**T.C.**

**TRAKYA ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# KESİRLİ İNDİSLİ SLATER FONKSİYONLARINI İÇEREN ÖZ-SÜRTÜNME ÖRTME İNTEGRALLERİNİN HESAPLANMASI

**HATİCE KIR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**Tez Danışmanı: DOÇ. DR. NURŞEN SEÇKİN GÖRGÜN**

**EDİRNE-2016**

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tez tarafımca okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Nurşen SEÇKİN GÖRGÜN
Tez Danışmanı

Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Fizik Anabilim Dalında bir Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

| Jüri Üyeleri | İmza |
|---|---|
| Doç. Dr. Nurşen SEÇKİN GÖRGÜN | |
| Doç. Dr. Fikret IŞIK | |
| Yrd. Doç. Dr. Ercan ŞAHİN | |

Tarih: 11/07/2016

**T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**
**FİZİK YÜKSEK LİSANS PROGRAMI**
**DOĞRULUK BEYANI**

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

11/07/2016

HATİCE KIR



Yüksek Lisans Tezi

Kesirli İndisli Slater Fonksiyonlarını İçeren Öz-Sürtünme Örtme İntegrallerinin Hesaplanması

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

## ÖZET

Atom ve moleküller için Hartree-Fock-Roothaan (HFR) denklemlerinde ortaya çıkan kesirli n Slater fonksiyonlarını içeren öz-sürtünme (SF) örtme integralleri standart konvensiyondaki tam ortonormal $\psi^{(p_l^*)}$-öz-sürtünme üstel tipli orbitaller $\left(\psi^{(p_l^*)} - \text{SF ETOs}\right)$ kullanılarak hesaplanmıştır. Bu integrallerin hesabı için $\psi^{(p_l^*)} - \text{SF ETOs}$ tam ortonormal baz setleri yardımıyla Guseinov tarafından önerilen tam ve kesirli n Slater tipi orbitallere ($\chi - \text{ISTOs}$ ve $\chi - \text{NISTOs}$ ) ait tek bölgeli toplama teoremleri kullanıldı. Burada $p_l^* = 2l + 2 - \alpha^*$ dır; $\alpha^*$, öz-sürtünme kuantum sayısıdır, tam $\alpha$ ($\alpha^* = \alpha, -\infty < \alpha \leq 2$ ) ve kesirli $\alpha^*$( $-\infty < \alpha^* < 3$ ) değerler alır. SF örtme integralleri $\chi - \text{ISTOs}$ örtme integralleri vasıtasıyla ifade edildi. Elde edilen formüllere dayanan bilgisayar programı oluşturuldu. SF örtme integrallerinin etkinliği kuantum sayılarının çeşitli değerleri için incelendi.

Serilerin yakınsaması $\chi - \text{NISTOs}$'ların parametrelerinin keyfi değerleri ve orbitallerinin konumu için farklı değerler hesaplanarak denendi. Elde edilen sonuçlar literatürle iyi uyumludur.

Yıl : 2016

Sayfa Sayısı : 70

Anahtar Kelimeler : Öz-sürtünme üstel tipli orbitaller, Öz-sürtünme kuantum sayısı, Öz-sürtünme örtme inregralleri, Tek bölgeli toplama teoremleri

Master's Thesis

Calculation of self-frictional overlap integrals containing noninteger Slater functions

Trakya University Institute of Natural Sciences

Department of Physics, Faculty of Sciences, Trakya University

## ABSTRACT

Self-frictional (SF) overlap integrals containing noninteger n Slater functions appearing in the HartreFock-Roothaan (HFR) equations for atoms and molecules have been evaluated using $\psi^{(p_l^*)}$-self-frictional exponential type orbitals $\left(\psi^{(p_l^*)} - \text{SF ETOs}\right)$ in complete orthonormal standard convention. For the evaluation of these integrals, the one-range addition theorems with integer and noninteger n Slater type orbitals ($\chi -$ ISTOs ve $\chi -$ NISTOs ) introduced by Guseinov with the help of complete orthonormal sets of $\psi^{(p_l^*)} -$ SF ETOs are used, where $p_l^* = 2l + 2 - \alpha^*$; $\alpha^*$ is the SF quantum number with integer $\alpha$ ($\alpha^* = \alpha, -\infty < \alpha \leq 2$ ) and noninteger $\alpha^*$( $-\infty < \alpha^* < 3$ ). SF overlap integrals are expressed through the overlap integrals of $\chi -$ ISTOs. On the basis of the formulae obtained we constructed the computer programs. The accuracy of the SF overlap integrals was checked for various values of quantum numbers.

The convergence of the series is tested by calculating concrete cases for arbitrary values of parameters of $\chi -$ NISTOs and location of orbitals. Obtained results are in good agreement with the literature.

Year : 2016

Number of Pages : 70

Keywords : Self-frictional exponential type orbitals, Self-frictional quantum number, Self-frictional overlap integrals, One-range addition theorems

# TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bana her türlü kolaylığı sağlayan, karşılaştığım zorluklarda bana yol gösteren ve bu çalışmanın oluşmasında bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Nurşen SEÇKİN GÖRGÜN'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi olarak hep yanımda olan babam Alaattin KIR'a, canımdan çok sevdiğim annem Hasibe KIR'a, her zaman yanımda olup desteğini esirgemeyen kardeşim Atakan KIR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Hatice KIR

# İÇİNDEKİLER

ÖZET……...……...…i

ABSTRACT……..ii

TEŞEKKÜR……..…iii

SİMGELER VE KISALTMALAR…….....vi

ŞEKİLLER LİSTESİ……...……...viii

TABLOLAR LİSTESİ……...……..…ix

**BÖLÜM 1.GİRİŞ**……1

**BÖLÜM 2.GENEL BİLGİLER**……...……..……6

2.1. Atom ve Molekülün Kuantum Mekaniğinde Hartree Yöntemi.....……...……..6

2.2. Perdelenmiş Alan Yaklaşımı……...……...……8

2.3. Seçilmezlik İlkesi.....……..……..13

2.4. Hartree-Fock Yaklaşımı.....……..……..15

2.5. Hartree-Fock Roothaan Yaklaşımı……..….....…….…..19

2.6. Baz Fonksiyonları.....….....…….....23

2.6.1. Gaussian tipli orbitaller…….....……..23

2.6.2. Slater tipi orbitaller.....24

**BÖLÜM 3.MATERYAL VE METOD**……28

3.1 Tam Ortonormal Standart $\psi^{(p_l^*)}$-Öz-Sürtünme Üstel Tipli Orbitaller..…….....28

3.2.Toplama Teoremleri…….…….34

3.3. Kesirli n Baş Kuantum Sayılı Slater Tipi Orbitallere ($\chi$-NISTOs) Ait Toplama Teoremleri…….....35

3.4.Örtme İntegralleri……..40

**BÖLÜM 4.KESİRLİ İNDİSLİ SLATER FONKSİYONLARINI İÇEREN ÖZ-SÜRTÜNME ÖRTME İNTEGRALLERİ**……..….43

4.1 Tanımlamalar…….……43

4.2.İki Merkezli Öz-Sürtünme Örtme İntegralleri…….....……..44

4.3.Bir Merkezli Öz-Sürtünme Örtme İntegralleri…….….55

**BÖLÜM 5.SONUÇLAR VE TARTIŞMA**……...….57

**KAYNAKLAR**……..…….……63

**EKLER**……...67

**Ek.A.** Öz-Sürtünme Laguerre Polinomlarının Ortogonalliği.....67

**Ek.B.** Gamma Fonksiyonu.....69

**ÖZGEÇMİŞ**……...……...…….....……..…70

# SİMGELER DİZİNİ

Bu çalışmada kullanılan simgeler ve kısaltmalar aşağıda açıklamaları ile birlikte verilmiştir.

| **Simge** | **Açıklamalar** |
|---|---|
| LCAO | Atomik orbitallerin çizgisel birleşimi |
| n | Baş kuantum sayısı |
| $C_{mm'M}^{ll'L}$ | Clebsch-Gordon katsayıları |
| $U_n(\zeta, r)$ | Çekirdeğe çekim potansiyeli |
| $\hat{F}$ | Fock işlemcisi |
| GTO | Gaussian tip orbital |
| $\Gamma(x)$ | Gama fonksiyonu |
| HF | Hartree-Fock |
| HFR | Hartree-Fock-Roothaan |
| $U_{nl}^{(p_i^*)}(\zeta, r)$ | Lorentz kuantum sürtünme potansiyeli |
| $\chi$-NISTOs | Kesirli n baş kuantum sayılı STO |
| ${}_1F_1(\eta; \gamma; x)$ | Konfluent hipergeometrik fonksiyon |
| m | Manyetik kuantum sayısı |
| SCF | Öz Uyumlu Alan |
| $\psi^{(p_i^*)} - \text{SF ETOs}$ | Öz-sürtünme üstel tipli orbital |
| $L^{(p_i^*)} - \text{SFLPs}$ | Öz-Sürtünme Laguerre Polinomu |
| $\zeta$ | Perdelenme sabiti |
| $S_{lm}(\theta, \varphi)$ | Reel küresel harmonikler |
| STO | Slater tip orbital |

| **Simge** | **Açıklamalar** |
|---|---|
| $\chi$-ISTOs | Tam n baş kuantum sayılı STO |
| $V_{nl}^{(p_i^*)}(\zeta, r)$ | Toplam potansiyel |
| ETO | Üstel tip orbital |
| l | Yörüngesel kuantum sayısı |

# ŞEKİLLER LİSTESİ

**Şekil 2.1** İncelenen elektronun çekirdekten çok uzak olduğu durum.....9

**Şekil 2.2** İncelenen elektronun çekirdeğe çok yakın olduğu durum.....10

**Şekil 2.3** İki atom arasındaki örtme.....21

**Şekil 2.4** Bir ve iki elektronlu sistem.....22

**Şekil 2.5** 1s orbitali için STOs ve GTOs.....25

**Şekil 2.6.** STOs ve GTOs'un r'ye göre değişimi.....26

**Şekil 3.7** Kuantum öz-sürtünme teoremine göre elektronların etkisinde kaldığı nükleer çekim $\left(\vec{F}_N\right)$ ve öz-sürtünme $\left(\vec{F}_L\right)$ kuvvetleri.....32

**Şekil 3.8.** $\phi_1\phi_2$ atomik orbitalleri arasında örtme meydana gelir.....42

**Şekil 3.9** $\phi_1\phi_2$ atomik orbitalleri arasında örtme meydana gelmez.....42

**Şekil 4.10** Eliptik koordinat sistemi.....46

**Şekil 4.11** İki-merkezli durum için: (1) moleküler koordinat sistemi (2) paralel koordinat sistemi.....48

**Şekil 4.12** İki-merkezli durum için moleküler koordinat sistemi.....48

# TABLOLAR LİSTESİ

**Tablo 2.1** HFR'da kullanılan çok merkezli integrallerin sınıflandırılması……..…..22

**Tablo 5.1** Moleküler ve lined-up koordinat sisteminden elde edilen $\chi$-NISTOs'ı içeren öz-sürtünme örtme integralinin N=60, L=L′=50 için karşılaştırmalı değerleri (a.u. de)……..……..…59

**Tablo 5.2.** Lined up koordinat sisteminde $\chi$-NISTOs'ı içeren $\alpha^*$ indisine bağlı iki-merkezli öz-sürtünme örtme integralinin (4.1) N=60, L=L′=50 için değerleri (a.u. de)…….....……....60

**Tablo 5.3** Non-lined up koordinat sisteminde $\chi$-NISTOs'ı içeren $\alpha^*$ indisine bağlı iki-merkezli öz-sürtünme örtme integralinin (4.1) N=60, L=L′=50 için değerleri (a.u. de)…….....……..……..…..61

**Tablo 5.4** N toplam limitinin bir fonksiyonu olarak $R_{ab}$=1,2 , $\theta_{ab}$=120° , $\varphi_{ab} = 30^{\circ}$ iken öz-sürtünme örtme integrali $S^{(1,3)}_{2.71-1,2.11-1}(8.5,1.7;\vec{R}_{ab})$ için seri açılım bağıntısının yakınsaması.....……..…..62

# BÖLÜM 1

# GİRİŞ

Birden fazla atom çekirdeği ve elektronlardan oluşan bağlı sistemler molekül olarak bilinir. Atom kimyasal bir elementin en küçük yapı taşını oluştururken molekül kimyasal bileşiklerin en küçük birimi olarak ifade edilir. Bir molekül kimyasal yolla kendini oluşturan parçalara, yani atomlara ayrıştırılabilir. Atomlarla karşılaştırıldığında moleküller çok çeşitlidir. Atomları anlamak için en basit atom olan hidrojen atomunu ele almak kullanışlı iken, bütün molekülleri anlayabilmek için en basit olan molekülü ele almak yeterli olmamaktadır.

Bir moleküler yapı teorik olarak incelenirken kuantum mekaniksel yöntemler kullanılır. Bu nedenle, önce sisteme ait tam Hamiltonyen yazılıp, Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Schrödinger denkleminin çözülebilmesi ile sisteme ait enerji ve dalga (durum veya hal) fonksiyonunun belirlenmesi mümkün olur. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonu, sistem hakkındaki tüm bilgiyi içerir. Schrödinger denklemi yalnızca hidrojen atomu ve ona benzer iyonlar için tam analitik çözüme sahiptir. Moleküller veya çok elektronlu atomlar için Schrödinger denklemi, yapısındaki bazı matematiksel zorluklar nedeniyle tam olarak çözülememektedir.

Elektron sayısı iki veya daha fazla olan kuantum mekaniksel sistemler için Schrödinger denkleminin çözümünde bazı yaklaşık yöntemler kullanılır. Bu yöntemlerin amacı, Schrödinger denkleminin tam çözümüne en yakın sonuçların elde edileceği bir model oluşturmak ve modeli uygun matematiksel denklemlerle ifade etmektir.

Moleküler bir sistem için yazılan Hamiltonyen, hem çekirdeklerin hem de elektronların koordinatlarına bağlıdır. Schrödinger denkleminin çözümü için yapılan yaklaşıklıkların başında Born-Oppenheimer yaklaşımı [1] gelir. Bu yaklaşım sayesinde

çekirdeklerin ve elektronların hareketleri ayrı ayrı incelenebilmektedir. Bu durumda Schrödinger denklemini nükleer ve elektronik olmak üzere iki kısma ayırmak mümkündür. Sistemin toplam enerjisi bu iki enerjinin toplamı şeklinde ifade edilir.

Nükleer Schrödinger denklemi moleküler sistemdeki çekirdek hareketlerini incelemektedir. Denklemin çözümü ile elde edilen enerji, çekirdeklerin dönme ve titreşim hareketlerinden gelen katkılardan oluşmaktadır. Dalga fonksiyonu ise dönü ve titreşim dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde temsil edilir.

Elektronik Schrödinger denklemi moleküler sistemdeki elektronların hareketini incelemektedir. Denklemin çözümü ile elde edilen elektronik enerji ve dalga fonksiyonu sisteme ait her bir elektronun katkısıyla oluşur. Dalga fonksiyonu her bir elektronun dalga fonksiyonunun çarpımı şeklinde temsil edilir. Dalga fonksiyonunun belirlenmesiyle moleküle ait elektronik enerji seviyeleri, elektron ilgisi, elektrik ve manyetik çok kutup momentleri gibi birçok özellik incelenebilir.

Çok elektronlu atom ve moleküllerde elektronik yapıların hesaplanması için kullanılan yaklaşım yöntemi moleküler orbital teoridir [2]. Moleküler orbital teoride molekülde incelenen elektronun, geriye kalan elektronların ve çekirdeklerin oluşturdukları ortalama alanda hareket ettiği düşünülür. Moleküler orbital teori, atomik orbitallerin birbirleriyle etkileşimlerini ve bunun sonucu olarak moleküler orbitallerin oluşumu üzerine kurulmuştur. Moleküler orbitalleri oluşturmak atom orbitallerini oluşturmaktan daha zordur. Çünkü atomlarda incelenen elektronun atom orbitali, elektronun bir çekirdekten uzaklığı olan yarıçap vektörüne bağımlıdır. Moleküllerde ise, incelenen elektronun moleküler orbitali (dalga fonksiyonu), elektronun çekirdeklerden uzaklıkları olan yarıçap vektörlerine bağımlıdır. Moleküler orbitaller, molekülü oluşturan atom orbitallerinin lineer toplamı şeklinde yazılırlar.

Moleküler orbital teori içerisinde teorik yaklaşık yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden en çok kullanılanları, Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) [3] ve Hartree-Fock-Roothaan (HFR) öz uyumlu alan teorisidir [1]. DFT, toplam yük yoğunluğu ile toplam enerji arasındaki ilişkiyi esas alır. HFR ise varyasyon yöntemine dayanır ve sistemin enerjisinin kararlı hale gelmesini amaçlar.

HFR yaklaşımı, çok elektronlu sistemlerin incelenmesi için en çok kullanılan yaklaşık yöntemdir. HFR yaklaşıklığının temeli, atom ve moleküllerin elektronik dalga fonksiyonlarının belirlenmesine dayanır. Atom ve moleküldeki her bir elektron

tarafından işgal edilen her yörünge bir dalga fonksiyonu ile temsil edilir. Bu nedenle HFR teorisinde moleküler orbitaller, atomik orbitallerin lineer toplamı şeklinde alınır.

Moleküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri HFR yöntemi yardımıyla incelenmektedir. Bu incelemeleri yapabilmek için HFR denkleminin çözümünde ortaya çıkan çok merkezli moleküler integrallerin hesaplanması gerekmektedir. Bu çok merkezli moleküler integraller bir- ve iki-elektronlu moleküler integraller olarak iki türe ayrılır. Bir-elektronlu olanlar: Örtme, kinetik enerji ve çekirdek çekim integralleridir. İki-elektronlu olanlar ise: Değiş-Tokuş, Coulomb ve Hibrit integralleridir. Moleküler yapının incelenmesinde bu integrallerin hesabı en zor kısmı oluşturur. Karşılaşılan en büyük güçlüklerden biri integrallerin etkin ve kolay çözümlerinin yapılacağı algoritmaların oluşturulmasıdır.

Bu çok merkezli moleküler integrallerin arasında en önemlisi örtme integralleridir. Çünkü örtme integrallerinin kendisi doğrudan hesaplamalarda ortaya çıktığı gibi, diğer çok merkezli integrallerin çözümünde de yardımcı integral olarak ortaya çıkmaktadır. Eliptik koordinatlar, küresel koordinatlar, Fourier dönüşüm yöntemi ve farklı integral dönüşüm yöntemlerinin kullanımı başta olmak üzere örtme integrallerinin yardımcı integral olarak kullanıldığı bir çok çalışma literatürde bulunmaktadır: Roothaan-Rudenberg [4], Coulson-Barnet [5-8], Guseinov [9], Löwdin [10], Silverstone [11], Jones [12], Bouferguene [13], Steinborn [14].

Örtme integralleri için türetilmiş olan ifadelerin bazı yönlerden irdelenmesi gerekir. Bunlar: örtme integrallerinden elde edilecek sonuçların hassas olması, geliştirilen ifadelerin sonlu olması ve matematiksel açıdan kolay programlanabilir olmasıdır. Eğer bu şartlar sağlanmıyorsa elde edilecek sonuçlarda sayısal bozulma [8] ortaya çıkmaktadır. Diğer bir dikkat edilmesi gereken durum ise birim integral başına hesaplama süresidir. Geliştirilen ifadelerin yapısındaki matematiksel zorluklardan dolayı birim integral başına hesaplama süresi oldukça uzun zaman alabilmektedir. Basit bir molekülün hesaplanmasında bile milyonlarca moleküler integral ortaya çıkmaktadır. Bu durum, moleküler özelliğin hesabının oldukça uzun zaman almasını gerektirir.

Örtme integralleri başta olmak üzere diğer çok merkezli moleküler integrallerin etkin ve güvenilir hesabı için uygun atomik orbital seçimi çok önemlidir. Hesaplamalarda en çok kullanılan atomik orbitaller Gaussian Tipi Orbitaller (GTOs) [15] ve Slater Tipi Orbitallerdir (STOs) [16, 17]. STOs, tam ve kesirli n baş kuantum

sayılı Slater Tipi Orbitaller (sırasıyla, χ-ISTOs ve χ-NISTOs) olmak üzere iki biçimde tanımlanır. χ-ISTOs ve χ-NISTOs en basit analitik yapıya sahip atomik orbitallerdir. χ-NISTOs'ın kullanımı ilk kez Parr ve Joy [18] tarafından 1951 de önerilmiştir. STOs elektronun davranışını, yani çekirdeğin yakınında zirve koşulunu (cusp condition) [19] ve çekirdekten çok uzak mesafelerde üstel (exponansiyel) azalmayı [20], GTOs'e göre daha iyi tanımlamaktadırlar. Bu durum, STOs kullanılarak HFR denkleminden alınan sonuçların deneysel sonuçlara daha yakın olmasını sağlar. Bu nedenle, STOs'in kullanılması arzu edilir. Ancak χ-ISTOs ve χ-NISTOs'ın baş kuantum sayısına göre ortogonal olmamaları moleküler yapı hesaplamalarında STOs'nin kullanımını kısıtlamaktadır.

Tam ve kesirli n baş kuantum sayılı Slater Tipi Orbitaller üzerinden çok merkezli integrallerin hesabı için kullanılan yöntemlerden biri $\chi$-ISTOs ve $\chi$-NISTOs'a ait toplama teoremleridir (additions theorems). Literatürde toplama teoremlerinin iki farklı türü yer alır [21, 22]. İlk türdeki toplama teoremleri Coulomb Laplace açılımının tipik iki bölgeye ayrılmış ifadesidir. Toplama teoremlerinin ikinci türü ise tek-bölgeli toplama teoremidir.

Tek-bölgeli toplama teoremleri, atomik ve moleküler yapı hesaplamalarında iki parçacığın koordinatlarına bağlı olan operatörleri ve dalga fonksiyonlarını dönüştürmek için kullanılır. Aynı zamanda, tek-bölgeli toplama teoremleri çok merkezli moleküler integral hesaplamalarında integralleri basitleştirmek için oldukça uygundur. Kullanımı avantajlı bir yöntemdir. Ayrıca hesaplamalarda iki bölgeli toplama teoremine göre daha etkilidir. Tek-bölgeli toplama teoremleri simetrik ve simetrik olmayan tek-bölgeli toplama teoremi olmak üzere iki türe ayrılır. Bu iki tür açılım katsayılarına göre birbirinden farklıdır. Simetrik ve simetrik olmayan tek-bölgeli toplama teoremlerinin açılım katsayıları sırasıyla, STOs ve $\alpha^*$ öz-sürtünme kuantum sayısını içeren $S^{(\alpha^*)}$ öz-sürtünme örtme integralleridir.

