad (3.43)$$

bulunur. Bu integralin değeri, integral tablolarından [12]

$$f_{nl\zeta}(k) = 4\pi i^l \Gamma(n-l+1) (-k)^l [k^{-1} (d/dk)]^l (1/2ik) [(\zeta - ik)^{l-n-1} - (\zeta + ik)^{l-n-1}] \quad (3.44)$$

olarak yazılır.

Yazdığımız eşitliklerden, örtme integralleri için aşağıdaki ifadeler elde edilir.

$$S_{n_1 l_1 m_1 \zeta_1}^{n_2 l_2 m_2 \zeta_2}(\vec{R}) \equiv \int d^3 \vec{r} \chi_{n_1 l_1 m_1 \zeta_1}^*(\vec{r}) \chi_{n_2 l_2 m_2 \zeta_2}(\vec{r} - \vec{R}) \quad (3.45)$$

$$= N_{n_1 \zeta_1} N_{n_2 \zeta_2} (2\pi)^{-3} \int d^3 \vec{k} F_{n_1 l_1 m_1 \zeta_1}^*(\vec{k}) F_{n_2 l_2 m_2 \zeta_2}(\vec{k}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \quad (3.46)$$

$$= N_{n_1 \zeta_1} N_{n_2 \zeta_2} (2\pi)^{-3} \int d^3 \vec{k} f_{n_1 l_1 m_1 \zeta_1}^*(\vec{k}) Y_{l_1}^{m_1*}(\theta_k, \phi_k)$$

$$f_{n_2 l_2 m_2 \zeta_2}(\vec{k}) Y_{l_2}^{m_2}(\theta_k, \phi_k) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \quad (3.47)$$

(3.10) eşitliğini (3.47) denkleminde yerine yazdığımızda,

$$S_{n_1 l_1 m_1 \zeta_1}^{n_2 l_2 m_2 \zeta_2}(\vec{R}) = N_{n_1 \zeta_1} N_{n_2 \zeta_2} (2\pi^2)^{-1} \sum_{\lambda=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} c^\lambda(l_2, m_2; l_1, m_1)$$

$$(2\lambda+1)^{\frac{1}{2}} (4\pi)^{\frac{1}{2}} Y_\lambda^{m_2-m_1}(\theta_R, \phi_R) i^\lambda \int_0^\infty dk k^2 f_{n_1 l_1 \zeta_1}^*(k) f_{n_2 l_2 \zeta_2}(k) j_\lambda(kR) \quad (3.48)$$

bulunur. $c^\lambda(l_2, m_2; l_1, m_1)$, (3.24) denklemi ile verilen Gaunt katsayılarıdır.

(3.48) eşitliği, momentum uzayında, örtme integrallerini verir. Bu integralin analitik ifadesini elde etmek için, (3.48) denkleminde görüldüğü gibi iki baz fonksiyonunun Fourier-dönüşümü ve bir küresel Bessel fonksiyonun çarpımının integralini almak gerekmektedir. İntegral alma işlemi yerine, $f_{nl\zeta}(k)$ için verilen indirgeme bağıntılarını kullanmak matematiksel olarak daha kolaydır. (3.44) eşitliğinden görüldüğü gibi

$$f_{n,l,\zeta}(k) = -i\left\{\frac{d}{dk} - \left[\frac{l-1}{k}\right]\right\}f_{n-1,l-1,\zeta}(k) \quad (3.49)$$

olarak yazılır.

(3.43) eşitliğinde $j_l(kr)$ için indirgeme bağıntıları yazılırsa, $f_{nl\zeta}(k)$ için

$$f_{n,l,\zeta}(k) = i\left[\frac{2l-1}{k}\right]f_{n-1,l-1,\zeta}(k) + f_{n,l-2,\zeta}(k), \quad (3.50)$$

$$f_{n,l,\zeta}(k) = i\left[\frac{2l-1}{(n-l+1)}\right]\left[\frac{\zeta}{k}\right]f_{n,l-1,\zeta}(k) + \left[\frac{n+l}{(n-l+1)}\right]f_{n,l-2,\zeta}(k) \quad (3.51)$$

indirgeme bağıntıları bulunur [12].