Bu tezde tam ve kesirli n baş kuantum sayılı STOs üzerinden $\alpha^*$ öz-sürtünme kuantum sayısına bağlı öz-sürtünme örtme integrallerinin hesabını sunduk. Hesaplamalarda Guseinov tarafından önerilen standart konvensiyonda tanımlanan tam ortonormal $\psi^{(p_i^*)}$ öz sürtünme üstel tipli orbital $\left(\psi^{(p_i^*)} - \text{SF ETOs}\right)$ kümelerinin yardımıyla elde edilen tam ve kesirli n baş kuantum Slater tipi orbitallere ait bir-merkezli tek-bölgeli toplama teoremlerini [23] kullandık. Elde edilen analitik ifadelere

dayalı bilgisayar hesaplama algoritmalarını Matematica 8.0 kullanarak oluşturduk. Bu algoritmalar yardımıyla $S^{(\alpha^*)}$ öz-sürtünme örtme integrallerinin hesabını yaptık. $S^{(\alpha^*)}$ öz-sürtünme örtme integrallerinin hesabında ortaya çıkan seri açılım formüllerinin seri değerlerinin yakınsamasını orbitallerin konumu ve $\chi$-NISTOs'ın parametrelerinin keyfi değerleri için belirli durumları hesaplayarak inceledik. Elde ettiğimiz sonuçların literatür ile karşılaştırılmasını yaptık.

Çalışmanın ikinci bölümünde temel bilgi oluşturmak amacıyla daha önce yapılmış olan yaklaşım yöntemleri hakkında bilgiler sunduk. Moleküler integrallerin çözümünde kullanılan baz fonksiyonlarının önemini vurguladık. Bu baz fonksiyonlarından GTOs ve STOs hakkında bilgiler sunduk. Üçüncü bölümde tam ortonormal $\psi^{(p_i^*)} -$ SFETOs kümelerini tanıttık. $\chi$-ISTOs ve $\chi$-NISTOs üzerinden $\psi^{(p_i^*)}$-tam ortonormal standart baz fonksiyon kümeleri kullanılarak elde edilen tek bölgeli toplama teoremlerini ifade ettik. Örtme integrallerinin fiziksel yorumu hakkında bilgi verdik. Dördüncü bölümde $\chi$-ISTOs ve $\chi$-NISTOs üzerinden $\alpha^*$ indisine bağlı örtme integrallerini hesapladık. Beşinci bölümde elde ettiğimiz bulguları, literatürde yer alan bulgular ile karşılaştırdık ve sonuçları tablolar halinde sunduk.

# BÖLÜM 2

# GENEL BİLGİLER

## 2.1. Atom ve Molekülün Kuantum Mekaniğinde Hartree Yöntemi

Çok elektronlu atom ve moleküller için Schrödinger denklemi tam olarak çözülememektedir. Bu nedenle çok elektronlu sistemlerin fiziksel özelliklerini incelemek amacıyla 1928 yılından günümüze kadar çok sayıda yaklaşık yöntem ileri sürülmüştür. Çok elektronlu atomlar ve moleküller için elektronik yapı hesabında kullanılan yaklaşım yöntemlerinden biri moleküler orbital teoridir [2]. Moleküler orbital teori içerisinde geliştirilen tüm yaklaşıkların temel hedefi zamandan bağımsız rölativistik etkilerin ve spin-yörünge çiftleniminin ihmal edildiği

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{2.1}$$

ifadesi ile verilen Schrödinger denklemini çözmektir. Burada $\hat{H}$, bir molekül içerisindeki çekirdek ve elektronların katkısı ile oluşan Hamiltonyendir. E toplam enerji, $\psi$ ise toplam dalga fonksiyonudur.

Hartree atomik birimlerinde (a.b.: $\hbar = 1, \quad m_e = 1, \ |e| = 1, \ 4\pi\varepsilon_0 = 1$) ifade edilen moleküler sistem için Hamiltonyen

$$\hat{H} = -\sum_{\mu=1}^{N}\frac{\nabla_\mu^2}{2} - \sum_{A=1}^{M}\frac{\nabla_A^2}{2} - \sum_{\mu=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{\mu A}} + \sum_{\mu=1}^{N}\sum_{\mu<\nu}^{N}\frac{1}{r_{\mu\nu}} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{A<B}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \tag{2.2}$$

ile tanımlanır. Burada , M çekirdek sayısını, N elektron sayısını belirtir. $Z_A$, A. çekirdeğinin yükünü; $r_{\mu A}$, A. çekirdeğe göre μ. elektronun bağıl koordinatını; $r_{\mu\nu}$, μ.

elektron ile ν. elektron arasındaki uzaklığı ($r_{\mu\nu} = |r_\mu - r_\nu|$) ; $R_{AB}$ ise A. çekirdek ve B. çekirdek arasındaki uzaklığı gösterir. Denklem (2.2) deki ilk iki toplam sırasıyla, elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerji işlemcisini, üçüncü toplam elektronlar ve çekirdekler arasındaki Coulomb çekim enerji işlemcisini, dördüncü toplam elektronlar arası Coulomb itme enerji işlemcisini, beşinci toplam ise çekirdekler arası Coulomb itme enerji işlemcisini ifade eder.

Denklem (2.2)'nin çözümü için bazı yaklaşıklıklar yapmak gerekmektedir. Moleküler sistemde, çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden yaklaşık 1800 kat büyük olduğundan çekirdekler elektronların yanında hareketsiz kabul edilebilirler. Bu nedenle, çekirdeğin kinetik enerji terimi elektronun kinetik enerji terimi yanında ihmal edilmektedir. Elektron ve çekirdeklerin hareketlerini ayıran bu yaklaşım Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak bilinmektedir [1]. Ayrıca çekirdekler elektronlara göre durgun kabul edildikleri için çekirdekler arası uzaklık sabit olur. Bu durum, (2.2) ifadesindeki son terim olan çekirdekler arası Coulomb itme enerji işlemcisinin sabit olmasına neden olur.

Çekirdeklerin hareketsiz olduğu yaklaşıklık altında moleküler Hamiltonyen sadece elektronlardan gelen katkıyla oluşan elektronik Hamiltonyen ve sabit olan çekirdekler arası toplam Coulomb itme enerji işlemcisinden oluşur:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \sum_{A=1}^{M} \sum_{A<B}^{M} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \tag{2.3}$$

burada elektronik Hamiltonyen

$$\hat{H}_e = \sum_{\mu=1}^{N} \frac{\nabla_\mu^2}{2} - \sum_{\mu=1}^{N} \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{\mu A}} + \sum_{\mu=1}^{N} \sum_{\mu<\nu}^{N} \frac{1}{r_{\mu\nu}}. \tag{2.4}$$

yapısındadır.

Çok elektronlu atom ve moleküllere ait tüm hesaplamaların başlangıç noktası merkezcil alan yaklaşımıdır. Bu yaklaşımdaki temel düşünce, atom durumu için atoma ait her bir elektronun, çekirdek ve diğer tüm elektronların oluşturdukları etkin ve

küresel simetrik olan $V(\vec{r})$ potansiyelinde hareket etmeleridir [24]. Potansiyel, küresel simetriye veya merkezcil alana sahiptir. Yani $V(\vec{r}) = V(r)$ dir. Burada $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ elektronun çekirdekten olan uzaklığıdır. Lineer molekül durumunda $V(\vec{r})$ potansiyeli eksensel simetriye sahiptir. Lineer olmayan moleküllerde ise molekülün simetri grubunun dönüşümlerine göre ortalama potansiyel değişmez, invaryant kalır.

$V(\vec{r})$ ortalama potansiyelinin bulunabilmesi için Hatree [25] küresel simetrik atomlar için perdelenmiş alan yaklaşımını önermiştir. Bu perdelenmiş alan yaklaşımı moleküller için de genelleştirilmiştir [1]. Perdelenmiş alan yaklaşımını fiziksel açıdan anlamak için atom durumunu incelemek yeterlidir. Atom durumu için kullanılan mantık moleküller için de geçerlidir.

### 2.2. Perdelenmiş Alan Yaklaşımı

Perdelenmiş alan yaklaşımı çok elektronlu atom ve moleküllere ait tüm hesaplamaların başlangıç noktasını oluşturur.

Bu yaklaşıma göre N sayıda elektrona sahip bir atomda göz önüne alınan bir elektronun, çekirdek ve geriye kalan (N-1) tane elektronun oluşturduğu etkin ve küresel simetrik V(r) potansiyelinde hareket ettiği düşünülür.

N elektronlu bir atom için Hamiltonyen aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\hat{H} = -\sum_{\mu=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_\mu^2 - \sum_{\mu=1}^{N} \frac{Ze^2}{r_\mu} + \sum_{\mu<\nu}^{N} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}}. \tag{2.5}$$

Buradaki terimlerin fiziksel anlamları şöyledir: birinci terim N elektronlu atomda elektronların kinetik enerjileri, ikinci terim elektronlarla çekirdek arasındaki etkileşim potansiyeli, üçüncü terim ise elektronlar arasındaki Coulomb etkileşim potansiyelidir.

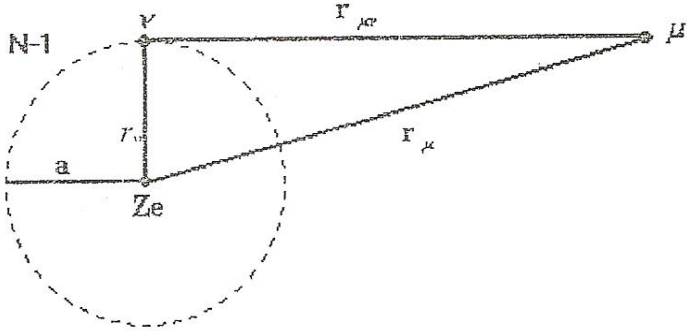
N elektronlu bir atomun fiziksel özelliklerinin incelenebilmesi için (2.5) ifadesi Schrödinger dalga denklemi (2.1) de yerine yazılarak çözüm yapılması gerekir. Çözüm için pertürbasyon yaklaşımı uygulanmalıdır. Ancak pertürbasyon yaklaşımının uygulanabilmesi için Hamilton işlemcisindeki ilk iki terimin üçüncü terim olan elektronlar arası Coulomb etkileşim teriminden çok büyük olması gerekir. Oysa deneyler ve teorik incelemeler göstermiştir ki, elektronlar arası ortalama etkileşme

enerjisi, elektronlarla çekirdek arası ortalama etkileşme enerjisi civarındadır. Bu nedenle, üçüncü terim pertürbasyon terimi olarak kabul edilemez. Çözüm yapılabilmesi için elektronlar arası Coulomb etkileşim potansiyelinin azaltılması gereklidir. Hartree'nin önerdiği merkezcil alan yaklaşımı ile bu durumun üstesinden gelinebilmiştir.

Hamilton işlemcisindeki elektronlar arası Coulomb etkileşim potansiyelinin azaltılması için atom iki limit durumunda incelenebilir:

**I. Limit Durumu:** İncelenen elektron, sistemin diğer elektronlarından çok uzaktaki bir konumda olduğunda:

Bu durumda $r_\mu >> r_\nu$ ve $r_{\mu\nu} \approx r_\mu$ olur.




**Şekil 2.1** İncelenen elektronun çekirdekten çok uzak olduğu durum

Perdelenmiş alan yaklaşımında μ. elektron ile geriye kalan elektronlar arasındaki Coulomb etkileşmesi

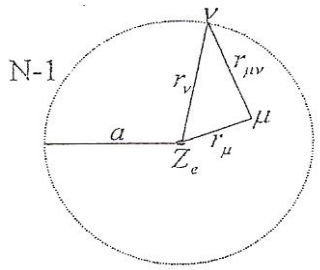
$$\sum_{\mu<\nu}^{N} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \approx \frac{e^2}{r_\mu} \sum_{\nu=1}^{N-1} 1 = \frac{e^2(N-1)}{r_\mu} \tag{2.6}$$

biçimi alır. μ. elektronunun hareket ettiği alanın potansiyeli

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r_\mu} + \frac{e^2(N-1)}{r_\mu} = -\frac{[Z-(N-1)]e^2}{r_\mu} \tag{2.7}$$

yapısında olur. Denklem (2.7) den görüldüğü gibi incelenen elektron, Z yükünün oluşturduğu alanda değil $Z-(N-1)$ yükünün oluşturduğu alanda hareket etmektedir.

**II. Limit Durumu:** İncelenen elektron, sistemin diğer elektronlarına göre çekirdeğe çok yakın bir konumda olduğunda: Bu durumda $r_\mu << r_\nu$ olur.




**Şekil 2.2** İncelenen elektronun çekirdeğe çok yakın olduğu durum

İncelenen μ. elektron geriye kalan elektronları a yarıçaplı bir küre yüzeyinde toplanmış yük gibi görür. Elektrostatikten bilindiği gibi, yarıçapı a olan küre yüzeyindeki $e'$ elektrik yükü dağılımının küre içinde oluşturduğu elektrik alanın potansiyeli sabittir.

Buna göre incelenen μ. elektronun geriye kalan elektronlarla arasındaki Coulomb etkileşmesi

$$\sum_{\mu<\nu}^{N} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \approx \frac{e'e}{a} = \frac{(N-1)e^2}{a} = \text{sabit} \tag{2.8}$$

denklemi ile; μ. elektronun hareket ettiği alanın potansiyeli ise

$$V(r_\mu) = -\frac{Ze^2}{r_\mu} + \frac{e^2(N-1)}{a} = -\frac{Ze^2}{r_\mu} + \text{sabit} \tag{2.9}$$

yapısında olur. Bulunan bu potansiyeller (2.5) ile verilen Hamilton işlemcisine eklenip çıkartıldığında Hamilton işlemcisi değişmez

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{\mu=1}^{N}\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_\mu^2 + V(\vec{r}_\mu)\right)}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\sum_{\mu=1}^{N}\left(-\frac{Ze^2}{r_\mu} - V(\vec{r}_\mu)\right) + \sum_{\mu<\nu}^{N}\frac{e^2}{r_{\mu\nu}}}_{\hat{W}} \quad . \tag{2.10}$$

Burada $\widehat{H}_0$ bağımsız elektron için Hamilton işlemcisini, $\widehat{W}$ ise kalan etkileşimleri göstermektedir. Denklem (2.10) da $\widehat{H}_0 \gg \widehat{W}$ olduğu için pertürbasyon yaklaşımı uygulanabilir. Kuantum mekaniğine göre pertürbasyon teorisini uygulamak için $\widehat{W} = 0$ durumunda $\widehat{H}_0\psi_0 = E_0\psi_0$ Schrödinger denkleminin incelenmesi gerekir. Pertürbasyon teoreminin sıfırıncı yaklaşımında, yani $\widehat{W} = 0$ durumunda, elektronlar arası Coulomb etkileşme enerjisi sıfıra eşittir. Bu nedenle, $\widehat{W} = 0$ durumu atom ve molekülün bağımsız elektronlar modeli adını alır.

Atom ve molekülün bağımsız elektronlar modeline göre Schrödinger denklemi

$$\sum_{\mu=1}^{N}\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_\mu^2 + V(\vec{r}_\mu)\right)\psi_0(r_1, r_2 \ldots . r_N) = E_0\psi_0(r_1, r_2 \ldots . r_N) \qquad (2.11)$$

yapısındadır. Burada $V(\vec{r}_\mu)$ hakkındaki tek bilgi simetri özelliğine sahip olmasıdır. Denklem (2.11) de her bir elektronun koordinatı geriye kalan elektronlardan bağımsızdır. Bu sebeple çözüm için değişkenlerine ayırma yöntemi uygulanabilir. Böylece (2.11) nin çözümü aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\psi_0(r_1, r_2 \ldots . r_N) = u_1(r_1)u_2(r_2) \ldots . . u_N(r_N) \qquad (2.12)$$

$$E_0 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \cdots + \varepsilon_N = \sum_{\mu=1}^{N}\varepsilon_\mu . \qquad (2.13)$$

Burada $r_\mu \equiv x_\mu, y_\mu, z_\mu$ (μ=1,2,...N) dır; $\varepsilon_\mu$ ve $u_\mu$ ise bağımsız elektron modeline göre sırasıyla, μ. elektronun enerjisi ve dalga fonksiyonudur. Denklem (2.12) ve (2.13), (2.11) denkleminde yerine yazılıp değişkenlerine ayırma yöntemi uygulandığında N tane tek elektronlu dalga fonksiyonu için aşağıdaki denklemler elde edilir:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 + V_1(r_1)\right)u_1(r_1) = \varepsilon_1 u_1(r_1)$$
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 + V_2(r_2)\right)u_2(r_2) = \varepsilon_2 u_2(r_2)$$

$$\vdots$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_\mu^2 + V_\mu(r_\mu)\right)u_\mu(r_\mu) = \varepsilon_\mu u_\mu(r_\mu)$$

$$\vdots$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_N^2 + V_N(r_N)\right)u_N(r_N) = \varepsilon_N u_N(r_N) \qquad (2.14)$$

Atomda elektronlar özdeş olduğundan bu denklemlerden biri çözülebilirse diğerleri de çözmüş olur. Böylece, merkezcil alan yaklaşımı kullanılarak N elektronlu problem bir elektronlu probleme indirgenmiş olur. Bir elektronlu Schrödinger denklemi kolaylıkla çözülebilir.

Merkezcil alanda hareket eden elektronun Schrödinger denklemini çözerken elektronun durumu $n$ baş kuantum sayısı ($n = 1,2,3,...$), $l$ yörüngesel (azimutal) kuantum sayısı ($0 \leq l \leq n-1$), $m_l$ manyetik kuantum sayısı ($-l \leq m_l \leq l$) ile belirlenir.

Merkezcil alan durumunda atom çekirdeğinden geçen herhangi bir eksen etrafında dönmeye göre simetri özelliği vardır. Bu simetri özelliğinden dolayı elektronun açısal momentum vektörü korunur. Kuantum mekaniğinde, açısal momentum vektörünün boyutunun korunması orbital kuantum sayısına, yönünün korunması ise manyetik kuantum sayısına bağlıdır [28]. Bu korunum kanunlarından bulunan açısal momentumun karesi ($\hat{L}^2$) operatörünün ve açısal momentumun $z$ bileşeni ($\hat{L}_z$) operatörünün öz değerleri sırasıyla, $l$ ve $m_l$ kuantum sayılarıyla ifade edilir. $l$ kuantum sayısı yörüngede hareket etmekte olan elektronun açısal momentumunun büyüklüğünü belirler. $m_l$ ise elektronun bulunduğu orbitali belirler.

Merkezcil $V(r)$ alanında hareket eden elektronun $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ ve $\hat{L}_z$ operatörleri komütatifdir (yer-değiştirebilir). Kuantum mekaniğine göre, komütatif operatörlerin öz fonksiyonları aynıdır. Komütatif operatörlerin öz değerleri ise aynı anda ölçülebilir. Bundan dolayı bir elektronlu Schrödinger denklemi

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right)u_{nlm_l}(\vec{r}) = \varepsilon u_{nlm_l}(\vec{r}) \qquad (2.15)$$

biçiminde yazılır ve aşağıdaki özdeğer, özvektör denklemleri sağlanır:

$$\hat{L}^2 \mathrm{u}_{nlm_l}(\vec{\mathrm{r}}) = \hbar^2 l(l+1)\mathrm{u}_{nlm_l}(\vec{\mathrm{r}}), \tag{2.16}$$

$$\hat{L}_z \mathrm{u}_{nlm_l}(\vec{\mathrm{r}}) = \hbar m_l \mathrm{u}_{nlm_l}(\vec{\mathrm{r}}). \tag{2.17}$$

Merkezcil alan yaklaşımından bulunan $\mathrm{u}_{nlm_l}(\vec{\mathrm{r}})$ öz fonksiyonu radyal ve küresel olmak üzere iki fonksiyonun çarpımından oluşur:

$$\mathrm{u}_{nlm_l}(\vec{\mathrm{r}}) = \mathrm{u}_{nlm_l}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta,\varphi)\ . \tag{2.18}$$

Radyal kısım ve küresel kısım, (2.15) denkleminde değişkenlerine ayırma yöntemi uygulanarak bulunur. $V(r)$ potansiyeli küresel simetrik özelliğe sahip olduğu için atomlara ait Schrödinger denkleminin açısal kısmının çözümü her zaman $Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$ küresel harmonik fonksiyonlarıdır. $Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$ küresel harmonik fonksiyonları $\hat{L}^2$ ve $\hat{L}_z$ operatörlerinin öz fonksiyonlarıdır. Radyal kısmın ise

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \mathrm{l}(\mathrm{l}+1)}{2mr^2} + V(r)\right)R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl}R_{nl}(r)\ . \tag{2.19}$$

denkleminin çözümünden bulunur. $R_{nl}(r)$ nin bulunabilmesi için $V(r)$ merkezcil potansiyel ifadesinin belli olması gerekir.

Çok elektronlu atomun dalga fonksiyonu (2.12), serbest hareket eden tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımından oluştuğundan Pauli ilkesini (ayırt edilmezlik) sağlamamaktadır.

### 2.3 Seçilmezlik ilkesi

$N$ elektronlu atomun Hamilton işlemcisinde iki terimin yerlerinin değişmesi iki elektronun yer değiştirmesi demektir. Bu durum atoma ait Hamilton işlemcisini etkilemez. Hamilton işlemcisi özdeş parçacıkların koordinatlarının yer değiştirmesine göre simetriktir. Özdeş parçacıkların bu özelliği seçilmezlik ilkesi olarak adlanır.

Bilindiği gibi, dalga fonksiyonunun kendisi bir anlam içermeyip olasılık yoğunluğunun bir anlamı vardır. $N$ elektronlu atomda iki elektronun yerleri değişmeden ve değiştikten sonraki olasılık yoğunluklarına bakıldığında olasılık yoğunluğu değişmez:

$$\left|\hat{P}_{\mu\nu}\psi(\mathrm{r}_1, \mathrm{r}_2, \ldots, \mathrm{r}_\mu, \mathrm{r}_\nu, \ldots, \mathrm{r}_\mathrm{N})\right|^2 = \left|\psi(\mathrm{r}_1, \mathrm{r}_2, \ldots, \mathrm{r}_\mu, \mathrm{r}_\nu, \ldots, \mathrm{r}_\mathrm{N})\right|^2 \qquad (2.20)$$

Burada $\hat{P}_{\mu\nu}$ elektronların yerlerini değiştiren sıra değiştirme operatörüdür. Hermityenlik özelliğine sahiptir.

Denklem (2.20)'e göre çok elektronlu sistemin fiziksel durumundaki değişiklik elektronların yer değiştirmesine göre ayırt edilemezdir. Buna özdeş parçacıkların seçilmezliği denir.

Özdeş parçacıklar kuantum mekaniğine göre seçilmezdirler. Özdeş parçacıkları deneysel olarak birbirlerinden ayırmak mümkün değildir. Bu parçacıkların seçilmezliğinden yararlanarak periyodik tablo, kovalent bağ gibi özellikler açıklanabilmektedir.

Seçilmezlik ilkesi doğanın önemli kanunlarından biridir. Tüm etkiler dikkate alındığında bile geçerlidir. Sadece elektriksel kuvvetlerin dikkate alındığı durumda seçilmezlik ilkesinden Pauli ilkesi bulunur. Pauli ilkesi, seçilmezlik ilkesinin özel halidir

Schrödinger dalga denkleminin çözümünden elde edilen dalga fonksiyonlarına sıra değiştirme operatörü etkidiğinde bu fonksiyonların bazılarının değişmeden kaldığı bazılarının ise işaret değiştirdiği belirlenmiştir. Sıra değiştirme operatörünün etkisinde değişmeyen dalga fonksiyonlarına simetrik dalga fonksiyonu, işaret değiştirenlere ise antisimetrik dalga fonksiyonu denir. Simetrik dalga fonksiyonuna sahip parçacıklar tam sayılı spinlere sahiptirler. Bu parçacıklara bozon denmektedir. Antisimetrik dalga fonksiyonuna sahip parçacıkların spinleri ise kesirli sayıdır. Bu parçacıklar da fermiyon adını almaktadır. Fermiyonlara örnek olarak elektron, proton, nötron verilebilir. Pauli 1924 yılında elektronlar sisteminin dalga fonksiyonunun anti-simetrik olması gerektiğini göstermiştir.

## 2.4 Hatree-Fock Yaklaşımı

Fock, Pauli ilkesini de sağlayacak şekilde elektronların spinlerini dikkate alarak çok elektronlu sistemler için Hartree yöntemini genelleştirmiştir. Bu yöntem literatürde Hartree-Fock (HF) yaklaşımı olarak adlandırılmıştır [27]. HF yaklaşımında da tek elektron dalga fonksiyonu kullanılır. Ancak sistemin dalga fonksiyonu, antisimetri özelliğini sağlayacak şekilde seçilir.

Bağımsız elektronlardan oluşan N elektronlu atomun antisimetrik dalga fonksiyonu Slater determinantı biçiminde [16] aşağıdaki gibi yazılır:

$$\psi_a(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_{n_1}(x_1) & u_{n_2}(x_1) & . & . & u_{n_N}(x_1) \\ u_{n_1}(x_2) & u_{n_2}(x_2) & . & . & u_{n_N}(x_2) \\ . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . \\ u_{n_1}(x_N) & u_{n_2}(x_N) & . & . & u_{n_N}(x_N) \end{vmatrix} . \qquad (2.21)$$

Burada N parçacık sayısını gösterir, $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ normalizasyon katsayısıdır. Bu katsayı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır:

$$\int \psi_a^* (x_1, x_2, \dots, x_N)\psi_a(x_1, x_2, \dots, x_N)d\tau = 1 \ . \qquad (2.22)$$

Burada $d\tau$ elektronların uzay koordinatlarına göre integral, spin koordinatlarına göre toplam alındığını ifade eder.

Denklem (2.21) Pauli dışarlama ilkesini sağlar. Çünkü Slater determinantında iki satır aynı olduğunda determinantın değeri sıfır olur. Bu durum Pauli dışarlama ilkesine karşılık gelir. Slater determinantında iki satırın yer değiştirmesi ise determinantın işaretini değiştirir. Bu durum da Pauli antisimetrilik ilkesine karşılık gelir.

Denklem (2.21) deki $u_{n_\mu}$ Pauli dışarlama ilkesi gereğince birbirinden farklı olan atom spin orbitalleridir. Spin etkileri göz önüne alındığında spin dalga fonksiyonu $u_{m_s}(\sigma)$ ile ifade edilir. Burada $m_s$ spin kuantum sayısı ($m_s = \pm\frac{1}{2}$) ve $\sigma$ spin

koordinatıdır ($\sigma = \pm\frac{1}{2}$). Bu durumda atom spin orbitali adını alan bir elektronlu dalga fonksiyonu aşağıdaki yapıya sahiptir:

$$u_{nlm_l m_s}(x,y,z,\sigma) \equiv u_{nlm_l}(x,y,z)u_{m_s}(\sigma)\ . \tag{2.23}$$

HF metodu varyasyon esasına (enerjinin minimum olması) dayanmaktadır [28]. Varyasyon prensibine göre determinant dalga fonksiyonunu kullanarak N elektronlu atomun toplam enerjisi,

$$E = \frac{\int \Psi_A^* \hat{H}_e \Psi_A d\tau}{\int \Psi_A^* \Psi_A d\tau} = \int \Psi_A^* \hat{H}_e \Psi_A d\tau \tag{2.24}$$

ile verilir. $\Psi_A$ normalize ise (2.24)'ün paydası 1 olur. Burada $\hat{H}_e$, sistemin Hamiltonyen operatörü, $\psi_A$ ise keyfi seçilen deneme dalga fonksiyonudur. Buna göre, istenilen deneme fonksiyonuna göre bulunan enerji değeri, sistemin gerçek durum enerjisinden $(E_0)$ küçük olamaz. Yani,

$$E \geq E_0 \tag{2.25}$$

olmalıdır. Bu yüzden sistemin durum fonksiyonunu bulmak için (2.25) ifadesini göz önüne alarak fonksiyonun minimumunu oluşturmak gerekir. Bunu yapmak için,

$$\delta \int \psi_A^* \left(\hat{H}_e - E\right)\psi_A d\tau = 0 \tag{2.26}$$

varyasyon denklemi çözülmelidir. Denklem (2.24)

$$E = \int \Psi_A^* \hat{H}_e \Psi_A d\tau = \sum_{i=1}^{N} \int u_{n_i}^* \left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i}\right) u_{n_i}\, d\tau + \sum_{i<j}^{N} \int u_{n_i}^* \frac{e^2}{r_{ij}} u_{n_j} d\tau \tag{2.27}$$

şeklinde yazılır. Burada bir elektronlu işlemci

$$\hat{f}(r_i) = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \tag{2.28}$$

ve iki elektronlu işlemci

$$\hat{f}(r_{ij}) = \frac{e^2}{r_{ij}} \tag{2.29}$$

olarak tanımlandığında enerji ifadesi

$$E = \sum_{i=1}^{N} \int u^{*}_{n_i} f(r_i) u_{n_i} \, d\tau + \sum_{i<j}^{N} \int u^{*}_{n_i} u^{*}_{n_j} \frac{e^2}{r_{ij}} u_{n_i} u_{n_j} dV_1 dV_2 - \sum_{i<j}^{N} \int u^{*}_{n_i} u^{*}_{n_j} \frac{e^2}{r_{ij}} u_{n_j} u_{n_i} dV_1 dV_2 \tag{2.30}$$

elde edilir. Enerji ifadesindeki birinci terim elektronların kinetik enerjisi ve elektronlarla çekirdek arasındaki etkileşim enerjisidir. İkinci terim Coulomb etkileşim enerjisini ve üçüncü terim de değiş-tokuş etkileşim enerjisini belirtir.

$$J_{ij} = e^2 \int u_i^*(1) u_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} u_i(1) u_j(2) dV_1 dV_2 \tag{2.31}$$

(2.31) yapısında tanımlanan integral Coulomb integrali olarak isimlendirilir. Bu integral iki elektronun yük dağılımlarının karşılıklı etkileşmelerini ifade eder ve elektronların spin durumlarından bağımsızdır

$$K_{ij} = e^2 \int u_i^*(1) u_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} u_j(1) u_i(2) dV_1 dV_2 \, . \tag{2.32}$$

Denklem (2.32) ile verilen integral değiş-tokuş integrali olarak isimlendirilir. Bu integral, elektronların özdeşliği ve antisimetrik dalga fonksiyonları ile ifade edilmeleri

sonucu ortaya çıkmıştır. Değiş-tokuş integrallerinin varlığı elektronların spin durumlarının aynı olmasına bağlıdır.

Denklem (2.26) ile ifade edilen varyasyon denklemi çözüldüğünde, Hartree-Fock denklemleri elde edilir. HF denklemleri,

$$\hat{F}u_i = \varepsilon_i u_i \tag{2.33}$$

şeklinde verilir. Burada $\varepsilon_i$, i. atomik orbitaldeki elektronların enerjisi; $\hat{F}$ ise Fock işlemcisidir. HF metodu bütün elektronların etkileşmelerini dikkate alır. Fock işlemcisi,

$$\hat{F} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A^n \frac{Z_A}{r_{1A}} + V_{HF}(r_i) \tag{2.34}$$

dir. $V_{HF}(r_i)$, Hartree-Fock potansiyelidir ve

$$V_{HF}(r_i) = \sum_j^N \left(\hat{J}_j(r_1) - \hat{K}_j(r_1)\right) \tag{2.35}$$

ile tanımlanır. Burada $\hat{J}_j(r_1)$ ve $\hat{K}_j(r_1)$ sırasıyla, Coulomb işlemcisi ve değiş-tokuş işlemcisidir. Bu işlemciler, Coulomb ve değiş-tokuş integrallerinin tek elektronlu değişkenler cinsinden ifade edilmelerini sağlarlar. Aşağıdaki biçimde ifade edilirler:

$$\hat{J}_j(r_1) = \int u_j^*(r_2)\frac{1}{r_{12}}u_j(r_2)dr_2 \tag{2.36}$$

$$\hat{K}_j(r_1) = \int u_j^*(r_2)\frac{1}{r_{12}}u_i(r_2)dr_2. \tag{2.37}$$

Varyasyon ilkesiyle elde edilen HF denklemleri (2.33) hem diferansiyel hem de integral terimleri içermesi nedeniyle integro-diferansiyel denklemler olarak isimlendirilir ve yalnızca sayısal olarak çözülebilir. Bu denklemlerin çözümü atomlar [29] ve iki atomlu moleküller için [30] yapılabilmektedir. Ancak üç ve daha fazla atom

içeren moleküllerin incelenmesinde HF denklemleri kullanılamaz. Ayrıca orbitalleri temsil eden analitik ifadeler bulunmadığından, sistemin dalga fonksiyonu analitik bir fonksiyon olarak ifade edilemez. Bu sebepten HF yöntemi, moleküllerin yapı ve özelliklerin incelenmesinde yeterli değildir.

### 2.5. Hartree-Fock-Roothaan Yaklaşımı

HF denklemlerine analitik çözüm bulmak ve uygulanabilir hale getirmek için baz fonksiyonlarından faydalanılır. Bu düşünce Roothaan [2] ve Hall [31] tarafından birbirlerinden bağımsız olarak geliştirilmiştir. Dalga fonksiyonunun analitik ifadesini elde etmek için atomik orbitallerin lineer birleşimi (LCAO (linear combination of atomic orbitals) yöntemi HF yaklaşımında kullanılmıştır. LCAO yaklaşımına göre moleküler orbitaller, atom orbitallerinin lineer birleşimi şeklinde yazılır. Moleküllere ait özelliklerin hesaplanması analitik çözüm gerektirdiği için sayısal çözüm yerine analitik çözüm yapılarak başlanır. Bu yöntemin atomlar için elde edilen sonuçları moleküllerin hesabında veri olarak kullanılır.

Atomik-moleküler kuantum mekaniksel hesaplamalar, $u_i$ ile belirtilen atomik veya moleküler orbitallerin oluşturulması ile başlar. $u_i$ orbitalleri önceden seçilmiş, analitik ifadesi belli olan baz fonksiyonlarının lineer birleşimlerinin seri açılımı yapılarak yazılır. Tek elektronlu orbitaller $u_i$, elektronik dizgeyi temsil ederler ve Slater determinant dalga fonksiyonunu oluştururlar. $u_i$ orbitallerine, bir lineer birleşim ile seçilen baz fonksiyonlarına açılım yapılarak yaklaşımda bulunulur.

Roothaan [2] LCAO yaklaşımını kullanarak $u_i$ orbitallerini analitik ifadesi bilinen fonksiyonların lineer birleşimleri biçiminde ifade etmiştir:

$$u_i = \sum_{q=1}^{M} C_{qi}\,\chi_q \qquad (2.38)$$

Burada $u_i$ determinant dalga fonksiyonuna ait bilinmeyen i. moleküler orbitaldir. $C_{qi}$ lineer açılım katsayısı, $\chi_q$ bir elektronlu atomik baz fonksiyonu ve M atomik baz

fonksiyonlarının sayısıdır. Analitik yaklaşımın kullanılmasıyla HF yaklaşımı moleküllere uygulanabilir hale gelmiş ve Hartree-Fock-Roothaan (HFR) yaklaşımı olarak adlandırılmıştır. (2.38) ifadesi (2.33) ifadesi ile verilen HF denklemlerinde kullanılırsa bu denklemler

$$\sum_{q=1}^{M} C_{qi}\,\hat{F}\chi_q = \varepsilon_i \sum_{q=1}^{M} C_{qi}\,\chi_q \qquad (2.39)$$

yapısını alır. Eşitliğin her iki tarafı soldan $\chi_p^*$ ile çarpılıp integrallenerek elde edilen lineer denklem sistemi

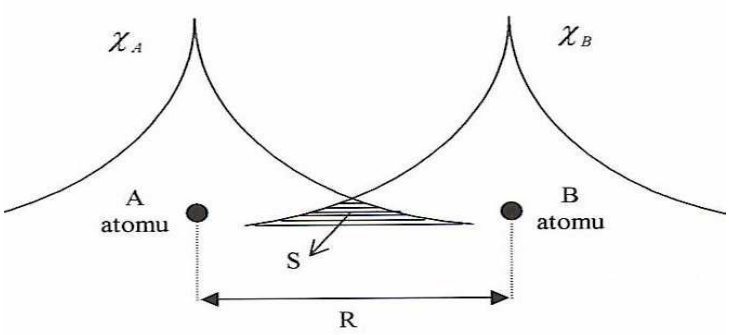
$$\sum_{q=1}^{M} \left(F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}\right) C_{qi} = 0 \qquad , p = 1,2,3 \ldots . M \qquad (2.40)$$

HFR denklemleridir. Lineer açılım katsayısının hesaplanabilmesi, bir ve iki elektronlu iki çeşit temel integralin hesaplanmasını zorunlu kılar. Burada, $S_{pq}$; $\chi_p$ ve $\chi_q$ atomik baz fonksiyonları arasındaki örtme integralidir. Örtme integrali, q atomunun elektron bulutuyla p atomunun elektron bulutunu örtme olasılığını verir ve

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(\vec{r}_1)\chi_q(\vec{r}_1)dV_1 \qquad (2.41)$$

eşitliği ile ifade edilir.

Örtme integrali iki atomik orbitalin ne derece örtüştüğü hakkında bilgi verir. $-1$ ve $+1$ aralığında değerler alır. Sıfırdan küçük olan durumlarda karşıt bağ oluşumunu, sıfır durumunda bağlanmama durumunu ve sıfırdan büyük olan durumlarda ise bağlanma durumunu ifade eder. Özel bir durum olarak örtme integralinin değerinin bir olması tam örtüşmeyi ifade eder ve bu ancak özdeş iki atom arasında mümkündür.




**Şekil 2.3** İki atom arasındaki örtme

Denklem (2.40) deki $F_{pq}$, Fock işlemcisi olarak adlanır ve iki kısımdan oluşur:

$$F_{pq} = H_{pq} + G_{pq} \tag{2.42}$$

$$H_{pq} = \int \chi_p^*(\vec{r}_1)\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{A1}}\right]\chi_q(\vec{r}_1)dV_1 \tag{2.43}$$

$$G_{pq} = \sum_j \sum_{r,s} C_{rj}^* C_{sj}\left(2I_{rs}^{pq} - I_{rq}^{ps}\right). \tag{2.44}$$

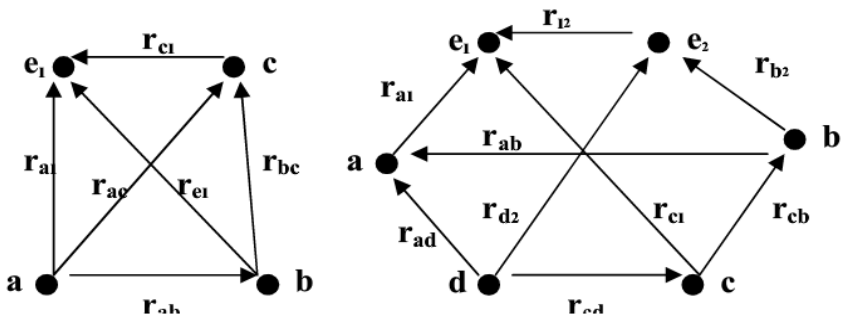
Eşitlik (2.43)'da $r_{A1}$, A atom çekirdeği ile elektronlar arası uzaklık; $Z_A$ ise A atom çekirdeğinin yüküdür. (2.44) de j kapalı moleküler orbital sayısına; $p, q, r, s$ ise atomun numaralandırılmış baz fonksiyonu sayısına kadar değişir. $I_{rs}^{pq}$ ve $I_{rq}^{ps}$ iki elektronlu iki üç ve dört merkezli integralleri temsil etmektedir

$$I_{rs}^{pq} = \left\langle rp\left|\frac{1}{r_{12}}\right|sq\right\rangle = \int\int \chi_r^*(\vec{r}_1)\chi_p^*(\vec{r}_2)\frac{1}{r_{12}}\chi_s(\vec{r}_1)\chi_q(\vec{r}_2)dV_1dV_2 \tag{2.45}$$

$$I_{rq}^{ps} = \left\langle rp\left|\frac{1}{r_{12}}\right|qs\right\rangle = \int\int \chi_r^*(\vec{r}_1)\chi_p^*(\vec{r}_2)\frac{1}{r_{12}}\chi_q(\vec{r}_1)\chi_s(\vec{r}_2)dV_1dV_2\,. \tag{2.46}$$

Fock ($F_{pq}$), örtme ($S_{pq}$) ve Coulomb integralleri HFR denklemlerinde ortaya çıkan çok merkezli moleküler integrallerdir. Bu integrallerin hesabı molekülün kuantum mekaniksel olarak en zor çözülebilen problemlerindendir.

Moleküler integrallerin hesaplanmasındaki zorluklar kuantum mekaniğinin başlangıç yıllarında, London ve Heitler'in hidrojen molekülü üzerine yaptıkları çalışmayla ilk kez ortaya çıkmıştır [32]. Daha sonraki yıllarda ise küresel koordinatların yerine eliptik koordinatlar kullanılarak çok merkezli moleküler integrallerin çözümü amaçlanmıştır. HFR yönteminde ele alınan bir ve iki elektronlu sistemlerin şematik gösterimi Şekil 2.4 de verilmektedir.




**Şekil 2.4** Bir ve iki elektronlu sistem

Çok merkezli moleküler integraller üzerine yapılan çalışmalar sonucunda hibrit, Coulomb ve değiş-tokuş integralleri gibi birçok integral, iki merkezli örtme integrali yardımıyla ifade edilmiştir [12]. Moleküler integrallerin sınıflandırılması aşağıdaki tabloda gösterilmektedir.

**Tablo 2.1.** HFR'da kullanılan çok merkezli integrallerin sınıflandırılması

<table>
<tr><th colspan="4">MOLEKÜLER İNTEGRALLER</th></tr>
<tr><th colspan="2">Bir Elektronlu</th><th colspan="2">İki Elektronlu</th></tr>
<tr><td rowspan="2">Bir merkezli</td><td rowspan="2">Örtme<br>Kinetik Enerji<br>Nükleer Çekim</td><td>Bir merkezli</td><td>Coulomb</td></tr>
<tr><td rowspan="2">İki merkezli</td><td rowspan="2">Coulomb<br>Değiş –Tokuş<br>Hibrit</td></tr>
<tr><td rowspan="2">İki merkezli</td><td rowspan="2">Örtme<br>Kinetik Enerji<br>Nükleer Çekim</td></tr>
<tr><td>Üç merkezli</td><td>Hibrit<br>Değiş –Tokuş</td></tr>
<tr><td>Üç Merkezli</td><td>Nükleer Çekim</td><td>Dört merkezli</td><td>Hibrit</td></tr>
</table>

Birçok bilim adamı ve çalışma grubu, bu integrallerin hesaplanması için yöntemler geliştirmiştir [33, 9, 34, 35]. Çok merkezli integrallerin hesaplanması için baz fonksiyonlarının seçimi hem matematiksel hem de orbitalin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin en hassas şekilde hesaplanabilmesi açısından çok önemlidir.

### 2.6. Baz Fonksiyonları

Baz fonksiyonu, incelenen atomun çekirdeği etrafındaki elektronun hareketini tanımlayan bir elektronlu dalga fonksiyonudur. Çok merkezli moleküler integrallere ait sonuçların doğruluğu ve hassasiyeti baz fonksiyonlarının seçimine bağlıdır [36]. Bilindiği gibi moleküler orbitaller atomik orbitallerin lineer birleşimi olarak yazılmaktadır. Moleküler orbitaller kullanılarak yapılan teorik araştırmaların güvenilirliği, seçilen baz fonksiyonuna büyük ölçüde bağlıdır [37]. Çok sayıda farklı fonksiyon baz fonksiyonu olarak seçilebilir. Ancak önemli olan fiziksel probleme en uygun olan baz fonksiyonunu seçmektir. Bir baz fonksiyonunun kullanışlı olması için iki şart sağlanmalıdır. Bunlar: baz fonksiyonunun orijinde zirve durumunda olması [19] ve sonsuzda üstel olarak azalmasıdır [20]. Bu koşullar matematiksel olarak dalga fonksiyonunun asimptotik özellikleri ile ilgilidir.

Moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin matematiksel ifadelerinde ortaya çıkan çok merkezli moleküller integrallerin hesabında Üstel tipli orbitaller (ETOs) kullanılır. Üstel tipli orbitaller arasında en yaygın kullanılanlardan biri radyal kısmında $e^{-\xi r^2}$ çarpanı içeren Gaussian tipi orbitaller (GTOs) [15] diğeri $e^{-\xi r}$ çarpanı içeren Slater tipi orbitallerdir (STOs) [16, 17].

#### 2.6.1. Gaussian tipli orbitaller

Boys [15] tarafından önerilen Gaussian tipi orbitallerin (GTOs) küresel koordinat sistemindeki analitik ifadesi aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$G_{nlm}(\zeta,\vec{r}) = N_n(\zeta) r^{n-1} e^{-\zeta r^2} S_{lm}(\theta,\varphi)\,. \qquad (2.47)$$

Burada, $S_{lm}(\theta,\varphi)$ reel veya kompleks ($S_{lm} \equiv Y_{lm}$) küresel harmoniklerdir. $\zeta$ parametresi, orbital üssüdür ve $N_n(\zeta)$ normalizasyon sabitidir :

$$N_n(\zeta) = \sqrt{\frac{2(2\zeta)^{n+1/2}}{\Gamma(n+1/2)}} \ . \tag{2.48}$$

GTOs'in çok merkezli moleküler integrallerin hesabında kullanılmasının en büyük avantajı, matematiksel açıdan kolaylık sağlamasıdır. İki GTOs'ın çarpımı, bir başka GTOs'e eşit olur. Böylece çok merkezli moleküler integraller çok daha basit ifadelere indirgenmiş olur. GTOs'in kullanılmasındaki dezavantaj ise GTOs'in gerçek atomik orbital dalga fonksiyonlarına tam olarak benzememeleridir. Özellikle, çekirdeğe yakın ve çekirdekten uzak mesafelerde deneysel sonuçlarla uyum sağlamazlar.

### 2.6.2. Slater Tipi Orbitaller

Slater tipi orbitaller (STOs) hidrojen ve hidrojene benzer atomlar için Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilen dalga fonksiyonlarından ve deneysel sonuçlardan yola çıkılarak öne sürmüştür. STOs moleküler hesaplamalarda en çok kullanılan orbital türüdür.