Aşağıda $f_{n,l,\zeta}$ için bazı ifadeler verilmiştir. Ayrıca (3.51) eşitliğiyle $f_{n,0,\zeta}$, $f_{n,1,\zeta}$ dan $f_{n,-1,\zeta}$ tanımlanmıştır.

$$f_{n,-1,\zeta} = -2\pi i \Gamma(n+1)k^{-1}\left[(\zeta - ik)^{-n-1} + (\zeta + ik)^{-n-1}\right], \quad (3.52)$$

$$f_{n,0,\zeta} = -2\pi i \Gamma(n+1)k^{-1}\left[(\zeta - ik)^{-n-1} - (\zeta + ik)^{-n-1}\right], \quad (3.53)$$

$$f_{n,1,\zeta} = 2\pi i \Gamma(n)k^{-2}\left[(\zeta - ik)^{-n} - (\zeta + ik)^{-n}\right] - 2\pi i \Gamma(n+1)k^{-1}\left[(\zeta - ik)^{-n-1} + (\zeta + ik)^{-n-1}\right] \quad (3.54)$$

Literatürde $j_\lambda(kr)$ hesaplaması için formüller vardır [12]. (3.52), (3.51) ve (3.49) eşitliklerinden görüldüğü gibi ve asıl integraller yakınsadığından keyfi $(n_1, l_1, \zeta_1, n_2, l_2, \zeta_2)$ için örtme integrallerini bir bilgisayar programına hesaplatmak zor olmaz.

Dikkat edilirse, $(-i)^l f_{n,l,\zeta}$ reel ve l çift olduğunda, k nın çift fonksiyonu ve (3.48) eşitliğinde $Y_{\lambda}^{m_2-m_1}$ in katsayısı gerçektir . Başlangıç noktasında

$$f_{nl\zeta}(k) \xrightarrow{k \rightarrow 0} k^l \left[2^{l+2} \pi^l \zeta^{-l-n-2} \Gamma(l+1) \Gamma(n+l+2) / \Gamma(2l+2) \right] \quad (3.55)$$

n tamsayı olduğunda, sadece $f_{nl\zeta}(k)$ tekil noktaları, $k = \pm i\zeta$ da $n+1$ inci dereceden kutuplardır. n tamsayı olamadığında, $k = \pm i\zeta$ dönüm noktalarıdır.

n_1 ve n_2 tamsayıyken, sadece (3.48) eşitliğinin integralinde tekillikler $k = \pm i\zeta_1$ ve $\pm i\zeta_2$ (eğer $\zeta_1 \neq \zeta_2$ se) de $n_1 + 1$ ve $n_2 + 1$ inci kutupları ve $k = \pm i\zeta$ (eğer $\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta$ se) de $n_1 + n_2 + 2$ inci kutuplarıdır. Dönüm noktaları yokken, integrasyonlar kontur integrasyonu ve residu teoremi hemen gerçekleşebilir. Sonra cebirsel işlemlerle bir cebirsel ifade ve üstel türevin terimlerinde bütün tamsayı-n örtme integrallerini veren bazı temel formüller elde edilebilir.

Sonuç olarak; farklı perdeleme sabitli örtme integralleri $\zeta_1 \neq \zeta_2$ için

$$S_{n_1 l_1 m_1 \zeta_1; n_2 l_2 m_2 \zeta_2}(\vec{R}) = N_{n_1 \zeta_1} N_{n_2 \zeta_2} (-1)^{l_1} \pi^{\frac{1}{2}} (n_1 - l_1)! (n_2 - l_2)!$$

$$\times \sum_{\lambda=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} (2\lambda+1)^{\frac{1}{2}} c^{\lambda}(l_2, m_2; l_1, m_1) Y_{\lambda}^{m_2-m_1}(\theta_R, \phi_R) R^{\lambda} [R^{-1}(d/dR)]^{\lambda} R^{-1}$$