Tam ve kesirli n baş kuantum sayılı Slater Tipi Orbitaller (sırasıyla, $\chi-\text{ISTOs}$ ve $\chi-\text{NISTOs}$) atomik ve moleküler yapı hesaplamalarında atomik baz kümeleri olarak kullanılan en basit analitik yapılı ETOs türüdür [16, 17, 18]. $\chi-\text{ISTOs}$ ve $\chi-\text{NISTOs}$ sırasıyla,

$$\chi_{\text{nlm}}(\zeta,\vec{\text{r}}) = \frac{(2\zeta)^{\text{n}+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2\text{n})!}}\text{r}^{\text{n}-1}\text{e}^{-\zeta\text{r}}\text{S}_{\text{lm}}(\theta,\varphi) \tag{2.49}$$

$$\chi_{\text{n}^*\text{lm}}(\zeta,\vec{\text{r}}) = \frac{(2\zeta)^{\text{n}^*+\frac{1}{2}}}{[\Gamma(2\text{n}^*+1)]^{1/2}}\text{r}^{\text{n}^*-1}\text{e}^{-\zeta\text{r}}\text{S}_{\text{lm}}(\theta,\varphi) \tag{2.50}$$

denklemleri ile verilir. Burada, $\zeta$ perdeleme sabiti ve r atomik orbitalin merkeze olan uzaklığıdır. $\Gamma(2\text{n}^*+1)$ Gamma fonksiyonudur. $S_{lm}(\theta,\varphi)$ küresel harmoniklerdir

$$\text{S}_{\text{lm}}(\theta,\varphi) = \text{P}_{\text{l|m|}}(\cos\theta)\Phi_{\text{m}}(\varphi) \tag{2.51}$$

$P_{l|m|}$ normalleşmiş Legendre fonksiyonudur.

Kompleks küresel harmonikler için;

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \tag{2.52}$$

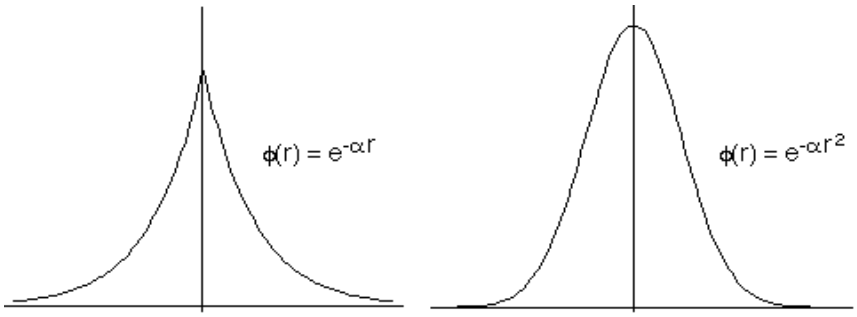
Reel küresel harmonikler için aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi(1+\delta_{m0})}} \begin{cases} \cos|m|\varphi & m \geq 0 \text{ için} \\ \sin|m|\varphi & m < 0 \text{ için} \end{cases}. \tag{2.53}$$

STOs çekirdeğe yakın ve çekirdekten uzak mesafelerdeki dalga fonksiyonunu iyi temsil ettiği için sistemin fiziksel özelliklerini etkili bir biçimde tanımlarlar.

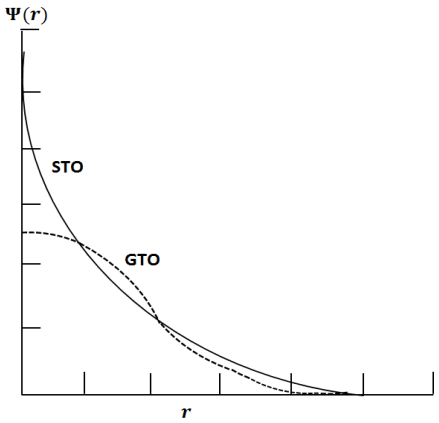
STOs atomlar ve küçük moleküller için yapılan hesaplamalarda temel fonksiyonlar olarak kullanılırlar. Fakat bu fonksiyonlar yardımıyla çok merkezli integrallerin hesaplanması oldukça zordur. Hesaplamalarda kullanılan sayısal integrasyon teknikleri çok fazla zaman almaktadır. Bu durum daha büyük moleküller için oldukça fazla sorun yaratmaktadır.

GTOs ile STOs arasındaki temel fark GTOs'in şekillerinin tam exponansiyel olmayışıdır. GTOs orjinde daha düzgün iken STOs daha sivridir. GTOs $r$'ye bağlı olarak daha hızlı bir şekilde azalırlar.




Slater tip 1s orbital Gaussian tip1s orbital

**Şekil 2.5.** 1s orbitali için STOs ve GTOs




**Şekil 2.6** STOs ve GTOs'ın r'ye göre değişimi

Denklem (2.50) ile verilen $\chi-$NISTOs'ın kullanımı ilk kez Parr ve Joy tarafından 1957 de önerilmiştir [18]. Par ve Joy, Helyum (He) ve Hidrojen molekülü $(H_2)$ için yaptıkları hesaplamalarda $\chi-$NISTOs'ın kullanımının etkinliğini göstermişlerdir. Bu düşünce, hesaplamalarda ortaya çıkan bazı güçlükler nedeniyle moleküllere ve korelasyon hesaplamalarına az da olsa uygulanabilmiştir. Koga ve ark. [38] tarafından $\chi-$NISTOs 'ın minimal baz olarak ele alınıp incelenmesi uzun bir aradan sonra bu konudaki çalışmalara tekrar dönülmesini sağlamıştır. Bu çalışmalara ilaveten çift perdeleme sabiti kullanılan $\chi-$NISTOs ile de hesaplamalar yapılmıştır [39]. Ancak, $\chi-$NISTOs'ın genişletilmiş baz kümesiyle yapılmış hesaplamaları tüm atomlar için bulunmamaktadır. Bunun nedeni bu baz kümesinin kullanılması için gereken varyasyonel parametrelerin elde edilmesinin oldukça güç olmasıdır.

Literatürdeki çalışmalardan görülmüştür ki, $\chi-$NISTOs atom ve molekül hesaplamaları için $\chi-$ISTOs dan daha esnek baz fonksiyonudurlar. Dalga fonksiyonunun kalitesini artırmaktadırlar ve $\chi-$ISTOs'a göre daha iyi enerji değeri vermektedirler. $\chi-$ISTOs ve $\chi-$NISTOs atom ve molekül sistemlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini temsil etmesi yönünden deneysel sonuçlarla uyum sağlamaktadır [40]. Ancak bu baz fonksiyonlarının baş kuantum sayısına göre ortogonal olmamaları çok merkezli moleküler integrallerin hesaplamalarında bazı güçlükler yaratır. Bu güçlükler de moleküler yapı hesaplamalarında $\chi-$ISTOs ve $\chi-$NISTOs'ın kullanımını kısıtlamaktadır.

Bu güçlükleri ortadan kaldırmak için Guseinov tarafından önerilen standart konvensiyonda tanımlanan tam ortonormallik özelliğine sahip $\psi^{(p_i^*)}$- Öz Sürtünme

Üstel Tip Orbital ($\psi^{(p_l^*)}$-SFETOs) kümelerinden faydalanılır [23]. Burada $p_l^* = 2l + 2 - \alpha^*$ dir, $\alpha^*$ öz-sürtünme (self-frictional) kuantum sayısıdır ve tam ($\alpha^* = \alpha$, $-\infty < \alpha \leq 2$) ve kesirli ($\alpha^* \neq \alpha, -\infty < \alpha^* < 3$) değerler alır [41-42].

# BÖLÜM 3

# MATERYAL VE METOD

## 3.1 Tam Ortonormal Standart $\psi^{(p_l^*)}$-Öz-Sürtünme Üstel Tipli Orbitaller

Kuantum mekaniğinde fiziksel gözlenebilirlere karşılık getirilen çizgisel operatörler hermityenlik özelliğini sağlamalıdır. Çizgisel operatörler hermityen olduğunda Schrödinger dalga denkleminin, $\hat{H}\psi = \varepsilon\,\psi$, $\varepsilon < 0$ ve $\varepsilon \geq 0$ şartlarını sağlayan $\psi$ fonksiyonlar sistemi tam olmalıdır. Yani Hilbert uzayının şartları sağlanmalıdır. Elektronların sayısı iki veya daha fazla olan atomlara ait kuantum sisteminin çözümü için tam ortonormal fonksiyonlar kümesi Hylleraas [44] tarafından önerilmiştir. Hylleraas, Helyum atomuna ait çalışmasında korelasyonu dikkate almak amacıyla HF yöntemi dışına çıkıp tam ortonormal fonksiyonlardan yararlanmıştır.

Guseinov, Hylleraas'ın bu tam fonksiyonlar istemini genelleştirerek tam ortonormal standart konvensiyonda $\psi^{(p_l^*)}$-Öz Sürtünme Üstel Tipli Orbital ($\psi^{(p_l^*)}$-SFETOs) kümelerini [42, 23] önermiştir. Burada $p_l^* = 2l + 2 - \alpha^*$ dır ve $\alpha^*$ öz-sürtünme kuantum sayısıdır; tam $\alpha^* = \alpha$, $(-\infty < \alpha \leq 2)$ ve kesirli $\alpha^* \neq \alpha$, $(-\infty < \alpha^* < 3)$ sayı değerlerini alır. $\psi^{(p_l^*)}$-SFETOs kümesi tam olduğu için Hilbert uzayının baz fonksiyonları olarak kullanılabilirler. $\psi^{(p_l^*)}$-SFETOs radyal bölümünde $L_p^q(x)$ Laguerre polinomlarını içermektedir. Burada p indisi tam sayı değerleri alırken q indisi hem tam hem de kesirli değerler alabilmektedir. İndisler hakkındaki bu durum matematikte standart konvensiyon olarak adlandırılmaktadır.

Tam ortonormal standart $\psi^{(p_l^*)}$-SFETOs'ın analitik ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$\psi_{nlm}^{(p_l^*)}(\zeta, \vec{r}) = R_{nl}^{(p_l^*)}(\zeta, r) S_{lm}(\theta, \varphi) \tag{3.1}$$

dir. Burada $S_{lm}(\theta,\varphi)$ normalize kompleks ($S_{lm}(\theta,\varphi) \equiv Y_{lm}(\theta,\varphi)$) veya reel küresel harmoniklerdir

$$S_{lm}(\theta,\varphi) = P_{l|m|}(\cos\theta)\Phi_m(\varphi)\,. \tag{3.2}$$

$P_{l|m|}(\cos\theta)$ normalize asosiye Legendre fonksiyonlarıdır. (3.2) ifadesi kompleks küresel harmonikler için:

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \tag{3.3}$$

ve reel küresel harmonikler için:

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi(1+\delta_{m0})}} \begin{cases} \cos|m|\varphi & m \geq 0 \quad \text{için} \\ \sin|m|\varphi & m < 0 \quad \text{için} \end{cases} \tag{3.4}$$

olarak tanımlanır.
Denklem (3.1) deki radyal ifade

$$R_{nl}^{(p_l^*)}(\zeta, r) = (2\zeta)^{3/2} R_{nl}^{(p_l^*)}(x)\,, \tag{3.5}$$

$$R_{nl}^{(p_l^*)}(x) = e^{-\frac{x}{2}} L_{nl}^{(p_l^*)}(x) \tag{3.6}$$

yapısında tanımlıdır. Denklem (3.6) daki $L_{nl}^{(p_l^*)}(x)$ öz sürtünme Laguerre polinomları olarak adlanır [23] ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\begin{aligned} L_{nl}^{(p_l^*)}(x) &= \frac{\Gamma(q_n^* + 1)}{\big(n-(l+1)\big)!\,\Gamma(p_l^* + 1)}\, {}_1F_1(-[n-(l+1)]; p_l^* + 1; x) \\ &= \sum_{\eta=l+1}^{n} \tilde{\Delta}_{n\eta}^{(p_l^*)l} x^{\eta-(l+1)}\,. \end{aligned} \tag{3.7}$$

Burada $x = 2\zeta r,\ p_l^* = 2l + 2 - \alpha^*,\ q_n^* = n + l + 1 - \alpha^*,\ -\infty < \alpha^* < 3$ dır. Denklem (3.7) deki ${}_1F_1(\eta;\gamma;x)$ konfluent hipergeometrik fonksiyondur ve $(\eta)_k$ Pochhammer sembolü yardımıyla aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$ {}_1F_1(\eta;\gamma;x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\eta)_k}{(\gamma)_k} \frac{x^k}{k!} \ , \tag{3.8} $$

$$ (\eta)_0 = 1, \quad (\eta)_k = \eta(\eta+1)(\eta+2)\ldots\ldots(\eta+k-1) = \frac{\Gamma(\eta+k)}{\Gamma(\eta)} \ . \tag{3.9} $$

Denklem (3.8) ve (3.9) göz önüne alınarak

$$ {}_1F_1(-[n-(l+1)];p_l^*+1;x) = \sum_{\eta=l+1}^{n} \frac{(-[n-(l+1)])_{\eta-(l+1)}}{(p_l^*+1)_{\eta-(l+1)}} \frac{x^{\eta-(l+1)}}{[\eta-(l+1)]!} \tag{3.10} $$

biçiminde yazılabilir [45]. Buna göre (3.7) öz sürtünme Laguerre polinomu

$$ L_{nl}^{(p_l^*)}(x) = \frac{\Gamma(q_n^*+1)}{\big(n-(l+1)\big)!\,\Gamma(p_l^*+1)} \sum_{\eta=l+1}^{n} \frac{(-[n-(l+1)])_{\eta-(l+1)}}{(p_l^*+1)_{\eta-(l+1)}} \frac{x^{\eta-(l+1)}}{[\eta-(l+1)]!} \tag{3.11} $$

yapısını alır. Denklem (3.7) deki $\widetilde{\Delta}_{n\eta}^{(p_l^*)l}$ açılım katsayısı aşağıdaki gibidir:

$$ \widetilde{\Delta}_{n\eta}^{(p_l^*)l} = \widetilde{\omega}_{n\eta}^{(p_l^*)l} \left[\frac{(2n)^{p_l^*}\Gamma(q_n^*+1)}{\big(n-(l+1)\big)!}\right]^{\frac{1}{2}} = \tilde{a}_{n\eta}^{(p_l^*)l} \frac{\Gamma(q_n^*+1)}{\big(n-(l+1)\big)!} , \tag{3.12} $$

$\widetilde{\omega}_{n\eta}^{(p_l^*)l}$ ve $\tilde{a}_{n\eta}^{(p_l^*)l}$ katsayıları sırasıyla,

$$ \widetilde{\omega}_{n\eta}^{(p_l^*)l} = \tilde{a}_{n\eta}^{(p_l^*)l} \left[\frac{\Gamma(q_n^*+1)}{(2n)^{p_l^*}\big(n-(l+1)\big)!}\right]^{\frac{1}{2}} , \tag{3.13} $$

$$\tilde{a}_{n\eta}^{(p_l^*)l} = \frac{(-[n-(l+1)])_{\eta-(l+1)}}{\Gamma(p_l^*+1)(p_l^*+1)_{\eta-(l+1)}(\eta-(l+1))!} \tag{3.14}$$

yapısındadır.

Öz sürtünme Laguerre polinomları aşağıdaki ortogonallik bağıntısını sağlar:

$$\int_0^\infty e^{-x} x^{p_l^*} L_{n-l-1}^{(p_l^*)}(x) L_{n'-l-1}^{(p_l^*)}(x) dx = \frac{\Gamma(q_n^*+1)}{(n-l-1)!}\delta_{nn'} \ . \tag{3.15}$$

Öz sürtünme Laguerre polinomlarının ortogonalliği Ek A da gösterilmiştir.

Denklem (3.1) ile verilen $\psi^{(p_l^*)}$-SFETOs, çekirdek çekim potansiyeli ve parçacığın kendisi tarafından üretilen alanın potansiyelini içeren $V_{nl}^{(p_l^*)}(\zeta, r)$ merkezcil simetrik potansiyeli için yazılan Schrödinger denkleminin çözümüdür [42].

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{nl}^{(p_l^*)}(\zeta, r)\right]\psi_{nlm}^{(p_l^*)}(\zeta, \vec{r}) = \varepsilon\psi_{nlm}^{(p_l^*)}(\zeta, \vec{r}) \tag{3.16}$$

$$V_{nl}^{(p_l^*)}(\zeta, r) = U_n(\zeta, r) + U_{nl}^{(p_l^*)}(\zeta, r) \tag{3.17}$$

(3.17) denklemindeki $V_{nl}^{(p_l^*)}(\zeta, r)$ toplam potansiyeli, $\zeta$ üstel perdeleme sabitine, *n* baş kuantum sayısına, *l* açısal momentum kuantum sayısına ve $\alpha^*$ öz sürtünme kuantum sayısına bağlıdır.

$V_{nl}^{(p_l^*)}(\zeta, r)$ potansiyeli, $U_n(\zeta, r)$ çekirdeğin çekim potansiyeli ve $U_{nl}^{(p_l^*)}(\zeta, r)$ Lorentz kuantum sürtünme potansiyelinden (yer değiştiren bir noktada parçacığın kendisi tarafından üretilen alanın potansiyeli) oluşmaktadır [46].

Çekirdek çekim potansiyeli:

$$U_n(\zeta, r) = -\frac{2\zeta^2}{x}n \ , \quad x = 2\zeta r \tag{3.18}$$

ve Lorentz kuantum sürtünme potansiyeli;

$$U_{nl}^{(p_l^*)}(\zeta, r) = 1 + \frac{(\alpha^* - 1)}{n} \frac{L_{n-l-2}^{(p_l^*+1)}(x)}{L_{n-l-1}^{(p_l^*)}(x)} \tag{3.19}$$

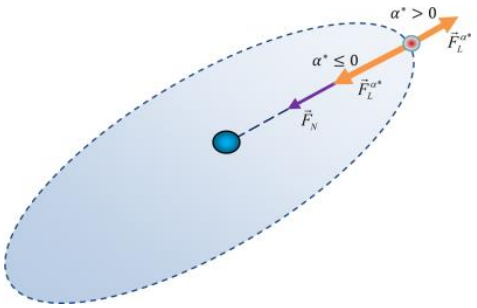
biçiminde tanımlanır. Burada $p_l^* = 2l + 2 - \alpha^*$, $q_n^* = n + l + 1 - \alpha^*$ dır.

Kuantum sürtünme kuvvetleri sayesinde sürekli spekturm özdeğer ifadesinde içerilmez. (3.16) Schrödinger denkleminin çözümü

$$\varepsilon = -\frac{1}{2}\zeta^2 \tag{3.20}$$

enerji özdeğerini verir. Bu öz değer, parçacığın doğasına göre seçilebilen perdeleme sabitine bağlı olmaktadır.

Literatürde ilk olarak Guseinov tarafından Lorentz sönümleme teorisi (damping theory) genişletilerek önerilmiştir [46, 47]. Kuantum öz-sürtünme teorisine göre, elektronlar atomik çekirdeklerin etrafında iki farklı kuvvet altında hareket ederler. Bu kuvvetler, nükleer çekim ve öz sürtünme çekici ($\alpha^* \leq 0$ için) yada itici ($\alpha^* > 0$ için) kuvvetleridir.




**Şekil 3.7** Kuantum öz-sürtünme teorisine göre elektronların etkisinde kaldığı nükleer çekim $(\vec{F}_N)$ ve öz-sürtünme $(\vec{F}_L)$ kuvvetleri

Kuantum öz-sürtünme teorisine göre elektronların etkisi altında kaldığı nükleer çekim $(\vec{F}_N)$ ve öz sürtünme $(\vec{F}_L)$ kuvvetleri olmak üzere toplam kuvvet ve öz sürtünme kuvveti $\vec{F}_L$ aşağıdaki gibi tanımlanır [48, 49]:

$$\overrightarrow{\mathrm{F}} = \vec{F}_N + \vec{F}_L \tag{3.21}$$

$$\vec{F}_L = \frac{2\mathrm{e}^2}{3\mathrm{c}^3}\dddot{\vec{\mathrm{r}}} \quad . \tag{3.22}$$

Burada $\dddot{\vec{\mathrm{r}}}$ elektronun ivmesinin zamana göre türevidir. Bu denklemde ortaya çıkan Lorentz sürtünme kuvveti, yükün ivmesinin zamana göre türevine bağlıdır. Böylece, koordinat uzayında belirtilen $\psi^{(p_l^*)}$-SFETOs'lerin tam ortonormal kümelerinin kökeni Lorentz kuantum sürünme kuvvetidir.

Genelde çekirdeğin çekim potansiyeli dört-boyutlu dönme grubundaki dönüşümlere göre simetrik değildir. Eğer parçacığın kendisi tarafından üretilen alan hesaba katılırsa $p_l^*$, $n$, $l$ ve $\zeta$'nın keyfi değerleriyle, $\mathrm{V}_{\mathrm{nl}}^{(\mathrm{p}_\mathrm{l}^*)}(\zeta, \mathrm{r})$ toplam merkezcil simetrik potansiyeli dört-boyutlu uzaydaki dönmelere göre değişmez (invaryant) kalır. Buna göre, $\psi_{\mathrm{nlm}}^{(\mathrm{p}_\mathrm{l}^*)}(\zeta, \vec{\mathrm{r}})$ öz fonksiyonları tam ortonormal kümeler olur.

$\psi^{(\mathrm{p}_\mathrm{l}^*)}$-SFETOs'ler $\left(\frac{1}{(2\zeta \mathrm{r})^{2-\mathrm{p}_\mathrm{l}^*}}\right)$ ağırlık fonksiyonuna göre ortonormaldir

$$\int \bar{\psi}_{\mathrm{nlm}}^{(\mathrm{p}_\mathrm{l}^*)}(\zeta, \mathrm{r})\, \psi_{\mathrm{n'l'm'}}^{(\mathrm{p}_\mathrm{l}^*)}(\zeta, \mathrm{r})\mathrm{d}^3\vec{\mathrm{r}} = \delta_{\mathrm{nn'}}\delta_{\mathrm{ll'}}\delta_{\mathrm{mm'}} \ . \tag{3.23}$$

Burada,

$$\bar{\psi}_{\mathrm{nlm}}^{(\mathrm{p}_\mathrm{l}^*)}(\zeta, \mathrm{r}) = \frac{\big(\mathrm{n} - (\mathrm{l}+1)\big)!}{\Gamma(\mathrm{q}_\mathrm{n}^* + 1)(2\zeta \mathrm{r})^{2-\mathrm{p}_\mathrm{l}^*}} \psi_{\mathrm{nlm}}^{(\mathrm{p}_\mathrm{l}^*)}(\zeta, \vec{\mathrm{r}}) \tag{3.24}$$

olarak tanımlanır, $\mathrm{d}^3\vec{\mathrm{r}} = \mathrm{r}^2\mathrm{dr}\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi = \mathrm{r}^2\mathrm{drd}\Omega$ hacim elemanıdır. Denklem (3.23)'ün doğruluğunun gösterilmesi için (3.23), (3.1) yardımıyla radyal ve açısal kısımlarına ayrılır:

$$\int_0^\infty \oint \mathrm{R}_{\mathrm{nl}}^{(\mathrm{p}_\mathrm{l}^*)^*}(\zeta, \mathrm{r})\, \mathrm{S}_{\mathrm{lm}}^*(\theta, \varphi) \frac{\big(\mathrm{n} - (\mathrm{l}+1)\big)!}{\Gamma(\mathrm{q}_\mathrm{n}^* + 1)(2\zeta \mathrm{r})^{2-\mathrm{p}_\mathrm{l}^*}} \mathrm{R}_{\mathrm{n'l'}}^{(\mathrm{p}_\mathrm{l}^*)}(\zeta, \mathrm{r})\mathrm{S}_{\mathrm{l'm'}}(\theta, \varphi)\mathrm{r}^2\mathrm{drd}\Omega$$
$$= \delta_{\mathrm{nn'}}\delta_{\mathrm{ll'}}\delta_{\mathrm{mm'}} \tag{3.25}$$

bu ifadedeki açısal kısım *l* ve *m* kuantum sayılarına göre ortonormaldir

$$\oint S_{lm}^{*}(\theta,\varphi)\, S_{l'm'}(\theta,\varphi)d\Omega = \delta_{ll'}\delta_{mm'} . \tag{3.26}$$

(3.5), (3.6), (3.26) ifadeleri kullanılarak $x = 2\zeta r$ değişken dönüşümü ile,

$$\frac{(n-(l+1))!}{\Gamma(q_n^{*}+1)} \int_0^{\infty} e^{-x} x^{p_l^{*}} L_{nl}^{(p_l^{*})}(x) L_{n'l'}^{(p_l^{*})}(x)dx = \delta_{nn'} \tag{3.27}$$

(3.15) denklemini kullanarak

$$\delta_{nn'} = \delta_{nn'}$$

ortonormallik sağlanır.

### 3.2. Toplama Teoremleri

HFR denklemlerinde ortaya çıkan tek elektronlu iki merkezli integraller analitik olarak çözülebilir. Çözümler eliptik koordinatlar veya Fourier dönüşüm yöntemi kullanılarak yapılır. Analitik çözümü bulunmayan diğer moleküler integrallerin değişkenlerine ayrılması için önerilen yöntemler genel olarak toplama teoremlerinin kullanılmasına dayanır. Toplama teoremlerinin amacı herhangi bir *a* merkezinde bulunan fonksiyonu başka bir *b* merkezindeki fonksiyonlar cinsinden ifade etmektir. Literatürde iki bölgeli (two-range) ve tek bölgeli (one-range) olarak sınıflandırılan iki tip toplama teoremleri vardır.

İki bölgeli toplama teoremleri Coulomb potansiyelinin Laplace açılımının tipik iki bölge yapısına sahiptir.

$$\frac{1}{r_{21}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^{l}}{r_{>}^{l+1}} S_{lm}^{*}(\theta_2,\varphi_2) S_{lm}(\theta_1,\varphi_1) . \tag{3.28}$$

Burada $r_{<} = \min(r_1, r_2)$ ve $r_{>} = \max(r_1, r_2)$ dir.

Guseinov tarafından geliştirilen “tek bölgeli toplama teoremlerinde” ise tam ortonormal fonksiyonlar kümesi kullanılarak, baz fonksiyonları farklı bir merkeze taşınır. Keyfi bir fonksiyonun tam ortonormal fonksiyonların seri açılımı şeklinde yazılabilmesinden yararlanılır. Farklı merkezlerdeki STOs bir merkeze taşınarak, çok merkezli integrallerdeki, çok merkez problemi çözülmeye çalışılır. Bu yöntem “tek bölgeli toplama teoremi” olarak adlandırılır. Bu teorem yardımıyla uzay iki bölgeye ayrılmadan değişkenler birbirinden ayrılabilir.

Tek bölgeli toplama teoremleri iki parçacığın koordinatlarına bağlı olan operatörleri ve dalga fonksiyonlarını dönüştürmek için kullanılır. Tek bölgeli toplama teoremlerinin kullanımı, çok merkezli integrallerde integralleri basitleştirmek için uygun olduklarından iki bölgeli toplama teoremlerine göre daha etkili olmaktadır. Çok merkezli integrallerin hesabında kullanılan STOs’e ait tek bölgeli toplama teoremleri simetrik ve simetrik olmayan tek bölgeli toplama teoremleri olarak iki türe ayrılır. Bu iki tür açılım katsayılarına göre birbirinden ayırt edilebilirler. Simetrik tek bölgeli toplama teoremlerinin açılım katsayıları STOs; simetrik olmayanınki ise $\alpha^*$ indisini içeren örtme integralleridir.

### 3.3. Kesirli *n* Baş Kuantum Sayılı Slater Tipi Orbitallere (χ-NISTOs) ait Toplama Teoremleri

İki merkezli toplama teoremlerinin türetilebilmesi için $\psi^{(p_\nu^*)}$-SFETOs’in tam ortonormal kümelerinin terimlerinde aşağıdaki açılım formülü kullanılır [23]:

$$\chi_{u^*\upsilon s}(\beta,\vec{r}_b)=\sum_{\mu=1}^{\infty}\sum_{\nu=0}^{\mu-1}\sum_{\sigma=-\nu}^{\nu}\widetilde{\Lambda}_{\mu\nu\sigma,u^*\upsilon s}^{(p_\nu^*)^\nu}\left(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab}\right)\psi_{\mu\nu\sigma}^{(p_\nu^*)}(\zeta,\vec{r}_a)\,. \tag{3.29}$$

Burada $p_\nu^*=2\nu+2-\alpha^*$, $\vec{R}_{ab}=\vec{R}_b-\vec{R}_a$, $0<\beta<\infty$, $0<\zeta<\infty$ olarak tanımlanır. (3.29) ifadesi soldan

$$\overline{\psi}_{\mu'\nu'\sigma'}^{\left(p_{\nu'}^*\right)^*}(\zeta,\vec{r}_a)=\frac{\left(\mu'-(\nu'+1)\right)!}{\Gamma\left(q_{\mu'}^*+1\right)}\frac{1}{(2\zeta r_a)^{2-p_\nu^*}}\psi_{\mu'\nu'\sigma'}^{\left(p_{\nu'}^*\right)}(\zeta,\vec{r}_a) \tag{3.30}$$

çarpılıp integrallenirse,

$$\int \overline{\psi}^{\left(p_{\nu'}^{*}\right)^{*}}_{\mu'\nu'\sigma'}(\zeta,\vec{r}_a)\,\chi_{u^{*}\upsilon s}(\beta,\vec{r}_b)d^3\vec{r} = \sum_{\mu=1}^{\infty}\sum_{\nu=0}^{\mu-1}\sum_{\sigma=-\nu}^{\nu}\widetilde{\Lambda}^{(p_\nu^*)^\nu}_{\mu\nu\sigma,u^{*}\upsilon s}\left(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab}\right) \times \int \overline{\psi}^{\left(p_{\nu'}^{*}\right)^{*}}_{\mu'\nu'\sigma'}(\zeta,\vec{r}_a)\psi^{(p_\nu^*)}_{\mu\nu\sigma}(\zeta,\vec{r}_a)d^3\,\vec{r}$$

elde edilir. $\psi^{(p_\nu^*)}$-SFETOs için (3.23) ortonormallik bağıntısından yararlanılarak seri açılım ifadesi

$$\widetilde{\Lambda}^{(p_\nu^*)^\nu}_{\mu\nu\sigma,u^{*}\upsilon s}\left(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab}\right) = \int \overline{\psi}^{(p_\nu^*)^*}_{\mu\nu\sigma}(\zeta,\vec{r}_a)\,\chi_{u^{*}\upsilon s}(\beta,\vec{r}_b)d^3\vec{r} \tag{3.31}$$

dir.

Tam *n* baş kuantum sayılı Slater tipi orbitallerin (χ-ISTOs) terimlerinde χ-NISTOs için tek merkezli tek bölgeli toplama teoremlerinden yararlanılarak aşağıdaki bağıntı kullanılır [50]:

$$\psi^{(p_\nu^*)}_{\mu\nu\sigma}(\zeta,\vec{r}_a) = \sum_{n=\nu+1}^{\mu}\widetilde{\Omega}^{(p_\nu^*)^\nu}_{\mu N}\chi_{N\nu\sigma}(\zeta,\vec{r}_a)\ \ ;\ N = n-\nu. \tag{3.32}$$

Burada $\widetilde{\Omega}^{(p_\nu^*)^\nu}_{\mu N}$ açılım katsayısı,

$$\widetilde{\Omega}^{(p_\nu^*)^\nu}_{\mu N} = \tilde{a}^{(p_\nu^*)^\nu}_{\mu n}\frac{\Gamma\left(q_\mu^*+1\right)}{\left(\mu-(\nu+1)\right)!}\sqrt{(2N)!} \tag{3.33}$$

dir. $\tilde{a}^{(p_\nu^*)^\nu}_{\mu n}$ açılım katsayısı,

$$\tilde{a}^{(p_\nu^*)^\nu}_{\mu n} = \frac{(-[\mu-(\nu+1)])_{n-(\nu+1)}}{\Gamma(p_\nu^*+1)(p_\nu^*+1)_{n-(\nu+1)}\left(n-(\nu+1)\right)!} \tag{3.34}$$

dir. Denklem (3.31) ifadesinde (3.30) ve (3.32) kullanıldığında,

$$\widetilde{\Lambda}^{(p_\nu^*)^\nu}_{\mu\nu\sigma,u^*\upsilon s}(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab}) = \frac{(\mu-(\nu+1))!}{\Gamma(q_\mu^*+1)} \sum_{n=\nu+1}^{\mu} \widetilde{\Omega}^{(P_\nu^*)^\nu}_{\mu N}\, S^{(p_\nu^*)}_{N\nu\sigma,u^*\upsilon s}\,(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab}) \tag{3.35}$$

elde edilir. Burada $S^{(p_\nu^*)}_{N\nu\sigma,u^*\upsilon s}\,(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab})$ örtme integralleri olup aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$S^{(p_\nu^*)}_{N\nu\sigma,u^*\upsilon s}\,(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab}) = \int \frac{1}{(2\zeta r_a)^{2-p_\nu^*}}\ \chi^*_{N\nu\sigma}(\zeta,\vec{r}_a)\,\chi_{u^*\upsilon s}\,(\beta,\vec{r}_b)d^3\vec{r} \tag{3.36}$$

(3.36) ifadesinde $\chi$-ISTOs;

$$\chi_{N\nu\sigma}(\zeta,\vec{r}_a) = R_N(\zeta,r_a)S_{\nu\sigma}(\theta_a,\varphi_a) = \frac{(2\zeta)^{N+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2N)!}} r_a^{N-1} e^{-\zeta r_a} S_{\nu\sigma}(\theta_a,\varphi_a) \tag{3.37}$$

dir. Denklem (3.37), (3.36)'de yerine yazılıp gerekli düzenlemelerle,

$$S^{(p_\upsilon^*)}_{N\nu\sigma,u^*\upsilon s}\,(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab}) = \frac{\sqrt{\Gamma(2(N-2+p_\nu^*)+1)}}{\sqrt{(2N)!}} \times \int \chi^*_{(N-2+p_\nu^*)\nu\sigma}\,(\zeta,\vec{r}_a)\chi_{u^*\upsilon s}(\beta,\vec{r}_b)d^3\vec{r} \tag{3.38}$$

elde edilir. $N-2+p_\nu^* = n+\nu-\alpha^* = N^*$ olarak tanımlanırsa,

$$S^{(p_\upsilon^*)}_{N\nu\sigma,u^*\upsilon s}\,(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab}) = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} S_{N^*\nu\sigma,u^*\upsilon s}(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab}) \tag{3.39}$$

yapısı bulunur. Burada $S_{N^*\nu\sigma,u^*\upsilon s}(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab})$, örtme integrali olup aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$S_{N^*\nu\sigma,u^*\upsilon s}(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab}) = \sqrt{\Gamma(2N^*+1)} \int \chi^*_{N^*\nu\sigma}\,(\zeta,\vec{r}_a)\chi_{u^*\upsilon s}(\beta,\vec{r}_b)d^3\vec{r}\,. \tag{3.40}$$

(3.35) ifadesinde (3.33) ve (3.39) ifadeleri kullanıldığında açılım katsayısı;

$$\widetilde{\Lambda}^{(p_\nu^*)\nu}_{\mu\nu\sigma,u^*\upsilon s}(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab}) = \sum_{n=\nu+1}^{\mu} \tilde{a}^{(p_\nu^*)\nu}_{\mu n} S_{N^*\nu\sigma,u^*\upsilon s}(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab}) \tag{3.41}$$

olarak bulunur. (3.29) denkleminde (3.32), (3.33) ve (3.41) kullanıldığında bir ve iki merkezli tek bölgeli toplama teoremleri elde edilir.

İki merkezli tek bölgeli toplama teoremleri $\vec{R}_{ab} \neq 0$ için:

$$\chi_{u^*\upsilon s}(\beta,\vec{r}_b) = \sum_{\mu=1}^{\infty}\sum_{\nu=0}^{\mu-1}\sum_{\sigma=-\nu}^{\nu}\sum_{n=\nu+1}^{\mu} \widetilde{\Lambda}^{(P_\nu^*)\nu}_{\mu\nu\sigma,u^*\upsilon s,N}(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab})\,\chi_{N\nu\sigma}\,(\zeta,\vec{r}_a) \tag{3.42}$$

$\widetilde{\Lambda}^{(p_\nu^*)\nu}_{\mu\nu\sigma,u^*\upsilon s,N}(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab})$ açılım katsayısı

$$\widetilde{\Lambda}^{(p_\nu^*)\nu}_{\mu\nu\sigma,u^*\upsilon s,N}(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab}) = \tilde{a}^{(p_\nu^*)\nu}_{\mu n}\frac{\Gamma(q_\mu^*+1)}{(\mu-(\nu+1))!}\sqrt{(2N)!} \times \sum_{n'=\nu+1}^{\mu} \tilde{a}^{(p_\nu^*)\nu}_{\mu n'}\, S_{N'^*\nu\sigma,u^*\upsilon s}(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab}) \tag{3.43}$$

olarak bulunur. $N'^* = n' + \nu - \alpha^*$, $N' = n' - \nu$ dir.

Bir merkezli tek bölgeli toplama teoremleri $\vec{R}_{ab} = 0$ için:

$$\chi_{u^*\upsilon s}(\beta,\vec{r}) = \sum_{\mu=\upsilon+1}^{\infty}\sum_{n=\upsilon+1}^{\mu} \widetilde{\Lambda}^{(p_\upsilon^*)\upsilon}_{\mu\upsilon,u^*\upsilon;N}(\zeta,\beta)\chi_{N\upsilon s}\,(\zeta,\vec{r}) \tag{3.44}$$

dir. $\widetilde{\Lambda}^{(p_\upsilon^*)\upsilon}_{\mu\upsilon,u^*\upsilon;N}(\zeta,\beta)$ açılım katsayısını bulmak için (3.40) deki örtme integrali,

$$S_{N'^*\nu\sigma,u^*\upsilon s}(\zeta,\beta;0) = \sqrt{\Gamma(2N'^*+1)}\int \chi^*_{N'^*\nu\sigma}\,(\zeta,\vec{r}\,)\chi_{u^*\upsilon s}(\beta,\vec{r}\,)d^3\vec{r} \tag{3.45}$$

dir.(3.45) ifadesinde $\chi-$ NISTOs;

$$\chi_{n^*lm}(\zeta,\vec{r}\,)=R_{n^*}(\zeta,r\,)S_{lm}(\theta\,,\varphi\,)=\frac{(2\zeta)^{n^*+\frac{1}{2}}}{\sqrt{\Gamma(2n^*+1)}}r^{n^*-1}e^{-\zeta r}\,S_{lm}(\theta\,,\varphi\,) \tag{3.46}$$

dir.Denklem (3.46), (3.45)'de yerine yazılıp (3.24) göz önünde bulundurulursa,

$$S_{N'^*\nu\sigma,u^*\upsilon s}(\xi,\beta;0)=\delta_{\nu\upsilon}\delta_{\sigma s}\frac{(2\zeta)^{N'^*+\frac{1}{2}}(2\beta)^{u^*+\frac{1}{2}}}{\sqrt{\Gamma(2u^*+1)}}\int_0^\infty r^{N'^*+u^*}\,e^{-(\zeta+\beta)r}dr \tag{3.47}$$

yapısı bulunur. $(\zeta+\beta)r=x\,,\,dr=\frac{dx}{\zeta+\beta}$ değişken dönüşümü ile,

$$S_{N'^*\nu\sigma,u^*\upsilon s}(\xi,\beta;0)=\delta_{\nu\upsilon}\delta_{\sigma s}\frac{(2\zeta)^{N'^*+\frac{1}{2}}(2\beta)^{u^*+\frac{1}{2}}}{\sqrt{\Gamma(2u^*+1)}(\zeta+\beta)^{N'^*+u^*+1}}\int_0^\infty x^{N'^*+u^*+1-1}\,e^{-x}dx \tag{3.48}$$

elde edilir. Gamma fonksiyonu

$$\Gamma(n)=\int_0^\infty e^{-x}\,x^{n-1}dx \qquad\qquad n>0 \tag{3.49}$$

olarak tanımlıdır. Denklem (3.49), (3.48)'de kullanıldığında gerekli düzenlemeler ile tek merkezli örtme integrali elde edilir:

$$S_{N'^*\nu\sigma,u^*\upsilon s}(\xi,\beta;0)=\delta_{\nu\upsilon}\delta_{\sigma s}\frac{\Gamma\left(N'^*+u^*+1\right)}{\sqrt{\Gamma(2u^*+1)}}\left(\frac{2\zeta}{\zeta+\beta}\right)^{N'^*+\frac{1}{2}}\left(\frac{2\beta}{\zeta+\beta}\right)^{u^*+\frac{1}{2}} \tag{3.50}$$

(3.50)'deki örtme integrali (3.43)'te yerine yazıldığında

$$\widetilde{\Lambda}^{(P_\upsilon^*)^\upsilon}_{\mu\nu\sigma,u^*\upsilon s,N}(\zeta,\beta;0)=\delta_{\nu\upsilon}\delta_{\sigma s}\tilde{a}^{(p_\nu^*)\nu}_{\mu n}\frac{\Gamma\left(q_\mu^*+1\right)}{\left(\mu-(\nu+1)\right)!}\left[\frac{(2N)!}{\Gamma(2u^*+1)}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\times \sum_{n'=\nu+1}^{\mu} \tilde{a}_{\mu n'}^{(p_\nu^*)\nu} \Gamma\left(N'^* + u^* + 1\right) \left(\frac{2\zeta}{\zeta+\beta}\right)^{N'^*+\frac{1}{2}} \left(\frac{2\beta}{\zeta+\beta}\right)^{u^*+\frac{1}{2}} \tag{3.51}$$

bulunur ve

$$\tilde{\Lambda}_{\mu\nu\sigma,u^*\upsilon s,N}^{(P_\upsilon^*)\upsilon}(\zeta,\beta;0) = \delta_{\nu\upsilon}\delta_{\sigma s}\tilde{\Lambda}_{\mu\upsilon,u^*\upsilon;N}^{(P_\upsilon^*)\upsilon}(\zeta,\beta) \tag{3.52}$$

koşulu ile açılım katsayısı;

$$\tilde{\Lambda}_{\mu\upsilon,u^*\upsilon;N}^{(P_\upsilon^*)\upsilon}(\zeta,\beta) = \tilde{a}_{\mu n}^{(P_\upsilon^*)\upsilon} \frac{\Gamma\left(q_\mu^*+1\right)}{\left(\mu-(\vartheta+1)\right)!} \left[\frac{(2N)!}{\Gamma(2u^*+1)}\right]^{\frac{1}{2}}$$
$$\times \sum_{n'=\upsilon+1}^{\mu} \tilde{a}_{\mu n'}^{(P_\upsilon^*)\upsilon} \Gamma\left(N'^* + u^* + 1\right) \left(\frac{2\zeta}{\zeta+\beta}\right)^{N'^*+\frac{1}{2}} \left(\frac{2\beta}{\zeta+\beta}\right)^{u^*+\frac{1}{2}} \tag{3.53}$$

olarak bulunur.

### 3.4. Örtme İntegralleri

Atomik ve moleküler yapıların incelenmesinde HFR yaklaşımı uygulandığında çok merkezli moleküler integraller ortaya çıkmaktadır. Bu integrallerin arasında en önemlisi örtme integralleridir. HFR başta olmak üzere birçok teorik yaklaşım içerisinde örtme integralleri oldukça önemlidir. Çünkü örtme integrallerinin kendisi direkt olarak hesaplamalarda ortaya çıktığı gibi, diğer çok-merkezli moleküler integrallerin çözümünde de yardımcı integraller olarak ortaya çıkmaktadır.

Moleküler orbital teoride [1] değerlik elektronları molekülü oluşturan tüm çekirdekleri kuşatır, yani bu elektronların herhangi bir atoma değil de, molekülü oluşturan tüm atomlara ait olduğu kabul edilir. Moleküldeki elektronlar, oluşan molekül orbitallerine yerleşir. Molekül orbitalini tanımlayan dalga fonksiyonu atomik orbitallerinin lineer birleşimi (LCAO) yöntemi ile elde edilir. A ve B atomları için ifade edilen atomik orbitaller $\psi_A$ ve $\psi_B$ dalga fonksiyonu ile tanımlanır. A ve B atomları birbirine yaklaşırken atomların elektron bulutları girişim yaparsa, molekül veya moleküler orbital dalga fonksiyonu $\psi_{AB}$ elde edilir. Molekül orbital dalga fonksiyonu

$\psi_{AB}$, $\psi_A$ ve $\psi_B$ atomik orbitallerinin dalga fonksiyonlarının lineer birleşimiyle ifade edilir:

$$\psi_{AB} = N(C_1\psi_A \pm C_2\psi_B) = \sum_{i=1}^{2} C_i\psi_i \ . \tag{3.54}$$

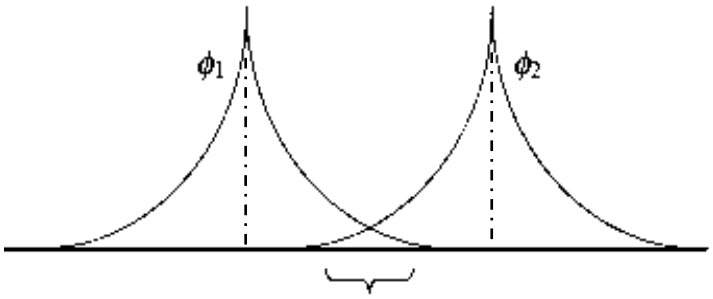
Burada N normalizasyon sabiti, $C_1$ ve $C_2$ sabitleri ise her atomik orbitalin moleküler orbital oluşumuna katkısını gösterir

Denlem (3.54) de $\psi_A$ve $\psi_B$' nin işaretine göre, bu iki atomik orbital arasında iki tür girişim mümkündür. $\psi_A$ve $\psi_B$ dalga fonksiyonu aynı işaretli ise birbirini kuvvetlendirir ve elektron artışı sebebiyle 'bağ molekül orbitali' oluşur. $\psi_A$ve $\psi_B$ dalga fonksiyonu zıt işaretli ise birbirini yok eder ve çekirdekler arası elektron yoğunluğunun sıfır olması sebebiyle 'karşıt bağ molekül orbitali' oluşur [51]. Moleküler orbitalde elektronun bulunma olasılığı

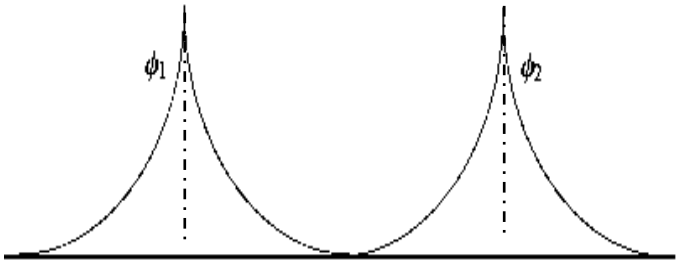
$$\psi_{AB}^2 = C_1^2\psi_A^2 \pm 2C_1C_2\psi_A\psi_B + C_2^2\psi_B^2 \tag{3.55}$$

biçiminde ifade edilir. Bu denklemde birinci ve üçüncü terim sırasıyla yalnızca A atomuna ve yalnızca B atomuna ait elektronun bulunma olasılığıdır. İkinci terim, $2C_1C_2\psi_A\psi_B$ , ise tek başlarına bulunan A ve B atomlarının elektron bulutları ile molekülün elektron bulutu arasındaki temel farkı gösterir. İki atomik orbital arasındaki girişim arttıkça $2C_1C_2\psi_A\psi_B$ teriminin sayısal değeri artar. Bu nedenle, $2C_1C_2\psi_A\psi_B$ terimi, örtme integrali veya girişim integrali adını alır.