$$\times \left\{ (1/n_1!) (d/dx)^{n_1} \Big|_{x=\zeta_1} (x-\zeta_1)^{n_1+1} x^{l_1+l_2-\lambda+1} \exp(-xR) \left\{ [x^{-1}(d/dx)]^{l_1} x^{-1} (\zeta_1-x)^{l_1-n_1-1} \right\} \right\}$$

$$\times \left\{ [x^{-1}(d/dx)]^{l_2} x^{-1} \left[(\zeta_2+x)^{l_2-n_2-1} - (\zeta_2-x)^{l_2-n_2-1} \right] \right\}$$

$$+ (1/n_2!) (d/dx)^{n_2} \Big|_{x=\zeta_2} (x-\zeta_2)^{n_2+1} x^{l_1+l_2-\lambda+1} \exp(-xR) \left\{ [x^{-1}(d/dx)]^{l_2} x^{-1} (\zeta_2-x)^{l_2-n_2-1} \right\}$$

$$\times \left\{ [x^{-1}(d/dx)]^{l_1} x^{-1} \left[(\zeta_1+x)^{l_1-n_1-1} - (\zeta_1-x)^{l_1-n_1-1} \right] \right\}, \quad (3.56)$$

ve aynı perdeleme sabitli örtme integralleri $\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta$ için,

$$S_{n_1 l_1 m_1 \zeta_1; n_2 l_2 m_2 \zeta_2}(\bar{R}) = -N_{n_1 \zeta} N_{n_2 \zeta} (-1)^{l_1} \pi^{\frac{1}{2}} (n_1 - l_1)! (n_2 - l_2)!$$

$$\times \sum_{\lambda=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} (2\lambda+1) c^{\frac{1}{2}} c^{\lambda} (l_2, m_2; l_1, m_1) Y_{\lambda}^{m_2-m_1}(\theta_R, \phi_R) R^{\lambda} [R^{-1}(d/dR)]^{\lambda} R^{-1}$$

$$\times [(n_1 + n_2 + 1)!] (d/dx)^{n_1+n_2+1} \Big|_{x=\zeta} (x-\zeta)^{n_1+n_2+2} x^{l_1+l_2-\lambda+1} \exp(-xR)$$

$$\times \left\{ [x^{-1}(d/dx)]^{l_1} x^{-1} [(\zeta+x)^{l_1-n_1-1} - (\zeta-x)^{l_1-n_1-1}] \right\}$$

$$\times \left\{ [x^{-1}(d/dx)]^{l_2} x^{-1} [(\zeta+x)^{l_2-n_2-1} - (\zeta-x)^{l_2-n_2-1}] \right\}. \quad (3.57)$$

elde edilir.

4. BULGULAR

Bu çalışmada STO'lar ve Fourier dönüşüm metodu kullanılarak aynı ve farklı perdeleme sabitli örtme integralleri için analitik ifadeler türetilmiştir.

Sayısal hesaplamalarda Pentium 4 CPU 2.00GHz, 256 MB RAM' e sahip PC, Windows XP Professional işletim sisteminde Mathematica 5.0 programı kullanılmıştır.

Denklem (4.25) ve (4.26) ile verilen ifadelerde görüldüğü gibi, örtme integralleri, toplam sembolü altında Gaunt katsayıları ve reel küresel harmonikler şeklinde ifade edilmiştir. Hesaplamalarda Gaunt katsayıları için (3.24) denklemi kullanılmıştır. İfadedeki Clebsch-Gordan katsayıları kullanılan programda tanımlı olduğundan tekrar tanımlanmamıştır. Reel küresel harmonikler için (3.1), (3.2) ve (3.3) denklemleri kullanılmıştır. Tablo 4.1 de Gaunt katsayıları için (3.24) denklemi kullanılarak elde edilen hesaplama sonuçları verildi. Tablodaki değerlerde kırk dijit verilmiştir. Tablo 4.2 de STO'lar üzerinde, iki merkezli örtme integralleri için (4.25) ve (4.26) denklemleri kullanılarak elde edilen hesaplama sonuçları ve CPU değerleri verildi.