Örtme integralinin değeri, atomlar arası uzaklığa bağlı olarak,$-1 \leq S \leq 1$ arasında değişir. Eğer S<0 ise karşıt bağlanma, S=0 ise bağlanmama ve S>0 ise bağlanma meydana gelir.




**Şekil 3.8** $\phi_1\phi_2$ atomik orbitalleri arasında örtme meydana gelir




**Şekil 3.9** $\phi_1\phi_2$ atomik orbitalleri arasında örtme meydana gelmez

Örtme integralinin, hızlı ve güvenilir hesabına yönelik yöntem arayışı günümüzde de devam etmektedir. Bu konuda yapılan güncel çalışmalardan biri de bu çalışmada ele alınmıştır.

Bu tezde $\chi$-ISTOs ve $\chi$-NISTOs bazlarında moleküler koordinat sisteminde, $\alpha^*$ içeren örtme integrallerini ($S^{(\alpha^*)}$) [52] inceledik. Bu integrallerin çözümünde $\psi^{(p_1^*)}$-SFETOs tam ortonormal kümeleri için literatürde önerilen STOs'e ait tek-bölgeli toplama teoremlerini kullandık.

# BÖLÜM-4

# KESİRLİ İNDİSLİ SLATER FONKSİYONLARINI İÇEREN ÖZ-SÜRTÜNME ÖRTME İNTEGRALLERİ

Bu bölümde kesirli n baş kuantum sayılı Slater Tipi Orbitalleri ($\chi$-NISTOs) içeren $\alpha^*$ ($\alpha^* = \alpha, -\infty < \alpha \leq 2$ tam ve $\alpha^* \neq \alpha, -\infty < \alpha < 3$ kesirli) öz-sürtünme kuantum sayısına bağlı örtme integrallerinin analitik hesabı verilmektedir. Hesaplamalarda tam ortonormal $\psi^{(p_i^*)}$-SFETOs baz fonksiyonlarının yardımı ile elde edilen $\chi$-ISTOs ve $\chi$-NISTOs'a ait tek bölgeli toplama teoremlerinden faydalanılmaktadır.

## 4.1 Tanımlamalar

$\chi$-NISTOs üzerinden $\alpha^*$ öz-sürtünme kuantum sayısına bağlı örtme integralleri,

$$S^{(\alpha^*)}_{n^*lm,n'^*l'm'}(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab}) = \int \chi^{\alpha^*}_{n^*lm}(\zeta,\vec{r}_a)\chi_{n'^*l'm'}(\beta,\vec{r}_b)d^3\vec{r} \tag{4.1}$$

olarak tanımlanır [52]. Burada, $\alpha^*$ indisine bağlı olarak ifade edilen

$$\chi^{\alpha^*}_{n^*lm}(\zeta,\vec{r}_a) = \frac{1}{(2\zeta r_a)^{\alpha^*}}\chi_{n^*lm}(\zeta,\vec{r}_a) \tag{4.2}$$

yapısına sahiptir. Analitik ifadesi (2.50) ile verilen $\chi_{n^*lm}(\zeta,\vec{r}_a)$ ve $\chi_{n'^*l'm'}(\beta,\vec{r}_b)$ sırasıyla, *a* ve *b* çekirdeklerinde merkezlenen normalize $\chi$-NISTOs'dir. $\vec{R}_{ab} = \vec{R}_b - \vec{R}_a$; $\vec{R}_{ab}$, *a* ve *b* çekirdekleri arasındaki uzaklık vektörüdür.

### 4.2. İki merkezli Öz-Sürtünme Örtme İntegralleri

İki-merkezli öz-sürtünme örtme integrali aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$S^{(\alpha^*)}_{n^*lm,n'^*l'm'}(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab}) = \int \chi^{\alpha^*}_{n^*lm}(\zeta,\vec{r}_a)\chi_{n'^*l'm'}(\beta,\vec{r}_b)d^3\vec{r}\,. \tag{4.1}$$

Denklem (4.1) de (4.2) ve (3.46) bağıntıları kullanılırsa

$$S^{(\alpha^*)}_{n^*lm,n'^*l'm'}(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab}) = \int \frac{1}{(2\zeta r_a)^{\alpha^*}} \frac{(2\zeta)^{n^*+\frac{1}{2}}}{\sqrt{\Gamma(2n^*+1)}} r_a^{n^*-1}\, e^{-\xi r_a} S^*_{lm}(\theta_a,\varphi_a)$$
$$\times \frac{(2\beta)^{n'^*+\frac{1}{2}}}{\sqrt{\Gamma(2n'^*+1)}} r_b^{n'^*-1}\, e^{-\beta r_b} S_{l'm'}(\theta_b,\varphi_b) d^3\vec{r} \tag{4.3}$$

elde edilir. Gerekli düzenlemeler yapıldığında

$$S^{(\alpha^*)}_{n^*lm,n'^*l'm'}(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab}) = \frac{\sqrt{\Gamma(2(n^*-\alpha^*)+1)}}{\sqrt{\Gamma(2n^*+1)}} \int \frac{(2\zeta)^{(n^*-\alpha^*)+\frac{1}{2}}}{\sqrt{\Gamma(2(n^*-\alpha^*)+1)}} r_a^{(n^*-\alpha^*)-1}$$
$$\times e^{-\zeta r_a} S^*_{lm}(\theta_a,\varphi_a) \frac{(2\beta)^{n'^*+\frac{1}{2}}}{\sqrt{\Gamma(2n'^*+1)}} r_b^{n'^*-1}\, e^{-\beta r_b} S_{l'm'}(\theta_b,\varphi_b) d^3\vec{r} \tag{4.4}$$

elde edilir. $\kappa^* = n^* - \alpha^*$ tanımı kullanıldığında (4.4) ifadesi

$$S^{(\alpha^*)}_{n^*lm,n'^*l'm'}(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab}) = \frac{1}{\sqrt{\Gamma(2n^*+1)}} S_{\kappa^*lm,n'^*l'm'}(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab}) \tag{4.5}$$

biçimini alır. Burada $S_{\kappa^*lm,n'^*l'm'}(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab})$ örtme integralidir ve

$$S_{\kappa^*lm,n'^*l'm'}(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab}) = \sqrt{\Gamma(2\kappa^*+1)} \int \chi^*_{\kappa^*lm}(\zeta,\vec{r}_a)\chi_{n'^*l'm'}(\beta,\vec{r}_b)d^3\vec{r} \tag{4.6}$$

olarak tanımlıdır.

Denklem (4.6)'ün çözümü için $\psi^{(p_l^*)}$-SFETOs yardımıyla elde edilen $\chi$-NISTOs ait bir-merkezli tek bölgeli toplama teoreminden yararlanılır.

Denklem (4.6), (3.53) ve (3.44) ifadeleri göz önüne alınarak

$$S_{\kappa^* lm,n'^* l'm'}(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab}) = \sqrt{\Gamma(2\kappa^* + 1)} \int \chi^*_{\kappa^* lm}(\zeta,\vec{r}_a) \times \left\{ \sum_{\mu=l'+1}^{\infty} \sum_{u=l'+1}^{\mu} \tilde{\Lambda}^{(p_{l'}^*)l'}_{\mu l',n'^* l';N}(\zeta,\beta)\chi_{Nl'm'}(\zeta,\vec{r}_b) \right\} d^3\vec{r} \qquad (4.7)$$

yapısında yazılır. Burada $N = u - l'$ dür. Denklem (4.7) düzenlendiğinde

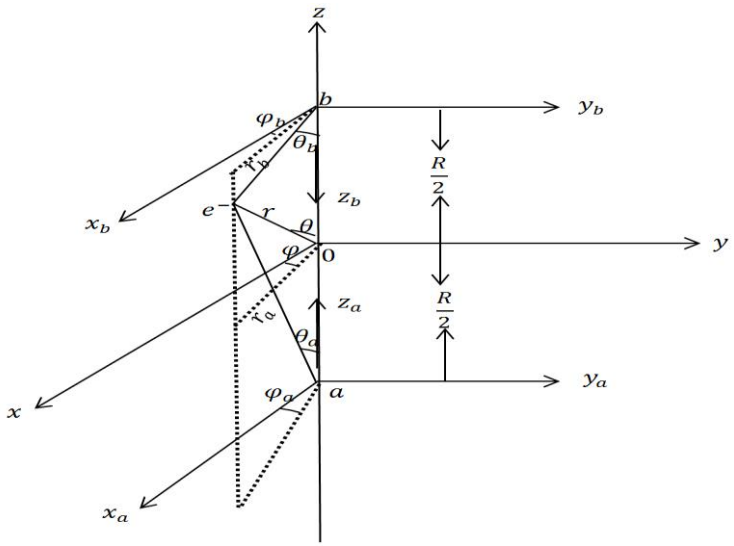
$$S_{\kappa^* lm,n'^* l'm'}(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab}) = \sum_{\mu=l'+1}^{\infty} \sum_{u=l'+1}^{\mu} \tilde{\Lambda}^{(p_{l'}^*)l'}_{\mu l',n'^* l';N}(\zeta,\beta) S_{\kappa^* lm,Nl'm'}(\zeta,\zeta;\vec{R}_{ab}) \qquad (4.8)$$

biçimini alır. Burada $S_{\kappa^* lm,Nl'm'}(\zeta,\zeta;\vec{R}_{ab})$ örtme integrali

$$S_{\kappa^* lm,Nl'm'}(\zeta,\zeta;\vec{R}_{ab}) = \sqrt{\Gamma(2\kappa^* + 1)} \int \chi^*_{\kappa^* lm}(\zeta,\vec{r}_a)\chi_{Nl'm'}(\zeta,\vec{r}_b) d^3\vec{r} \qquad (4.9)$$

olarak tanımlıdır.

Şimdi bu iki-merkezli örtme integralinin çözülebilmesi için eliptik koordinatlardan faydalanmak gerekir. Çünkü matematikte iki merkeze sahip tek koordinat sistemi eliptik koordinat sistemidir. Bu koordinat sistemi çok merkezli moleküler integrallerin çözümünde de kullanılır. Üç ve dört merkezli koordinat sistemleri olmadığı için üç ve dört merkezli integral hesabı yapılırken iki merkezli eliptik koordinatlara indirgeme yapılır.




**Şekil 4.10.** Eliptik koordinat sistemi

Eliptik koordinatları tanımlamak için Şekil 4.10'da gösterildiği gibi z-eksenleri birbirine göre ters yönelmiş iki kartezyen koordinat sistemi göz önüne alınır. Burada $x_a$, $y_a$, $z_a$ kartezyen koordinat sisteminin merkezinde *a* atomunun çekirdeği, $x_b$, $y_b$, $z_b$ kartezyen koordinat sisteminin merkezinde ise *b* atomunun çekirdeği bulunmaktadır. Elektronun *a* çekirdeğine olan uzaklığı $r_a$, *b* çekirdeğine olan uzaklığı ise $r_b$ dır. *a* ve *b* çekirdeği arasındaki uzaklık ise $R_{ab} = R$ dir. $x, y, z$ kartezyen koordinat sistemi, $x_a$, $y_a$, $z_a$ ile $x_b$, $y_b$, $z_b$ koordinat sistemlerinin ortasında merkezlenmiş genel koordinat sistemidir. $x_a$, $y_a$, $z_a$ ve $x_b$, $y_b$, $z_b$ koordinat sistemlerinin eksenleri moleküler koordinat eksenine paraleldir. Böyle sistemlere lineer olmayan koordinat sistemleri denir.

Matematiksel açıdan *a* merkezindeki koordinat sistemi sağ, *b* merkezindeki koordinat sistemi sol sistem olarak adlanır. $z_a$ ve $z_b$ birbirine doğru ($\overset{z_a}{\rightarrow}\ \overset{z_b}{\leftarrow}$) yönelmiştir. Lokal koordinat sistemlerindeki bu yönelim liteartürde nonlined-up olarak adlandırılmaktadır. Fizik açısından ise *a* ve *b* çekirdeklerinin z eksenlerinin ($z_a$ ve $z_b$) birbirinin ardınca ($\overset{z_a}{\rightarrow}\ \overset{z_b}{\rightarrow}$) olması gerekir. Lokal koordinat sistemlerinin bu biçimdeki yönelimi de liteartürde lined-up olarak adlandırılmaktadır.

Eliptik koordinat sistemine ait koordinatlar $\mu, \nu, \varphi$ dir. Bunların değer aralıkları $1 \leq \mu \leq \infty$ $-1 \leq \nu \leq 1$ ve $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ dır. Şekil 4.10 da elektronun eliptik koordinatları

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R_{ab}}, \quad \nu = \frac{r_a - r_b}{R_{ab}}, \quad \varphi = \varphi_a = \varphi_b \tag{4.10}$$

formülleri yardımıyla bulunur.

Eliptik koordinatlar ile kartezyen ve küresel koordinatlar arasında ilişki vardır. Lokal koordinat sistemine göre küresel koordinatlar:

$$x_a = r_a \sin\theta_a \cos\varphi_a\,, \quad y_a = r_a \sin\theta_a \sin\varphi_a\,, \quad z_a = r_a \cos\theta_a$$
$$x_b = r_b \sin\theta_b \cos\varphi_b\,, \quad y_b = r_b \sin\theta_b \sin\varphi_b\,, \quad z_b = r_b \cos\theta_b \qquad (4.11)$$

yapısındadır. Küresel koordinatlardan eliptik koordinatlara geçiş şöyledir:

$$\cos\theta_a = \frac{1+\mu\nu}{\mu+\nu}, \quad \sin\theta_a = \frac{\sqrt{(\mu^2-1)(1-\nu^2)}}{\mu+\nu},$$
$$\cos\theta_b = \frac{1-\mu\nu}{\mu-\nu}, \quad \sin\theta_b = \frac{\sqrt{(\mu^2-1)(1-\nu^2)}}{\mu-\nu}\ . \qquad (4.12)$$

Kartezyen koordinatlardan eliptik koordinatlara geçiş ise aşağıdaki gibidir:

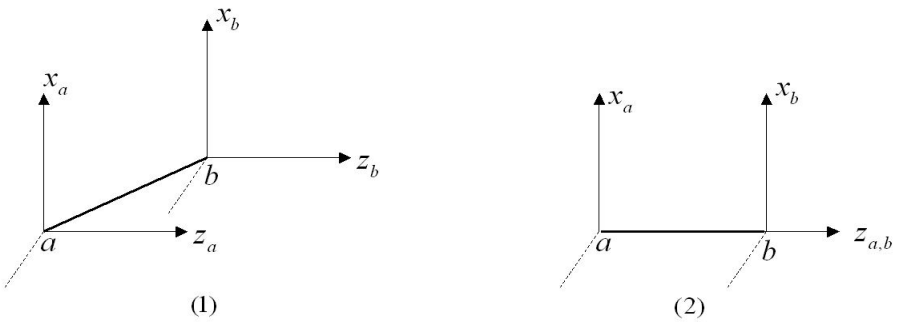
$$x_a = x_b = x = \frac{R_{ab}}{2}\sqrt{(\mu^2-1)(1-\upsilon^2)}\cos\varphi$$
$$y_a = y_b = y = \frac{R_{ab}}{2}\sqrt{(\mu^2-1)(1-\upsilon^2)}\sin\varphi$$
$$z_a = \frac{R_{ab}}{2}(1+\mu\upsilon), \qquad z_b = \frac{R_{ab}}{2}(1-\mu\upsilon), \qquad z = \frac{R_{ab}}{2}\mu\upsilon$$
$$r_{a=}\frac{R_{ab}}{2}(\mu+\nu), \qquad r_b = \frac{R_{ab}}{2}(\mu-\nu), \quad \mu = \frac{r_{a+}r_b}{R_{ab}}, \qquad \nu = \frac{r_{a-}r_b}{R_{ab}}\ . \qquad (4.13)$$

Hacim elemanın ifadesi sırasıyla, kartezyen, küresel ve eliptik koordinatlarda

$$dV = dxdydz = r^2 dr\sin\theta d\theta d\varphi = \frac{R^3}{8}(\mu^2-\upsilon^2)d\mu d\upsilon d\varphi. \qquad (4.14)$$

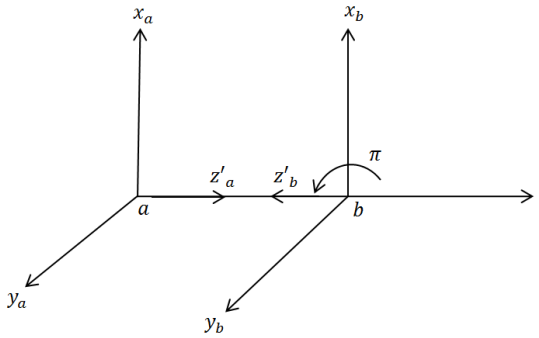
dır.

Dönme işlemi vasıtasıyla $z_a$ ve $z_b$' nin aynı doğrultu üzerinde (lined up, $\overset{z_a}{\rightarrow}\overset{z_b}{\rightarrow}$) olması sağlanır. Bu işlem açısal dönüşüm fonksiyonu kullanılarak yapılır [53].




**Şekil 4.11.** İki-merkezli durum için: (1) moleküler koordinat sistemi (2) paralel koordinat sistemi.

Dönme işlemiyle paralel koordinat sistemine geçiş yapıldıktan sonra eliptik koordinatlar kullanılır. Eliptik koordinatlarda *a* ve *b* merkezlerinin z eksenleri birbirlerine zıt yönelmiş durumda idi. Bu nedenle, *b* merkezinin z ekseni xy düzleminde yansıtılarak ters çevrilir. Yani, şekil 4.12 de görüldüğü gibi $z'_a$ nin π kadar dönmesiyle $z'_a$ ve $z'_b$ nün aynı doğrultuda fakat zıt yönde (nonlined-up, $\overset{z_a}{\rightarrow}\overset{z_b}{\leftarrow}$) olması sağlanır. Yapılan bu işlem sonucu *b* merkezindeki fonksiyon $(-1)^{l-\lambda}$ çarpanı kazanır.




**Şekil 4.12** İki merkezli durum için moleküler koordinat sistemi

Lineer olmayan koordinat sistemindeki (4.9) ile verilen $S_{\kappa^* lm,Nl'm'}(\zeta,\zeta;\vec{R}_{ab})$ örtme integralleri açısal dönüşüm fonksiyonu kullanılarak

$$S_{N^* lm,Nl'm'}(\zeta,\zeta;\vec{R}_{ab}) = \sum_{\lambda=0}^{\min(l,l')} T^{\lambda^*}_{lm,l'm'}(\theta_{ab},\phi_{ab})\, S_{N^* l\lambda,Nl'\lambda}(\zeta,\zeta;\vec{R}_{ab}) \qquad (4.15)$$

biçiminde yazılabilir. Burada $S_{N^*l\lambda,Nl'\lambda}(\zeta,\zeta;\vec{R}_{ab})$ paralel koordinat sistemindeki iki merkezli örtme integrali, $T^{\lambda^*}_{lm,l'm'}(\theta_{ab},\phi_{ab})$ ise Guseinov'un önerdiği açısal dönüşüm fonksiyonudur [53, 54].

Açısal dönüşüm fonksiyonları için kompleks $Y_{l|m|}(\theta,\varphi)$ ve reel $S_{lm}(\theta,\varphi)$ küresel harmonikler arasındaki aşağıdaki ilişkiye ihtiyaç vardır:

$$S_{lm}(\theta,\varphi)=\frac{(-i)^{\delta_{m,-|m|}}}{[2(1+\delta_{m0})]^{1/2}}\left(Y_{l|m|}(\theta,\varphi)+\varepsilon_m Y_{l-|m|}(\theta,\varphi)\right) \tag{4.16}$$

$$Y_{lm}(\theta,\varphi)=\frac{1}{(2-\delta_{m0})^{1/2}}\left(S_{l|m|}(\theta,\varphi)+i\eta_m S_{l-|m|}(\theta,\varphi)\right). \tag{4.17}$$

Burada

$$Y_{l|m|}(\theta,\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}P_{l|m|}(\cos\theta)e^{im\varphi}\,, \tag{4.18}$$

$$\varepsilon_m=\begin{cases}+1 & m\geq 0 \ \text{için}\\ -1 & m<0 \ \text{için}\end{cases}\,, \tag{4.19}$$

$$\eta_m=\begin{cases}\dfrac{m}{|m|} & m\neq 0 \ \text{için}\\ 0 & m=0 \ \text{için}\end{cases} \tag{4.20}$$

olarak tanımlanır.

$T^{\lambda}_{lm,l'm'}$ dönme katsayıları

$$T^{\lambda}_{lm,l'm'}(\theta_{ab},\phi_{ab})=\sum_{L=|l-l'|}^{l+l'}T^{\lambda L}_{lm,l'm'}Y_{LM}(\theta_{ab},\phi_{ab}) \tag{4.21}$$

ile tanımlanır. Burada $M=-m+m'$ ve

$$T^{\lambda L}_{lm,l'm'} = \begin{cases} D^{\lambda L}_{lm,l'm'} & \text{kompleks küresel harmonikler için} \\ \mathfrak{D}^{\lambda L}_{lm,l'm'} & \text{reel küresel harmonikler için} \end{cases} \tag{4.22}$$

dir. Denklem (4.22) de bulunan $D^{\lambda L}_{lm,l'm'}$

$$D^{\lambda L}_{lm,l'm'} = \frac{2}{1+\delta_{\lambda 0}} C^{ll'L}_{-mm'M} C^{ll'L}_{-\lambda\lambda 0} \left(\frac{4\pi}{2L+1}\right)^{1/2} \tag{4.23}$$

ve $\mathfrak{D}^{\lambda L}_{lm,l'm'}$

$$\mathfrak{D}^{\lambda L}_{lm,l'm'} = \frac{(i)^{\delta_{m,-|m|}}(-i)^{\delta_{m',-|m'|}}}{2[(1+\delta_{m0})(1+\delta_{m'0})]^{1/2}} \Big( D^{\lambda L}_{l|m|,l'|m'|} + \varepsilon_m D^{\lambda L}_{l-|m|,l'|m'|} + \varepsilon_{m'} D^{\lambda L}_{l|m|,l'-|m'|} + \varepsilon_m \varepsilon_{m'} D^{\lambda L}_{l-|m|,l'-|m'|} \Big) \tag{4.24}$$

ile ifade edilir.