Tablo 4.1. deki değerleri kaynak [10] da Tablo II ile, Tablo 4.2. deki değerleri kaynak [14] de Tablo I ile karşılaştırdığımızda sayısal olarak tamamen uyum içinde olduğu görülmektedir.

Tablo 4.1. Gaunt Katsayıları

Kuantum Sayıları					Gaunt Katsayıları
L	l_1	m_1	l_2	m_2	
35	20	-3	15	2	0.228319960491362406483831910532414832932572249568076573101
31	20	-3	15	2	0.093333275484180648727646307949475613815151207149138298359
15	20	-3	17	-5	-0.071892812332879002898175421943507810824873208058185725002
15	20	-3	9	-5	-0.011717778700858182295250895784161300242519481749271555659
60	25	12	35	-17	0.241631445533134713654991077621234239221497757285919057698
48	25	12	35	-17	0.060943321567428860493598105744320751082577037665705014567
38	25	12	35	-17	-0.022935301595927260757197374746587044392086714752582132382
75	40	-2	37	1	0.112475795725752262611358873021624260493036329327420521799
59	40	-2	37	1	0.041881419529763815637269171735373389818880278399273480815
37	40	-2	21	-3	0.03629180990102019022111660472264244417216513014153225691
37	40	-2	5	-3	0.13869303747693775517032995926234186936948562821434310703
118	60	3	58	2	0.203408518435613192014565418343146234536901172275191027078
58	60	3	58	1	-0.019720171333763386799276246423751261568337704633908594289
60	38	1	58	-2	0.043002575255522843899509185188979779462146949969197918905
60	2	1	58	-2	0.201076624972453600325482905347939812972740147113181386719
155	80	1	77	-3	0.106205171809102045136025839108757000149883391807266703345
131	80	1	77	-3	0.01349072234586111750072553909919897800127548742883399798

83	80	1	77	-3	-0.017985243959806236801785586357497851502843558131873073027
15	80	1	77	-3	0.135231729836452160905367284456123223140250612426212867371

Tablo 4.2. STO'lar üzerinde, iki merkezli örtme integrallerinin değerleri
($\theta = \phi = 0^\circ$ dir.)

#	χ_1	ζ_1	#	χ_2	ζ_2
1	1 0 0	1.3	a	1 0 0	6.2
2	2 1 -1	2.4	b	2 1 -1	4.1
3	2 1 0	0.6	c	2 1 0	2.3
4	2 1 1	4.2	d	2 1 1	4.2
5	3 2 -2	6.3	e	3 2 -2	4.2
6	3 2 -1	1.2	f	3 2 -1	2.5
7	3 2 0	2.3	g	3 2 0	5.1
8	3 2 1	2.0	h	3 2 1	4.4
9	3 2 2	5.8	i	3 2 2	4.5

	$R = 0.2 a_0$	CPU
$\langle 1 a \rangle$	0.4125849742489177 +00	0.37
$\langle 1 c \rangle$	-0.1439741705352023 +00	0.53
$\langle 1 g \rangle$	0.1727482803738644 -01	0.98
$\langle 2 b \rangle$	-0.8057625713850791 +00	1.59
$\langle 2 f \rangle$	0.2138657681643789 +00	0.94
$\langle 5 e \rangle$	0.7986971771148248 +00	2.08
$\langle 9 i \rangle$	0.8783601934142491 +00	2.19

	$R = 2.5 a_0$	CPU
$\langle 2 b \rangle$	-0.2542056225227017 -01	1.45
$\langle 2 f \rangle$	0.2024297679327428 +00	0.98
$\langle 3 a \rangle$	0.7812846313197112 -01	0.42
$\langle 3 c \rangle$	-0.1765767418748017 -01	1.59
$\langle 3 g \rangle$	0.1589461161272241 -02	2.61
$\langle 4 d \rangle$	0.3656152062412686 -02	0.9
$\langle 4 h \rangle$	0.1292136533557342 -01	1.02
$\langle 5 e \rangle$	0.1527430021928325 -02	2.16
$\langle 6 b \rangle$	-0.1399618931681138 +00	1.0
$\langle 6 f \rangle$	0.1874186225440283 +00	1.95
$\langle 7 a \rangle$	0.8746628210402727 -01	0.74
$\langle 7 c \rangle$	0.2252196665381095 +00	1.44
$\langle 7 g \rangle$	0.8016807331572956 -01	2.31

$$R = 8.7 a_0$$

$\langle 1 a\rangle$	0.1012692368040974 -04	0.33
$\langle 1 c\rangle$	-0.2180471022515341 -03	0.53
$\langle 1 g\rangle$	0.1243347861230045 -04	1.03
$\langle 2 b\rangle$	-0.1847737434804829 -07	1.61
$\langle 2 f\rangle$	0.3917188433286769 -05	0.88
$\langle 3 a\rangle$	0.6827449878542829 -02	0.45
$\langle 3 c\rangle$	-0.2537621750571218 -01	1.51
$\langle 3 g\rangle$	0.1141819176078972 -02	2.61
$\langle 4 d\rangle$	0.5169009811440679 -12	0.94
$\langle 4 h\rangle$	0.3301669582884627 -11	1.08
$\langle 5 e\rangle$	0.2556490100575787 -13	2.08
$\langle 6 b\rangle$	-0.4113689022662811 -03	1.03
$\langle 6 f\rangle$	0.3572475666174043 -02	1.97
$\langle 7 a\rangle$	0.8509645096564055 -06	0.72
$\langle 7 c\rangle$	0.1052909867253846 -03	1.55
$\langle 7 g\rangle$	0.3231236955137565 -05	2.19
$\langle 8 d\rangle$	-0.3147758304963581 -05	1.14
$\langle 8 h\rangle$	0.6314661261245555 -05	2.09
$\langle 9 i\rangle$	0.7934310550193693 -14	2.22

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Moleküllerin kuantum mekaniksel olarak incelenmesi sırasında karşılaşılan matematiksel zorlukları ortadan kaldırmak için bazı yaklaşık yöntemler kullanılmaktadır. Bu yaklaşık yöntemlerden biri de HFR yöntemidir. Bu yöntemin uygulanması sonucunda atomik orbitaller bazında çok sayıda bir- ve iki-elektronlu moleküler integraller ile karşılaşmaktadır.

Moleküler integrallerin çözümünde baz fonksiyonu olarak GTO'lerin kullanılması durumunda, moleküler integraller matematiksel açıdan kolaylıkla çözülebilmektedir. Fakat elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlar ile tam olarak uyum sağlamamaktadır. Son zamanlarda, GTO'lerin bu yetersizliklerini ortadan kaldıran STO'lere artan bir ilgi vardır.

Bu çalışmada STO'ları tercih ederek, kaynak [3]'teki metodu kullanarak aynı ve farklı perdeleme sabitli örtme integralleri için analitik ifadeler türetilmiştir.

Denklem (4.25) ve (4.26) ile verilen ifadelerde görüldüğü gibi, örtme integralleri, toplam sembolü altında Gaunt katsayıları ve reel küresel harmonikler şeklinde ifade edilmiştir.

Tablo 4.2 de STO'lar üzerinde, iki merkezli örtme integralleri için (4.25) ve (4.26) denklemleri kullanılarak elde edilen hesaplama sonuçları ve CPU değerleri verildi. Elde edilen sayısal sonuçlar literatürdeki değerler ile tam uyum içersindedir [14]. Aynı zamanda bilgisayar çalışma süresi (CPU) oldukça kısadır.