Eşitlik (4.23)'de belirtilen $C^{ll'L}_{mm'M}$, Clebsch-Gordan katsayılarıdır [55] ve aşağıdaki gibidir:

$$C^{ll'L}_{mm'M} = \delta_{M,m+m'} (-1)^{\frac{(m+|m|+m'+|m'|+M+|M|)}{2}} \times \left[ \frac{(2L+1)^2 F_{l+l'-L}(l+l'+L+1) F_{L+M}(2L)}{(2l+1)(2l'+1) F_{l-l'+L}(l+l'+L+1) F_{l'-l+L}(l+l'+L+1) F_{l+m}(2l) F_{l'+m'}(2l')} \right]^{1/2} \times \sum_t (-1)^t F_t(l+l'-L) F_{l-m-t}(L-M) F_{l'+m'-t}(L+M) \ . \tag{4.25}$$

Burada t,

$$mak\big(0, l-m-(L-M), l'+m'-(L+M)\big) \le t \le \min(l-m, l'+m', l+l'-L)$$

aralığında değişir. Ayrıca, Clebsch-Gordan katsayıları aşağıdaki simetri özelliklerine de sahiptir:

$$C^{ll'L}_{m,m',M} = (-1)^{l+l'-L} C^{ll'L}_{-m,m',M} \ , \quad C^{ll'L}_{m,m',M} = (-1)^{l+l'-L} C^{l'l\,L}_{m',m\,,M} \ . \tag{4.26}$$

Eşitlik (4.25)'deki binomial katsayıları ise

$$F_k(n) = \begin{cases} \dfrac{n!}{k!\,(n-k!)} & 0 \le k \le n \text{ için} \\ 0 & k < 0 \; ve \; k > n \; için \end{cases} \tag{4.27}$$

olarak ifade edilir.

Denklem (4.15)'deki paralel koordinat sistemindeki iki merkezli örtme integrali

$$S_{\kappa^* l\lambda, Nl'\lambda}\left(\zeta, \zeta; \vec{R}_{ab}\right) = \sqrt{\Gamma(2\kappa^* + 1)} \int \chi^*_{\kappa^* l\lambda}(\zeta, \vec{r}_a)\chi_{Nl'\lambda}(\zeta, \vec{r}_b)d^3\vec{r} \tag{4.28}$$

olarak ifade edilir. Burada (3.37) ve (3.46) yerlerine yazıldığında

$$S_{\kappa^* l\lambda, Nl'\lambda}\left(\zeta, \zeta; \vec{R}_{ab}\right) = \sqrt{\Gamma(2\kappa^* + 1)} \int \frac{(2\zeta)^{\kappa^* + \frac{1}{2}}}{\sqrt{\Gamma(2\kappa^* + 1)}} r_a^{\kappa^* - 1} e^{-\zeta r_a} S^*_{l\lambda}(\theta_a, \varphi_a)$$
$$\times \frac{(2\zeta)^{N+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2N)!}} r_b^{N-1} e^{-\zeta r_b} S_{l'\lambda}(\theta_b, \varphi_b) d^3\vec{r} \tag{4.29}$$

elde edilir.

Çözüm için küresel koordinat sisteminden eliptik koordinatlara geçiş yapılarak tek elektronlu iki merkezli örtme integrali analitik olarak çözülür. Geçiş için (3.2), (3.3), (3.4), (4.12), (4.13) denklemleri ve

$$|m_a| = \left|m'_b\right| = \lambda\,, \quad p = \frac{R}{2}(\zeta + \zeta')\,, \quad t = \frac{\zeta - \zeta'}{\zeta + \zeta'}\,, \tag{4.30}$$

$$2\zeta = (1 + t)(\zeta + \zeta') = (1 + t)\,\frac{2p}{R} \;\; , 2\zeta' = (1 - t)(\zeta + \zeta') = (1 - t)\,\frac{2p}{R} \tag{4.31}$$

ifadeleri göz önüne alınır. Bu durumda (4.29) den

$$S_{\kappa^* l\lambda,Nl'\lambda}(\zeta,\zeta;\vec{R}_{ab}) = \int_1^{\infty}\int_{-1}^{1}\int_0^{2\pi}\left[(1+t)\frac{2p}{R}\right]^{\kappa^*+\frac{1}{2}}\left[\frac{R}{2}(\mu+\nu)\right]^{\kappa^*-1} e^{-\zeta\frac{R}{2}(\mu+\nu)}$$

$$\times\frac{\left[(1+t)\frac{2p}{R}\right]^{N+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2N)!}}\left[\frac{R}{2}(\mu-\nu)\right]^{N-1} e^{-\zeta\frac{R}{2}(\mu-\nu)}\frac{1}{\pi+(1+\delta_{\lambda 0})}\mathcal{P}_{l\lambda}\left(\frac{1+\mu\nu}{\mu+\nu}\right)$$

$$\times\mathcal{P}_{l'\lambda}\left(\frac{1-\mu\nu}{\mu-\nu}\right)\cos^2\lambda\varphi\left(\frac{R}{2}\right)^3(\mu^2-\nu^2)d\mu d\nu d\varphi \qquad (4.32)$$

yapısı elde edilir. Burada

$$\int_0^{2\pi}\cos^2\lambda\varphi d\varphi = \int_0^{2\pi}\left(\frac{1+\cos 2\lambda\varphi}{2}\right)d\varphi = \begin{cases}\pi & \lambda\neq 0 \text{ için}\\ 2\pi & \lambda = 0 \text{ için}\end{cases} \qquad (4.33)$$

olduğu göz önüne alınıp, buna göre (4.22)'de gerekli düzenlemeler yapıldığında

$$S_{\kappa^* l\lambda,Nl'\lambda}(\zeta,\zeta;\vec{R}_{ab}) = \frac{p^{\kappa^*+N+1}}{\sqrt{(2N)!}}\int_1^{\infty}\int_{-1}^{1}\mathcal{P}_{l\lambda}\left(\frac{1+\mu\nu}{\mu+\nu}\right)\mathcal{P}_{l'\lambda}\left(\frac{1-\mu\nu}{\mu-\nu}\right)$$

$$\times(\mu+\upsilon)^{\kappa^*}(\mu\nu)^N e^{-p\mu}d\mu d\nu \qquad (4.34)$$

yapısına sahip olur.

Fonksiyonların küresel bölümünde kalan asosiye Legendre polinomlarının çarpımı eliptik koordinatlarda aşağıdaki gibi ifade edilmektedir [9]:

$$\mathcal{P}_{l\lambda}\left(\frac{1+\mu\nu}{\mu+\nu}\right)\mathcal{P}_{l'\lambda}\left(\frac{1-\mu\nu}{\mu-\nu}\right) = \sum_{\gamma=-\lambda}^{l}{}'\sum_{\beta=\lambda}^{l'}{}'\sum_{q=0}^{\gamma+\beta} g_{\gamma\beta}^{q}(l\lambda,l'\lambda)\frac{(\mu\nu)^q}{(\mu+\nu)^\gamma(\mu-\nu)^\beta}\,. \qquad (4.35)$$

Burada (') işareti toplamın ikişer ikişer arttığını göstermektedir. $g_{\gamma\beta}^{q}(l\lambda,l'\lambda)$ eliptik koordinatlarda normalleştirilmiş Legendre polinomunun çarpımını ifade eden açılım katsayısıdır. $g_{\gamma\beta}^{q}$ katsayılarının binomial katsayılarla ifadesi [56]:

$$g^{q}_{\gamma\beta}(l\lambda, l'\lambda) = F_q(\gamma+\lambda, \beta-\lambda)\sum_{i=0}^{\lambda}(-1)^i F_i(\lambda)\, D^{l\lambda}_{\gamma+2\lambda-2i} D^{l'\lambda}_{\beta} \tag{4.36}$$

dir. İçerdiği D ve genelleştirilmiş binom katsayıları ise

$$D^{l\lambda}_{\beta} = \frac{(-1)^{\frac{l-\beta}{2}}}{2^l}\left(\frac{(2l+1)F_l(l+\lambda)}{2F_\lambda(l)}\right)^{1/2} F_{\frac{l-\beta}{2}}(l) F_{\beta-\lambda}(l+\lambda) \tag{4.37}$$

$$F_m(N, N') = \sum_k (-1)^k F_{m-k}(N) F_k(N') \tag{4.38}$$

yapısındadır. Burada $\frac{1}{2}[(m-N)+|m-N|] \le k \le \min(m, n')$ dır ve $F_m(N)$ (4.27) ile tanımlıdır. (4.34) denkleminde (4.35) denklemi yazıldığında,

$$S_{\kappa^* l\lambda, N l'\lambda}\left(\zeta, \zeta; \vec{R}_{ab}\right) = \frac{p^{\kappa^*+N+1}}{\sqrt{(2N)!}} \sum_{\gamma=-\lambda}^{l}{}' \sum_{\beta=\lambda}^{l'}{}' \sum_{q=0}^{\gamma+\beta} g^{q}_{\gamma\beta}(l\lambda, l'\lambda)\, Q^{q}_{\kappa^*-\gamma, N-\beta}(p, 0) \tag{4.39}$$

elde edilir. $\kappa^* = n^* - \alpha^*$ olduğu hatırlanırsa $Q^{q}_{\kappa^*-\gamma, N-\beta}(p, 0)$ yardımcı fonksiyonu,

$$Q^{q}_{M^*, M'}(p, 0) = \int_1^{\infty} \int_{-1}^{1} (\mu\nu)^q (\mu+\nu)^{M^*} (\mu-\nu)^{M'} e^{-p\mu} d\mu d\nu \tag{4.40}$$

yapısındadır. Burada $M^* = \kappa^* - \gamma = n^* - \alpha^* - \gamma$ ve $M' = N - \beta = u - l' - \beta$ olarak tanımlıdır. $M^* = M + \eta^* \ge -1,\ 0 < \eta^* < 1$ aralığındadır. M, M*'nin tam kısmını; $\eta^*$ ifadesi ise M*'nin kesir kısmını ifade eder. Açık bir şekilde

$$Q^{q}_{M^*, M'}(p, 0) = \int_1^{\infty} \int_{-1}^{1} (\mu\nu)^q (\mu+\nu)^{M+\eta^*} (\mu-\nu)^{M'} e^{-p\mu} d\mu d\nu \tag{4.41}$$

olarak yazılır. Çözüm için [23] deki aşağıdaki ifadelerden yararlanılarak:

$$(\mu+\nu)^{n}(\mu-\nu)^{n'}=\sum_{m=0}^{n+n'}F_{m}\,(N,N')\mu^{n+n'-m}\nu^{m}\,, \tag{4.42}$$

$$(\mu\pm\nu)^{\eta^*}=\sum_{m=0}^{\infty}(\pm1)^{m}F_{m}(\eta^*)\mu^{\eta^*-m}\nu^{m}\ , \tag{4.43}$$

$$F_{0}(\eta^*)=1 \text{ ve } F_{m}(\eta^*)=\frac{\eta^*(\eta^*-1)\cdots\cdots[\eta^*-(m-1)]}{m!}\ , \tag{4.44}$$

$$Q^{q}_{M^*M'}(p,0)=\sum_{m=0}^{M+M'}\sum_{k=0}^{\infty}F^{\eta^*}_{mk}(M,M')\int_{1}^{\infty}\mu^{\sigma^*-1}\,e^{-p\mu}d\mu\int_{-1}^{1}\nu^{s}\,d\nu \tag{4.45}$$

elde edilir. Burada $\sigma^*=q+M+M'-m+\eta^*-k+1$ ve $s=q+m+k$ dır. Denklem (4.45) deki integral yapıları A ve B yardımcı fonksiyonları yardımıyla hesaplanır. Bu yardımcı fonksiyonlar aşağıdaki gibi tanımlıdır:

$$A^{q\eta^*}_{mk}(M,p)=\int_{1}^{\infty}\mu^{\sigma^*-1}\,e^{-p\mu}d\mu=\frac{\Gamma(\sigma^*)-\gamma(\sigma^*,p)}{p^{\sigma^*}}\ , \tag{4.46}$$

burada $\gamma(\sigma^*,p)$ incomplete Gamma fonksiyonudur,

$$B_{s}(pt)=\int_{-1}^{1}\nu^{s}\,e^{-pt\nu}d\nu=B^{q}_{mk}(p,t)=\begin{cases}\dfrac{(-1)^{s}+1}{s+1} & pt=0\\ (-1)^{s+1}A_{n}(-pt)-A_{s}(pt) & pt\neq0\end{cases} \tag{4.47}$$

$$B_{s}(0)=\int_{-1}^{1}\nu^{s}\,d\nu=B^{q}_{mk}(0)=\frac{(-1)^{s}+1}{s+1}\ . \tag{4.48}$$

Bu durumda Q yardımcı fonksiyonu [57]

$$Q^{q}_{M^*,M'}(p,0) = \sum_{m=0}^{M+M'} \sum_{k=0}^{\infty} F^{\eta^*}_{mk}(M,M') A^{q\eta^*}_{mk}(M,p) B^{q}_{mk}(0) \tag{4.49}$$

yapısında elde edilir.

Tüm bu ifadeler göz önüne alındığında hesaplanmak istenen öz-sürtünme örtme integrali aşağıdaki yapıya sahip olur:

$$S^{(\alpha^*)}_{n^*lm,n'^*l'm'}(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab}) = \frac{1}{\sqrt{\Gamma(2n^*+1)}} \Bigg\{ \delta_{ll'}\delta_{mm'} \tilde{a}^{(p^*_{l'})l'}_{\mu n} \frac{\Gamma(q^*_\mu+1)}{[\mu-(l'+1)]!} \left[\frac{1}{\Gamma(2n'^*+1)}\right]^{\frac{1}{2}}$$
$$\times \left(\frac{2\beta}{\zeta+\beta}\right)^{n'^*+\frac{1}{2}} \left\{ \left[ \sum_{n'=l'+1}^{\mu} \tilde{a}^{(p^*_{l'})l'}_{\mu n'} \Gamma(\kappa^*+n'^*+1) \left(\frac{2\zeta}{\zeta+\beta}\right)^{\kappa^*+\frac{1}{2}} \right] \right\}$$
$$\times p^{\kappa^*+N+1} \sum_{\gamma=-\lambda}^{l} \sum_{\beta=\lambda}^{l'} \sum_{q=0}^{\gamma+\beta} g^{q}_{\gamma\beta}(l\lambda,l'\lambda)\, Q^{q}_{\kappa^*-\gamma,N-\beta}(p,0)\ . \tag{4.50}$$

### 4.3. Bir Merkezli Öz-Sürtünme Örtme İntegralleri

Denklem (4.1) de *a* ve *b* çekirdekleri arasındaki mesafe $\vec{R}_{ab}$'yi sıfır aldığımızda iki atomik orbital aynı çekirdekte merkezleşir. Bu durumda, $\chi$-NISTOs'in kullanıldığı $\alpha^*$ indisine bağlı bir-merkezli örtme integrali elde edilir:

$$S^{(\alpha^*)}_{n^*lm,n'^*l'm'}(\zeta,\zeta;0) = \int \chi^{\alpha^*}_{n^*lm}(\zeta,\vec{r}) \chi_{n'^*l'm'}(\zeta,\vec{r}) d^3\vec{r}\ . \tag{4.51}$$

Denklem (4.2) ve (3.46) dikkate alındığında

$$S^{(\alpha^*)}_{n^*lm,n'^*l'm'}(\zeta,\zeta;0) = \frac{1}{\sqrt{\Gamma(2n^*+1)}} S_{\kappa^*lm,n'^*l'm'}(\zeta,\zeta;0) \tag{4.52}$$

ifadesi elde edilir. Burada $\kappa^* = n^* - \alpha^*$

$$S_{\kappa^*lm,n'^*l'm'}(\zeta,\zeta;0) = S_{\kappa^*lm,n'^*l'm'}(\zeta,\zeta)$$

$$= \sqrt{\Gamma(2\kappa^* + 1)} \int \chi^*_{\kappa^* lm}(\xi, \vec{r}\,)\chi_{n'^* l' m'}(\xi, \vec{r}\,)d^3\vec{r}\ . \qquad (4.53)$$

dır. Denklem (3.46) yerine yazıldığında

$$S_{\kappa^* lm, n'^* l' m'}(\zeta, \zeta) = \sqrt{\Gamma(2\kappa^* + 1)} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R^*_{\kappa^*}(\zeta, \vec{r}\,) S^*_{lm}(\theta, \varphi)\, R_{n'^*}(\zeta, \vec{r}\,) S_{l'm'}(\theta, \varphi)$$
$$\times r^2 \sin\theta dr d\phi d\theta$$

bulunur. Küresel fonksiyonların ortonormallik bağıntısı olan (3.26) göz önüne alınarak

$$S_{\kappa^* lm, n'^* l' m'}(\zeta, \zeta) = \delta_{ll'}\delta_{mm'} \frac{(2\zeta)^{\kappa^* + n'^* + 1}}{\sqrt{\Gamma(2n'^* + 1)}} \int_0^\infty r^{\kappa^* + n'^*} e^{-2\xi r} dr \qquad (4.54)$$

bulunur. $2\zeta r = x$, $dr = \frac{dx}{2\xi}$ değişken dönüşümü yapılarak Gamma fonksiyonunun (3.49) tanımının yardımıyla

$$S_{\kappa^* lm, n'^* l' m'}(\zeta, \zeta) = \delta_{ll'}\delta_{mm'} \frac{\Gamma(\kappa^* + n'^* + 1)}{\sqrt{\Gamma(2n'^* + 1)}} \qquad (4.55)$$

elde edilir. Denklem (4.51) yeniden düzenlenirse

$$S^{(\alpha^*)}_{n^* lm, n'^* l' m'}(\zeta, \zeta; 0) = \delta_{ll'}\delta_{mm'} \frac{\Gamma(\kappa^* + n'^* + 1)}{\sqrt{\Gamma(2n^* + 1)\Gamma(2n'^* + 1)}} \qquad (4.56)$$

elde edilir. Bu integral iki atomik orbitalin de aynı çekirdekte merkezleştiğini gösterir ve bir merkezli örtme integrali adını alır.

# BÖLÜM 5

# SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Kuantum mekaniğinde, Hidrojene benzer atomlar için standart olmayan baz fonksiyonları relativistik ve relativistik olmayan elektronik yapı hesaplamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektronik yapı hesaplamalarında, özellikle seri açılımlarının kullanıldığı durumlarda, yakınsaklıkla ilgili sorunlar ortaya çıkmaktadır. Bu sorunların Guseinov'un önerdiği tam ortonormal standart $\psi^{(p_i^*)}$-SFETOs baz fonksiyonları [23] kullanılarak giderilebileceği düşünülmektedir.

Bu çalışmada kullanılan $\chi-$NISTOs atom ve molekül hesaplamaları için $\chi-$ISTOs'dan daha esnek baz fonksiyonudurlar. Dalga fonksiyonunun kalitesini arttırırlar. $\chi-$ISTOs'a göre daha iyi enerji değeri verdikleri literatürde [39, 58] yer almaktadır.

Tezde, kesirli *n* baş kuantum sayılı-Slater tipi orbitalleri içeren $S^{(\alpha^*)}$ öz-sürtünme örtme integralleri (4.1) bu çalışmada belirlenen formüller yardımıyla hesaplandı. Hesaplamalarda Guseinov tarafından önerilen standart konvensiyonda tanımlanan tam ortonormal $\psi^{(p_i^*)}-$SFETOs kümeleri yardımıyla elde edilen $\chi$-NISTOs'a ait bir merkezli tek bölgeli toplama teoremleri [23] kullanıldı. Nonlined-up koordinat sistemindeki $\chi-$NISTOs içeren iki merkezli $S^{(\alpha^*)}_{n^*lm,n'^*l'm'}(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab})$ öz-sürtünme örtme integralleri (4.1), $T^{\lambda}_{lm,l'm'}(\theta,\phi)$ açısal dönüşüm fonksiyonu (4.21) ve lined-up koordinat sistemindeki $\chi-$NISTOs içeren iki merkezli $S_{\kappa^*l\lambda,Nl'\lambda}(\zeta,\zeta;\vec{R}_{ab})$ örtme integralleri (4.28) kullanılarak hesaplandı.

$S^{(\alpha^*)}_{n^*lm,n'^*l'm'}(\zeta,\beta;\vec{R}_{ab})$ öz-sürtünme örtme integrallerine (4.50) dayalı bilgisayar hesaplama algoritmaları Matematica 8.0 kullanılarak oluşturuldu. Çalışmada ortaya

çıkan formüllerin kullanılabilirliği $\alpha^*$'ın, orbital kuantum sayılarının ve perdeleme sabitlerinin keyfi değerleri için denendi.

Moleküler ve lined-up koordinat sistemindeki iki merkezli $S_{\kappa^* lm,Nl'm'}(\zeta,\zeta;\vec{R}_{ab})$ örtme integralleri (4.50) için hazırladığımız algoritmaların bilgisayar sonuçları, $\alpha^*$'ın tam ve kesirli değerleri için Tablo 5.1 de Kaynak[52] ile karşılaştırılarak verildi. Kaynak [52]'nin sonuçları öz-sürtünme örtme integrallerinin yardımcı fonksiyonlar kullanılarak analitik hesabına karşılık gelen sonuçlardır. Tablo 5.2 de de $\alpha^*$'ın $\alpha^*$=0,1,2,-1 değerleri Kaynak[59, 60] ile karşılaştırmalı olarak verildi. Elde edilen sonuçların kaynak sonuçları ile en az yedi basamak uyumlu olduğu görüldü.

N toplam limitinin bir fonksiyonu olarak nonlined-up koordinat sistemindeki $\chi-$NISTOs içeren iki merkezli $S^{(1,3)}_{2.71-1,2.11-1}(8.5,1.7;\vec{R}_{ab})$ öz-sürtünme örtme integralleri için seri açılım bağıntısının yakınsaması Tablo 5.4 de verildi. Hesaplama etkinliği N toplam indisi için tatmin edicidir. N değeri arttırılarak etkinlik arttırılabilir.

Burada kullanılan yöntemin ve öz-sürtünme örtme integrallerinin, atom, molekül ve katılarla ilgili elektronik yapı hesaplamalarına ait teori ve uygulamalarını içeren farklı kuantum mekaniksel problemlerin incelenmesinde kullanılabileceği düşünülmektedir.