6. KAYNAKLAR

1. a. **Roothaan C. J., (1951).** J. Chem. Phys. 19, 1445;
 b. **Ruedenberg K. 1951.** J. Chem. Phys. 19, 1459.
 c. **Ruedenberg K., Roothaan C. C. J., Jauzemis W. 1954.** J. Chem. Phys. 24, 201.
2. **Prosser F. P. and Blanchard C. H., 1962.** On the Evaluation of Two-Center Integrals, J. Chem. Phys. 36, 1112.
3. **Silverstone H. J., 1966.** On the Evaluation of Two-Center Overlap and Coulomb Integrals with Noninteger-n Slater-Type Orbitals, J. Chem. Phys. 45, 4337.
4. **Köksal F., Gümüş H., 1999.** Atom ve Molekül Fiziği, Bilim Yayıncılık, Ankara, 687 p.
5. **Goca N., Şahin Y., 1993.** Molekülün Yapısı, 2. Cild, Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Erzurum, 244 s.
6. **Lowe J. P., 1978.** Quantum Chemistry, Academic Press, London.
7. **Arfken B. G., Weber H. J., 1995.** Mathematical Methods For Physicists, Fourth Edt., Academic Press, London.
8. **Guseinov I. I., Atav Ü., Özmen A., Yüksel H., 1996.** Calculation of Rotation Coefficients for Overlap Integrals over Arbitrary Atomic Orbitals, Int. J. Quant. Chem., 60, 637.
9. **Weniger E. J., Grotendorst J. And Steinborn E.O., 1986.** Unified analytical treatment of overlap, two-center nuclear attraction and Coulomb integrals of B functions via the Fourier-transform method, Phys. Rev. A, 33, 3688.
10. **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.
11. **Carrier G. F., Krook M. and Pearson C. E., 1966.** Function of a Complex Variable, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York.
12. **M. Abramowitz and I.A. Stegun, 1964.** Handbook of Mathametical Functions, Eds. National Bureau of Standards, Appl. Math. Ser. No. 55, p. 437-440.
13. **Condon E. U. And Shortley C. H., 1935.** The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Pres, London, p. 175.
14. **Magnasco V., Rapalla A., Casanova M., 1999.** New Translation Method for STOs and Its Application to Calculation of Overlap Integrals, Int. J. Quant. Chem., 77, 337.

7. EKLER

EK A. Gaunt katsayıları

```
Clear[L, l1, m1, l2, m2, m];
```

$$c[L_, l1_, m1_, l2_, m2_] := \sqrt{\frac{(2 l1 + 1) (2 l2 + 1)}{4 \pi (2 L + 1)}}$$

```
  ClebschGordan[{l1, m1}, {l2, -m2}, {L, m1 - m2}]
```

```
  ClebschGordan[{l1, 0}, {l2, 0}, {L, 0}];
```

```
TableForm[{
```

```
  {35, 20, -3, 15, 2, N[c[35, 20, -3, 15, 2], 40]},
  {31, 20, -3, 15, 2, N[c[31, 20, -3, 15, 2], 40]},
  {15, 20, -3, 17, -5, N[c[15, 20, -3, 17, -5], 40]},
  {15, 20, -3, 9, -5, N[c[15, 20, -3, 9, -5], 40]},
  {60, 25, 12, 35, -17, N[c[60, 25, 12, 35, -17], 40]},
  {48, 25, 12, 35, -17, N[c[48, 25, 12, 35, -17], 40]},
  {38, 25, 12, 35, -17, N[c[38, 25, 12, 35, -17], 40]},
  {75, 40, -2, 37, 1, N[c[75, 40, -2, 37, 1], 40]},
  {59, 40, -2, 37, 1, N[c[59, 40, -2, 37, 1], 40]},
  {37, 40, -2, 21, -3, N[c[37, 40, -2, 21, -3], 40]},
  {37, 40, -2, 5, -3, N[c[37, 40, -2, 5, -3], 40]},
  {118, 60, 3, 58, 2, N[c[118, 60, 3, 58, 2], 40]},
  {58, 60, 3, 58, 1, N[c[58, 60, 3, 58, 1], 40]},
  {60, 38, 1, 58, -2, N[c[60, 38, 1, 58, -2], 40]},
  {60, 2, 1, 58, -2, N[c[60, 2, 1, 58, -2], 40]},
  {155, 80, 1, 77, -3, N[c[155, 80, 1, 77, -3], 40]},
  {131, 80, 1, 77, -3, N[c[131, 80, 1, 77, -3], 40]},
  {83, 80, 1, 77, -3, N[c[83, 80, 1, 77, -3], 40]},
  {5, 80, 1, 77, -3, N[c[5, 80, 1, 77, -3], 40]}

```

```
}, TableHeadings -> {Automatic,
```

```
  {"L", "l1", "m1", "l2", "m2", "Gaunt coefficients"}}]
```

EK B. Farklı perdeleme sabitli örtme integralleri

```

Clear[λ, R, θ];
{n1, l1, m1, n2, l2, m2, α, β, φ} = {3, 2, 1, 3, 2, 1, 2, 4.4, 0};
λmax = l1 + l2; m := m2 - m1;
int1 = λmax + Max[Abs[l1 - l2], Abs[m2 - m1]];
If[EvenQ[int1] == True, λmin = Max[{Abs[l1 - l2], Abs[m2 - m1]}],
  λmin = Max[{Abs[l1 - l2], Abs[m2 - m1]}] + 1];
λmin
λmax

Block {λ}, λ = λmin;

```

```
Label[bas];
```

$$A := \frac{(2 \alpha)^{n1 + \frac{1}{2}}}{\sqrt{(2 n1)!}} \frac{(2 \beta)^{n2 + \frac{1}{2}}}{\sqrt{(2 n2)!}} (-1)^{l1} \sqrt{\pi} (n1 - l1)! (n2 - l2)!;$$

$$c := \frac{1}{(2 \lambda + 1)} \sqrt{(2 l1 + 1) (2 l2 + 1)}$$

```
ClebschGordan[{l1, m1}, {l2, -m2}, {λ, m1 - m2}]
```

```
ClebschGordan[{l1, 0}, {l2, 0}, {λ, 0}];
```

```
l = λ;
```

```
μ = Abs[m];
```

$$\text{ust}[l, \mu] := \frac{1 - \mu - (1 - (-1)^{1-\mu}) / 2}{2};$$

$$P := \frac{\text{Sin}[\theta]^\mu}{2^l} \left(\frac{2 l + 1}{2 \text{Binomial}[l, \mu] \text{Binomial}[l + \mu, \mu]} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\sum_{k=0}^{\text{ust}[l, \mu]} (-1)^k \text{Binomial}[\mu + k, k] \text{Binomial}[2 l - 2 k, l - k]$$

$$\text{Binomial}[l - k, l - \mu - 2 k] \text{Cos}[\theta]^{1 - \mu - 2 k};$$

$$\text{If}[m \geq 0, \Phi = \frac{1}{\sqrt{\pi (1 + \text{KroneckerDelta}[m, 0])}} \text{Cos}[\mu \phi];$$

$$\text{If}[m < 0, \Phi = \frac{1}{\sqrt{\pi (1 + \text{KroneckerDelta}[m, 0])}} \text{Sin}[\mu \phi];$$

```
Y := P Φ;
```

```

a1 = 1/x (α - x)11-n1-1; Do[a1 = 1/x D[a1, x], {11}];
a2 = 1/x ((β + x)12-n2-1 - (β - x)12-n2-1); Do[a2 = 1/x D[a2, x], {12}];
b1 = 1/y (β - y)12-n2-1; Do[b1 = 1/y D[b1, y], {12}];
b2 = 1/y ((α + y)11-n1-1 - (α - y)11-n1-1); Do[b2 = 1/y D[b2, y], {11}];
a = 1/n1! D[Simplify[(-1)n1+1 (α - x)n1+1 x11+12-λ+1 e-xR
Simplify[a1] Simplify[a2]], {x, n1}];
b = 1/n2! D[Simplify[(-1)n2+1 (β - y)n2+1 y11+12-λ+1 e-yR
Simplify[b1] Simplify[b2]], {y, n2}];
F = 1/R (Limit[Simplify[a], x → α] + Limit[Simplify[b], y → β]);
Do[F = 1/R D[F, R], {λ}];

```

```

sλ = N[A(2λ + 1)1/2 c Y Rλ F];

```

```

λ += 2; If[λ <= λmax, Goto[bas]];