**Tablo 5.1.** Moleküler ve lined-up koordinat sisteminden elde edilen $\chi$-NISTOs'ı içeren öz-sürtünme örtme integralinin N=60, L=L′=50 için karşılaştırmalı değerleri (a.u. de)

| $n^*$ | l | m | ξ | $n'^*$ | l′ | m′ | ξ′ | $R_{ab}$ | $\theta_{ab}$ | $\varphi_{ab}$ | $\alpha^*$ | Denk.(4.1) | Kaynak [52] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2,8 | 1 | 1 | 4.5 | 2,3 | 1 | 1 | 0,5 | 2,88 | 0 | 0 | 1,2 | 0,002827235632 | 0,002827243359 |
| 4,3 | 2 | 2 | 3 | 3,9 | 2 | 2 | 2 | 6,72 | 0 | 0 | -0,7 | 0,00610907118416 | 0,00610907119878 |
| 2,8 | 1 | 1 | 5,7 | 2,3 | 1 | 1 | 3,2 | 2,5 | 80 | 150 | -1,2 | -0,72314529237610 | -0,72314529237738 |
| 3,6 | 2 | 2 | 9,6 | 3,8 | 2 | 2 | 6,4 | 2,7 | 60 | 210 | -2 | -0,01515903895114 | -0,01515903864618 |
| 2,6 | 1 | 1 | 7,3 | 2,7 | 0 | 0 | 2,5 | 0,8 | 45 | 120 | 1,6 | -0,00061139164551 | -0,0006113916541491 |
| 1,7 | 0 | 0 | 1,2 | 1,3 | 0 | 0 | 3,8 | 0,9 | 0 | 0 | 2,6 | 0,08847533475873 | |
| 1,4 | 0 | 0 | 5,8 | 1,2 | 0 | 0 | 1,2 | 4,2 | 0 | 0 | -0,5 | 0,02196164007457 | |
| 2,8 | 1 | 0 | 5,3 | 2,5 | 1 | 0 | 4,7 | 2,8 | 30 | 45 | 0,3 | -0,00297550610882 | |
| 3,6 | 2 | 0 | 8,5 | 3,2 | 1 | 0 | 1,5 | 0,28 | 0 | 0 | -1,2 | 0,03528587317341 | |
| 2,6 | 1 | 1 | 7,3 | 2,7 | 0 | 0 | 2,5 | 0,8 | 45 | 120 | 1,6 | -0,00061139164551 | |
| 2,1 | 1 | 0 | 0,7 | 2,3 | 0 | 0 | 0,3 | 0,2 | 50 | 120 | -1,4 | 0,05739471389801 | |
| 2,2 | 1 | -1 | 6,3 | 2,4 | 1 | 1 | 2,5 | 0,7 | 60 | 90 | -0,3 | 0,22717337774672 | |
| 2,7 | 1 | -1 | 8,5 | 2,1 | 1 | -1 | 1,7 | 1,2 | 120 | 30 | 1,3 | 0,00392949608904 | |
| 1,2 | 0 | 0 | 3,5 | 2,1 | 0 | 0 | 2,3 | 2,2 | 40 | 70 | 0,7 | 0,03651743880939 | |

**Tablo 5.2** Lined up ($\theta_{ab} = \varphi_{ab} = 0$) koordinat sisteminde $\chi$-NISTOs'ı içeren $\alpha^*$ indisine bağlı iki-merkezli öz-sürtünme örtme integralinin (4.1) N=60, L=L′=50 için değerleri (a.u. de)

| $n^*$ | l | m | $\xi$ | $n'^*$ | $l'$ | $m'$ | $\xi'$ | $R_{ab}$ | $\alpha^* = \alpha$ | Denk (4.50) | Kaynak [59, 60] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2,6 | 1 | 1 | 0,5 | 2,9 | 1 | 1 | 0,5 | 4,8 | 0 | 0,73295999058823 | 0,7329599905008[60] |
| | | | | | | | | | 1 | 0,12225747647873 | |
| 3,8 | 0 | 0 | 2,2 | 5,5 | 0 | 0 | 1,1 | 1,4 | 0 | 0,29080204650752 | 0,290802046504144[59]<br>0,290802069369[59] |
| | | | | | | | | | 1 | 0,026200432098676 | |
| 1,6 | 0 | 0 | 5,8 | 1,2 | 0 | 0 | 4,2 | 1,6 | 0 | 0,0255783623960121 | 0,0255782487081554[60] |
| | | | | | | | | | 1 | 0,0037252446447998 | |
| | | | | | | | | | 2 | 0,0008869388730761785 | |
| | | | | | | | | | -1 | 0,23788687912818301973 | |
| | | | | | | | | | -1 | -0,81556200778460831 | |

**Tablo 5.3** Non-lined up koordinat sisteminde $\chi$-NISTOs'ı içeren $\alpha^*$ indisine bağlı iki-merkezli öz-sürtünme örtme integralinin (4.1) N=60, L=L′=50 için değerleri (a.u. de)

| $n^*$ | l | m | $\xi$ | $n'^*$ | $l'$ | $m'$ | $\xi'$ | $R_{ab}$ | $\theta_{ab}$ | $\varphi_{ab}$ | $\alpha^* = \alpha$ | Denk (4.1) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6,5 | 0 | 0 | 1,8 | 4,8 | 0 | 0 | 2,6 | 2,4 | 30 | 60 | 0 | 0,5126784214927056 |
| | | | | | | | | | | | 1 | 0,04646267243370716 |
| | | | | | | | | | | | 2 | 0,004709140613922522 |
| 2,8 | 1 | 1 | 5,7 | 2,3 | 1 | 1 | 3,2 | 2,5 | 80 | 150 | 0 | -0,036074114745005 |
| | | | | | | | | | | | 1 | -0,0035725973159596 |
| | | | | | | | | | | | 2 | -0,00044292109255369 |
| | | | | | | | | | | | -1 | -0,43254518862831 |
| 3,2 | 2 | 1 | 1,9 | 2,7 | 1 | 0 | 1,5 | 2,9 | 60 | 120 | 0 | -0,06496110485021702 |
| | | | | | | | | | | | 1 | -0,005477815373674583 |
| | | | | | | | | | | | 2 | -0,000484620406793797 |
| | | | | | | | | | | | -1 | -0,81556200778460831 |

**Tablo 5.4** N toplam limitinin bir fonksiyonu olarak $R_{ab}$=1,2 , $\theta_{ab}$=120° , $\varphi_{ab} = 30^{\circ}$ iken öz-sürtünme örtme integrali $S^{(1,3)}_{2.71-1,2.11-1}(8.5,1.7;\vec{R}_{ab})$ için seri açılım bağıntısının yakınsaması

| N | Denklem(4.1) |
|---|---|
| 5 | -0,00006188893001938315 |
| 10 | 0,003699194873484994 |
| 15 | 0,003924784137143619 |
| 20 | 0,003925197723790701 |
| 25 | 0,003930612225770647 |
| 30 | 0,003929588424491064 |
| 35 | 0,003929489260672230 |
| 40 | 0,003929493617850489 |
| 45 | 0,003929495680608146 |
| 50 | 0,003929496032452018 |
| 55 | 0,003929496082132530 |
| 60 | 0,003929496089049692 |

# KAYNAKLAR


[1] P. W. Atkins and R. S. Friedman, "***Molecular Quantum Mechanics***", 3.ncü baskı, (Oxford Univ. Press, New York, 1997)

[2] Roothaan, C.C.J., ***New Development in Molecular Orbital Theory,*** Rev.Mod.Phys., 23:69-89, 1951.

[3] Hohenberg, P., Kohn W., ***Inhomogeneous Electron Gas***, Physics Review, 136 (3B), 864., 1964.

[4] Roothaan, C.C.J.***A Study of Two-Center Integrals Useful in Calculations on Molecular Structure*** I.J.Chem.Phys., 19,1445, (1951).

[5] Barnett, M. P. and Coulson C.A:, ***Evaluation of integrals occurring in the theory of molecular structure, Part I Basic functions***, Phil. Trans. A 243, 221-233, 1951.

[6] Barnett, M.P.***, Molecular Integrals and Information Processing***. Int.J.Quantum Chem., 95, 791-805, 2003.

[7] Barnett, M.P., ***Two-Center Nonexchange Integrals Over Slater Orbitals,.*** J.Chem.Phys.113, 9419, 2000.

[8] Barnett, M.P., ***Digital Erasion in the Evaluation of Molecular Integrals.*** Theor. Chem. Acc., 107, 241-245, 2002.

[9] Guseinov I.I., ***.Analytical Evaluation of Two-Centre Coulomb, Hibrid and One Electron Integrals for Slater Type Orbitals.*** J.Phys.B, 3: 1399-1412, 1970.

[10] Löwdin.P.O., ***Model of Alkali Haledes.*** Mat.Fys.Astron.A., 35, 9, 1947.

[11] Silverstone, H.J., **On the Evaluation of Two-Center Overlap and Coulomb Integrals with Noninteger- n Slater-Type Orbitals**. J. Chem. Phys., 45, 4337, 1966.

[12] Jones, H.W. ***Comprehensive Strategy for the Calculation of Overlap Integrals with Slater-Type Orbitals***.Int.J.Quant.Chem.61, 881, 1997.

[13] Bouferguene A., Fares M. ve Hoggan P. E., ***STOP: A Slater Type Orbital Package for Molecules Electronic Structure Determination***. Int. J. Quant. Chem., 57: 801-810, 1996.

[14] Steinborn, E. O., Filter, E., **Translations of Fields Represented By Spherical-Harmonics Exponsions for Molecular Calcilations. III. Translations of Reduced Bessel Functions, Slater-Types-Orbitals Other Functions. Theor. Chim. Acta**., 38, 273-276, 1975.

[15] Boys, S.F., ***Electronic Wave Function I. A General Method of Calculation for the stationary states of any molecular system***. Proceeding of the Royal Society Land A, 200, 542, 1950.

[16] Slater J.C., ***Note on Hartree's Method.*** Phys.Rev.,35:210-211, 1930.

[17] Slater J. C., ***Atomic Shielding Constants.*** Phys. Rev., 36, 57-64, 1930

[18] Parr R. G. ve Joy H. W**.** ***Why not use Slater Orbitals of Nonintegral Principal Quantum Number.***J. Chem. Phys.,26 (2):424, 1957.

[19] Kato T.,***On the Eigenfunctions of Many-Particle Systems in Quantum Mechanics***.Commun. Pure Appl. Math., 10: 151-177, 1957.

[20] Agmon S., ***Lectures on Exponential Decay of Solutions of Second-Order Elliptic Equations: Bounds on Eigenfunctions of N-Body Schrödinger Operators***. Princeton Univ. Press, Princeton. 118 p.,1982.

[21] Guseinov I. I.,***On the Unified Treatment of Complete Orthonormal Sets of Functions in Coordinate, Momentum and Four-Dimensional Spaces and Their Expansion and One-Range Addition Theorems***. J. Math. Chem., 43: 1024-1031, 2008.

[22] Guseinov I. I. ***One-Range Addition Theorems in Term of $\psi^{\alpha}$-ETOs for STOs and Coulomb-Yukawa Like Correlated Interaction Potentials of Integer and Noninteger Indices.*** Chin, Phys. Lett., 25: 4240-4243, 2008.

[23] Israfil I.Guseinov, ***Unıfied Treatment of One-Range Addition Theorems for Complete Orthonormal Sets of Generalized Exponential-Type Orbitals and Noninteger n Slater Functions.*** Bull.Chem.Soc.Jpn..87, 1101-1103, 2014.

[24] F. Köksal, H. Gümüş, "***Atom ve molekül fiziği***", (Bilim yayıncılık, 687, Samsun, 1999).

[25] Hartree D.R., ***The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central*** Field. Part II: Some Results and Discussion. Proc.Camb.Phil.Soc.,24(1):111-132, 1928.

[26] Çınar Z., 1994, Kuantum Kimyası, Çağlayan Kitabevi, Çağlayan Basımevi, İstanbul.

[27] Fock V., ***Näherungsmethode zur Lösung des Quantenmechanischen Mehrkörperproblems.*** Zeits.F.Physik.,61:126-148, 1930.

[28] Lowe, J.P.,1978.***Quantum Chemistry, AcademicPrees,*** London.

[29] Fischer C. F., ***The Hartree-Fock Method fot Atoms. A Numerical Approach. Wiley-Interscience,*** New York. 320 p., 1977.

[30] Kobus J., Laaksonen L. ve Sundholm D., ***A Numerical Hartree-Fock Program for Diatomic Molecules***. Comput. Phys. Commun., 98 (3): 346-358., 1996.

[31] Hall G.G., ***The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency. VIII. A Method of Calculating Ionization Potentials.*** Proc.R.Soc.Lond.A, 205:541-552, 1951.

[32] London, F., Heitler, W., ***Wechselwrkung Neutraler Atome und Homöopolare Bindung Nach der Quantenmechanik Z.Physik,*** 44,455-472, 1927.

[33] Löwdin, P.O., ***Quantum theory of cohesive properties of solids.***, Adv.Phys.5,1.,1956.

[34] Weniger,E.J., Steinborn, E.O.,.***Numerical properties for the convolution theorems of B function.*** Phys.Rev.A., 28,2026-2040, 1983**.**

[35] Guseinov, I. I., Mamedov, B. A., ***'On the calculation of arbitrary multielectron molecular integrals over Slater-type orbitals using recurrence relations for overlap integrals. III. Auxiliary functions*** $Q_{nn'}^{q}$ ***and*** $G_{-nn'}^{q}$***',*** Int. J. Quantum Chem., 86, 440, 2002.

[36] Zener, C., ***Analitic atomic wave functions***, Phys. Rev., 36,51-56, 1930.

[37] Hehre, W.J., ***AB İnitio Moleculer Orbital Theory.*** Wiley-İnterscience Publication, 548p,Canada, 1986.

[38] Koga T., Kanayama K. ve Thakkar A. J., ***Noninteger Principal Quantum Numbers Increase the Efficiency of Slater Type Basis Sets.***Int. J. Quantum Chem., 62:1-11, 1997.

[39] Koga T., Shimazaki T. ve Satoh T., ***Noninteger Principal Quantum Numbers Increase the Efficiency of Slater Type Basis Sets: Double-Zeta Approximation.***J.Mol. Struct. (Theochem). 496: 95-100, 2000.

[40] Koga T., Shimazaki T. ve Satoh T., ***Noninteger Principal Quantum Numbers Increase the Efficiency of Slater Type Basis Sets: Double-Zeta Approximation.***J.Mol. Struct. (Theochem). 496: 95-100, 2000.

[41] Guseinov I.I., ***New Complete Orthonormal Sets of Exponential Type Orbitals and Their Application to Translation of Slater Orbitals.*** Int. J.Quant. Chem., 90:114-118, 2002.

[42] Guseinov I.I., ***New Complete Orthonormal Sets of Exponential Type Orbitals in Standard Convention and Their Origin.*** Bull.Chem.Soc.Jpn.Vol.85, No.12,1306-1309, 2012.

[43] Guseinov I.I, ***New Developments in Quantum Mechanics and Applications*** AIP Conf. Proc. 899,65-68, 2007.

[44] E.A. Hylleraas, Z.Phys. ***Über den Grundzustand des Heliumatoms.***, 48,469, 1928.

[45] W.Magnus, F.Oberhettinger, R.P.***Soni, Formulas and Theorems for the Special Functions of Mathematical Physics.*** Springer,New York.1966.

[46] Guseinov I.I, ***Studies of quantum self-frictional atomic potentials and nuclear attraction forces in standard convention.*** Journal of Molecular Structure 1080, 24-29, 2015.

[47] .Guseinov I. I. ***Pioneer of the Quantum Theory of Atomic, Molecular, and Nuclear Systems*** International Journalof Quantum Chemistry, 114, 361-366, 2014.

[48] H.A.Lorentz, ***The Theory of Electrons.*** New York, 1953.

[49] L.D.Landau, E.M.Lifshitz, ***The Classical Theory of Fields,*** Pergamon, New York, 1987.

[50] Guseinov I.I, ***One-range Addition Theorems for Complete Sets of Modified Exponential Type Orbitals and Noninteger n Slater Functions in Standard Convention*** J.Chin.Chem.Soc., 61, 477-480, 2014.

[51] Ölmez, H., Yılmaz,V.T., ***Anorganik Kimya Furkan Kitap Evi,*** 115-127, Samsun,1998.

[52] Guseinov I.I and Bahtiyar A.Mamedov, ***Use of Auxiliary Functions in Evaluation of Self-Frictional Overlap İntegrals over Noninteger n Slater Type Orbitals.*** Bull. Chem. Soc. Jpn., 87, 614-616, 2014.

[53] Guseinov I.I., ***Unified treatment of complex and real rotantion-angular functions for two-center overlap integrals over arbitrary atomic orbitals ,*** J.Math Chem., 49-5, 1011-1013, 2011.

[54] Guseinov I.I.,***Spherically Symmetrical Properties of Two-Center Overlap Integrals over Arbitrary Atomic Orbitals and Translation Coefficients for Slater Type Orbitals.*** J.Mol.Struct.(Theochem), 343: 173-176, 1995.

[55] Guseinov I.I., B.A.Mamedov.,***Algorithm for the storage of Clebsch-Gordan and Gaunt coefficients with the same selection rule and its application to multicenter integrals.*** Journal of Molecular Structure: theochem 715, 177-181, 2015.

[56] Guseinov I.I., ***On the Evaluation of Multielectron Molecular Integrals over Slater Type Orbitals Using Binomial Coefficients.*** J.Mol.Struct.(Theochem),336:17-20, 1995.

[57] Guseinov, I. I., Mamedov, B. A., ***'On the calculation of arbitrary multielectron molecular integrals over Slater-type orbitals using recurrence relations for overlap integrals. III. Auxiliary functions*** $Q^{q}_{nn'}$ ***and*** $G^{q}_{-nn'}$***',*** Int. J. Quantum Chem., 86, 440, 2002.

[58] Rico J. F., Lopez R., Aguado A., Ema I. ve Ramirez G., ***New Program for Molecular Calculations with Slater Type Orbitals.***Int. J. Quant. Chem., 81: 148-153, (2001).

[59] Mekelleche, S.M.and Baba-Ahmet,A.***, 'n Slater Type Orbitals'.*** Theoretical Chemistry Accounts,103, 463-468, 2000.

[60] Özdoğan, T.and.Orbay, M., ***'Evaluation of Two-Center Overlap and Nuclear Attraction Integrals Over Slater Type Orbitals With Integer and Noninteger Prencipal Quantum Numbers'***.Int.J.Quantum Chem., 87,15-22, 2002.

# EKLER

## Ek-A Öz Sürtünme Laguerre Polinomları

Öz sürtünme Laguerre polinomlarının ortogonallik bağıntısı

$$\int_0^\infty e^{-x} x^{p_l^*} L_{n-l-1}^{(p_l^*)}(x) L_{n'-l-1}^{(p_l^*)}(x) dx = \frac{\Gamma(q_n^*+1)}{(n-l-1)!}\delta_{nn'} \qquad (Ek-A.1)$$

ile ifade edilir. Burada $p_l^* = 2l+2-\alpha^*$ ve $q_n^* = n+l+1-\alpha^*$ dır. (Ek-A.1)'in ispatı aşağıda verilmiştir:

İspat için kullanılması gereken $\psi^{(\alpha^*)}$ − MSFETOs'un analitik yapısı [50]

$$\psi_{nlm}^{(\alpha^*)}(\xi,\vec{r}) = (2\xi)^{3/2} e^{-x/2} L_{nl}^{(\alpha^*)}(x) S_{lm}(\theta,\phi) \qquad (Ek-A.2)$$

$$L_{nl}^{(\alpha^*)}(x) = \left[\frac{(n-(l+1))!}{(2n)^{\alpha^*}\Gamma(q_n^*+1)}\right]^{\frac{1}{2}} x^l L_{nl}^{(p_l^*)}(x) \qquad (Ek-A.3)$$

$$\bar{L}_{nl}^{(\alpha^*)}(x) = \left(\frac{2n}{x}\right)^{\alpha^*} L_{nl}^{(\alpha^*)}(x) \qquad (Ek-A.4)$$

dır. $L^{(\alpha^*)}$-MSFLPs'nın ortogonallik bağıntısı aşağıdaki gibidir:

$$\int_0^\infty e^{-x} x^2 L_{nl}^{(\alpha^*)}(x) \bar{L}_{n'l}^{(\alpha^*)}(x) dx = \delta_{nn'} \ . \qquad (Ek-A.5)$$

(Ek-A.3) ve (Ek-A.4), (Ek-A.5) integralinde yerine yazıldığında

$$\int_0^\infty e^{-x} x^{2l+2-\alpha^*} L_{n-l-1}^{(p_l^*)}(x) L_{n'-l-1}^{(p_l^*)}(x) dx = \delta_{nn'} \frac{\Gamma(n+l+2-\alpha^*)}{(n-l-1)!} \qquad (Ek-A.6)$$

elde edilir. $p_l^* = 2l + 2 - \alpha^*$ ve $q_n^* = n + l + 1 - \alpha^*$ olduğu dikkate alındığında

$$\int_0^\infty e^{-x} x^{p_l^*} L_{n-l-1}^{(p_l^*)}(x) L_{n'-l-1}^{(p_l^*)}(x) dx = \delta_{nn'} \frac{\Gamma(q_n^* + 1)}{(n - l - 1)!}$$

elde edilir. Böylece (Ek-A.1) ifadesi ispatlanmış olur.

**Ek-B Gamma Fonksiyonu**

Gamma fonksiyonu integral formunda

$$\Gamma(n) = \int_0^{\infty} t^{n-1}\, e^{-t} dt \qquad (n > 0) \qquad (Ek - B.1)$$

olarak tanımlanır. Fonksiyonun önemli özelliklerinden başlıcaları aşağıda verilmiştir:

- $\Gamma(n+1) = n\,\Gamma(n)$

  $\Gamma(n+1) = n!$ $\quad (n = 0,1,2, \ldots \ldots \text{tamsayı ise})\ \ (0! = 1)$

  $\Gamma(n) = (n-1)!$

  $n! = \pm\infty$ $\quad (n < 0\ için)$
- $\Gamma(n)\,\Gamma(1-n) = \frac{\pi}{\sin n\pi}$
- $(n = 0, -\frac{1}{2}, -1, -\frac{3}{2}, \ldots \ldots \text{noktaları hariç})$

  $2^{2n-1}\,\Gamma(n)\,\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}\,\Gamma(2n)$

Gamma fonksiyonunun özel değerleri:

$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$

$\Gamma(1) = 1$

$\Gamma\left(m + \frac{1}{2}\right) = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \ldots \ldots \ldots \cdot (2m-1)}{2^m}\sqrt{\pi}$ $\quad m = 1,2,3, \ldots \ldots$

$\Gamma\left(-m + \frac{1}{2}\right) = \frac{(-1)^m 2^m \sqrt{\pi}}{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \ldots \ldots \cdot (2m-1)}$ $\quad m = 1,2,3, \ldots \ldots$

dir.

# ÖZGEÇMİŞ

1989 Çorlu doğumluyum. İlk öğretimimi Pınarbaşı köyünde bitirdikten sonra orta öğretimi Çorlu'da tamamladım. Çorlu lisesinden 2006 yılında mezun oldum. 2008 yılında Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde lisans eğitimine başladım ve 2012 yılında tamamladım. 2013 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladım.

## ULUSAL/ULUSLAR ARASI TOPLANTILARDA SUNULAN BİLDİRİLER

**1.** 'Kesirli Slater Tipi Orbitalleri İçeren Öz-Sürtünme Örtme İntegrallerinin Hesaplanması', Nurşen Seçkin Görgün, Hatice Kır, Adım Fizik Günleri V Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 21-23 Nisan 2016, Eskişehir/Türkiye. (Sözlü Bildiri)