```

```

N[Sum[si, {i, λmin, λmax, 2}], 40] /. {R → 8.7, θ → 0}
TimeUsed[]

```

EK C. Aynı perdeleme sabitli örtme integralleri

```

Clear[λ, R, θ];
{nl, l1, m1, n2, l2, m2, α, φ} = {3, 2, 0, 2, 1, 0, 2.3, 0};
λmax = l1 + l2; m := m2 - m1;
int1 = λmax + Max[Abs[l1 - l2], Abs[m2 - m1]];
If[EvenQ[int1] == True, λmin = Max[{Abs[l1 - l2], Abs[m2 - m1]}],
  λmin = Max[{Abs[l1 - l2], Abs[m2 - m1]}] + 1];
λmin
λmax

Block {λ}, λ = λmin;

Label[bas];

A := 
$$\frac{(2\alpha)^{n_1 + \frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n_1)!}} \frac{(2\alpha)^{n_2 + \frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n_2)!}} (-1)^{l_1} \sqrt{\pi} (n_1 - l_1)! (n_2 - l_2)!;$$

c := 
$$\frac{1}{(2\lambda + 1)} \sqrt{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}$$

ClebschGordan[{l1, m1}, {l2, -m2}, {λ, m1 - m2}]
ClebschGordan[{l1, 0}, {l2, 0}, {λ, 0}];

l = λ;
μ = Abs[m];
ust[l_, μ_] := 
$$\frac{1 - \mu - (1 - (-1)^{1-\mu}) / 2}{2};$$

P := 
$$\frac{\text{Sin}[\theta]^\mu}{2^l} \left( \frac{2l + 1}{2 \text{Binomial}[l, \mu] \text{Binomial}[l + \mu, \mu]} \right)^{\frac{1}{2}}$$


$$\sum_{k=0}^{\text{ust}[l, \mu]} (-1)^k \text{Binomial}[\mu + k, k] \text{Binomial}[2l - 2k, l - k]$$


$$\text{Binomial}[l - k, l - \mu - 2k] \text{Cos}[\theta]^{1 - \mu - 2k};$$

If[m ≥ 0, ϕ = 
$$\frac{1}{\sqrt{\pi (1 + \text{KroneckerDelta}[m, 0])}} \text{Cos}[\mu \phi];$$

If[m < 0, ϕ = 
$$\frac{1}{\sqrt{\pi (1 + \text{KroneckerDelta}[m, 0])}} \text{Sin}[\mu \phi];$$

Y := P ϕ;

```

```

a1 = 1/x ((alpha + x)^(11-n1-1) - (alpha - x)^(11-n1-1)); Do[a1 = 1/x D[a1, x], {11}];
a2 = 1/x ((alpha + x)^(12-n2-1) - (alpha - x)^(12-n2-1)); Do[a2 = 1/x D[a2, x], {12}];
a = 1/(n1 + n2 + 1)! D[Simplify[(-1)^(n1+n2+2) (alpha - x)^(n1+n2+2) x^(11+12-lambda+1) e^-xR
Simplify[a1] Simplify[a2]], {x, n1 + n2 + 1}];
F = 1/R (Limit[Simplify[a], x -> alpha]); Do[F = 1/R D[F, R], {lambda}];

```

```

s_lambda = N[A(2*lambda + 1)^(1/2) c Y R^lambda F];

```

```

lambda += 2; If[lambda <= lambda_max, Goto[bas]];

```

```

N[Sum[s_i, {i, lambda_min, lambda_max, 2}], 40] /. {R -> 2.5, theta -> 0}
TimeUsed[]

```

10. ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Samsun İli Terme İlçesinde doğdu. İlk öğrenimini Çarşamba'da, orta öğrenimini Ladik Akpınar Anadolu Öğretmen Lisesinde tamamladı. 1996 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği bölümünü kazandı. 2000 yılında mezun oldu. 2001 yılında Fen Bilgisi öğretmeni olarak Milli Eğitimde çalışmaya başladı. 2002 yılında O.M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı.