T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

STO'LAR ÜZERİNDEN BİR ve İKİ-MERKEZLİ KİNETİK ENERJİ İNTEGRALLERİNİN HESAPLANMASI

Adem KOCAMALCI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

KONYA, 2010

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

STO'LAR ÜZERİNDEN BİR ve İKİ-MERKEZLİ KİNETİK ENERJİ İNTEGRALLERİNİN HESAPLANMASI

Adem KOCAMALCI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

KONYA, 2010

Bu tez 22/02/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Erhan AKIN	Doç. Dr. Kemal AYDIN
(Danışman)	(Üye)

Yrd. Doç. Dr. Gültekin ÇELİK
(Üye)

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

STO'LAR ÜZERİNDEN BİR ve İKİ-MERKEZLİ KİNETİK ENERJİ İNTEGRALLERİNİN HESAPLANMASI

Adem KOCAMALCI

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Erhan AKIN

2010, 57 Sayfa

Jüri: Doç. Dr. Kemal AYDIN
Yrd. Doç. Dr. Erhan AKIN
Yrd. Doç. Dr. Gültekin ÇELİK

Bu çalışmada Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden bir ve iki-merkezli kinetik enerji integrallerinin hesaplanması için literatürdeki bir analitik ifadeden yararlanılmıştır. Bu analitik ifade için yalnızca Slater-tipi atom orbitallerinin kuantum sayıları ve perdeleme parametreleri ile çekirdekler arası uzaklığın bilinmesi yeterlidir. Söz konusu analitik ifade literatürde iyi bilinen overlap integralleri cinsinden bir ifadedir. Overlap integrallerinin hesaplanmasında gerekli olan pozitif indisli Q yardımcı fonksiyonlarının hesaplanmasında $A_n(\alpha)$ ve $B_n(\alpha)$ yardımcı fonksiyonlarından, negatif indisli Q yardımcı fonksiyonlarının hesaplanmasında ise $J_n(\alpha)$ ve $K_n(\alpha)$ yardımcı fonksiyonlarından yararlanılmıştır. Hesaplamalarda Intel Fortran Complier ile SUN X2200 Server'da real*16 duyarlıklı aritmetik kullanılmıştır. Keyfi kuantum sayılarına ve perdeleme parametrelerine sahip Slater-tipi atom orbitalleri için yapılan hesaplamalar literatürle karşılaştırılmış ve sonuçların literatürle uyum içinde olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Slater-tipi orbitaller, moleküler integraller, overlap integralleri, kinetik enerji integralleri.

ABSTRACT

MS Thesis

Evaluation of One and Two-Center Kinetic Energy Integrals Over STO's

Adem KOCAMALCI

Selçuk University Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Erhan AKIN

2010, 57 Pages

Jury : Doç. Dr. Kemal AYDIN
Assist Prof. Dr. Erhan AKIN
Assist Prof. Dr. Gültekin ÇELİK

In this study, an analytical expression existing in the literature have been used to evaluate the two-center kinetic energy integrals over Slater-type orbitals. This analytical expression needs only quantum numbers and screening parameters of the Slater-type orbitals and internuclear distance.The analytical expression of two-center kinetic energy integrals have been given in terms of overlap integrals well known in the literature. Q functions have been used in the evaluation of overlap integrals. $A_n(\alpha)$ and $B_n(\alpha)$ auxiliary functions have been used in the evaluation of the Q functions with positive indice. However, $J_n(\alpha)$ and $K_n(\alpha)$ auxiliary functions have been used in the evaluation of the Q functions with negative indice. All of the computations have been performed in the real*16 precision arithmetic using Intel Fortran Complier on the SUN X2200 Server. It has been found that the results of calculations carried out in this work for the Slater-type orbitals with arbitrary quantum numbers and screening parameters are in a good aggreement with results given in the literature.

Key words: Slater-type orbitals, molecular integrals, overlap integrals, kinetic energy integrals

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışmada Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden bir ve iki-merkezli kinetik enerji integralleri için eliptik koordinatlarda literatürde var olan overlap integralleri cinsinden analitik ifadeler verilmiştir. İki-merkezli moleküler integraller, Slater-tipi atom orbitalleri bir çekirdekten başka bir çekirdeğe taşınarak da hesaplanabilir. Ancak taşıma yöntemleri hem uzun hesaplama süresi gerektirdiğinden hem de yüksek duyarlıklı hesaplamalarda tam başarılı olamadığından iki-merkezli integraller yerine üç veya dört-merkezli moleküler integrallerde tercih edilir. Bu şekilde üç veya dört-merkezli integrallerde bir veya iki Slater-tipi atom orbitali diğer Slater-tipi orbitallerin merkezlendiği çekirdeğe taşınarak üç veya dört-merkezli moleküler integral iki-merkezli integrale indirgenerek çözüme ulaşılabilir. Bu nedenle iki-merkezli integraller, üç ve dört-merkezli integrallerin çözümünde de önemli bir rol oynamaktadır.

Çalışmamın konuyla ilgilenen araştırmacılara faydalı olması dileklerimle. Bu çalışmada yardımlarını gördüğüm Sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Erhan AKIN'a ve her zaman yanımda olan ve desteğini esirgemeyen sevgili eşim Aynur KOCAMALCI'ya teşekkürlerimi sunarım.

2010

Adem KOCAMALCI

İÇİNDEKİLER

ÖZET …….. **iii**

ABSTRACT …….. **iv**

ÖNSÖZ ……... **v**

İÇİNDEKİLER …… **vi**

ŞEKİLLER DİZİNİ …….. **vii**

TABLOLAR DİZİNİ …… **viii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ……. **ix**

1. GİRİŞ …….. **1**

1.1. Atomik ve Moleküler Hesaplamaların Kuantum Mekaniksel Temeli **1**

1.2. Hidrojen Atomunun Dalga Fonksiyonları ……..... **7**

1.3. Hartree-Fock Özuyumlu Alan Dalga Fonksiyonları ……... **22**

2. STO'lar ÜZERİNDEN KİNETİK ENERJİ İNTEGRALLERİ **25**

2.1. Slater-tipi Atom Orbitalleri Üzerinden Overlap İntegralleri……. **25**

2.1.1. Slater-tipi Atom Orbitalleri Üzerinden Bir-Merkezli Overlap İntegralleri…….. **25**

2.1.2. Slater-tipi Atom Orbitalleri Üzerinden İki-Merkezli Overlap İntegralleri …… **26**

2.1.2.1 Q Yardımcı Fonksiyonunun Analitik İfadeleri ……... **32**

2.2. Bir ve İki-Merkezli Kinetik Enerji İntegralleri …… **43**

2.2.1. STO'lar Üzerinden Bir-Merkezli Kinetik Enerji İntegrallerinin Analitik İfadesi ……. **45**

2.2.2. STO'lar Üzerinden İki-Merkezli Kinetik Enerji İntegrallerinin Analitik İfadesi ……..... **47**

3. İKİ-MERKEZLİ KİNETİK ENERJİ İNTEGRALLERİNİN BİLGİSAYAR HESAPLAMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA …. **48**

3.1. Örnek Bir Hesaplama ……. **48**

3.2. Keyfi Kuantum Sayıları ve Perdeleme Sabitleri İçin Hesaplama Sonuçları ve Tartışma ……. **49**

KAYNAKLAR

ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Hidrojen atomunda bağıl hareketin incelenmesi için koordinat sistemi …… 7

Şekil 2.1. Eliptik koordinatlar …… 27

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. $l = 0,1,2,3$ için (1.43) eşitliğinden elde edilen olası küresel harmonikler …….. 14

Çizelge 1.2. $n = 1.2$ *ve* 3 için hidrojen dalga fonksiyonları ……. 21

Çizelge 1.3. Tek bir STO için farklı yöntemlerle elde edilen perdeleme Sabitleri ……. 24

Çizelge 2.1. $p = 1.6$ için bazı $A_n(p)$ değerleri ……. 36

Çizelge 2.2. $pt = 0.8$ için bazı $B_n(pt)$ değerleri ……. 37

Çizelge 2.3. $p = 1.6,\ t = 0.5$ için bazı $Q_{ij}^{q}(p,t)$ değerleri ……. 38

Çizelge 2.4. $p = 1.6$ için bazı $J_n(p)$ değerleri ……. 41

Çizelge 2.5. $p = 1.6$ için bazı $K_n(p)$ değerleri …… 42

Çizelge 2.6. $p = 1.6,\ t = 0.5$ için bazı $Q_{nn'}^{q}(p,t)$ değerleri …….. 43

Çizelge 3.1. Keyfi kuantum sayıları ve perdeleme sabitleri için bazı bir-merkezli kinetik enerji integral sonuçları…… 52

Çizelge 3.2. Keyfi kuantum sayıları ve perdeleme sabitleri için bazı iki-merkezli kinetik enerji integral sonuçları …… 53

SİMGELER ve KISALTMALAR

L	Açısal momentum operatörü
ark.	Arkadaşları
ρ	Bağımsız değişken
U	Coulomb potansiyel enerjisi
k	Coulomb sabiti
M	Çekirdeğin kütlesi
Z	Çekirdeğin yükü
ψ	Dalga fonksiyonu
e	Elektrik yükü
EFG	Elektron Alan Gradyenti
r	Elektronun çekirdeğe uzaklığı
$\vec{R}$	Elektronun konum vektörü
H	Hamiltonyen operatörü
HFR	Hartree-Fock Roothan
l	Kuantum sayısı
∇	Laplace operatörü
MO-LCAO	Moleculer Orbitals Linear Combination of Atomic Orbitals
N	Normalizasyon katsayısı
SCF	Self Consistent Field (özuyumlu alan)
STO	Slater-Tipi Atom Orbitalleri
$\hbar$	Planck sabiti

1. GİRİŞ

1.1 Atomik ve Moleküler Hesaplamaların Kuantum Mekaniksel Temeli

Klasik mekanikte herhangi bir cismin kütlesi ve konum vektörü $\vec{r}(t)$ bilinirse bu cismin hızı, ivmesi, çizgisel ve açısal momentumu, kinetik ve potansiyel enerjisi yani cismin durumu tam olarak elde edilebilir. Klasik mekanikteki bu konum vektörü ise kuvvetin bilinmesi durumunda Newton'un II. Kanunundan, kinetik ve potansiyel enerjinin bilinmesi durumunda ise Lagrange denkleminden bulunur. Ancak bilindiği gibi atomik ve moleküler sistemlerde klasik mekanik yetersiz kalmaktadır ve bu sistemlerde parçacıkların hareket durumları günümüzde en iyi olarak kuantum mekaniği ile incelenebilmektedir. Kuantum mekaniksel bakışta klasik mekaniğe göre en önemli fark parçacığın dalga olarak göz önüne alınmasıdır. Kuantum mekaniği ile yapılan hesaplamalarda kuantum mekaniğinin üç postülası kullanılır. Bu postülalar aşağıda verilmiştir (Köksal 1992).

1. Postüla: Bir sistemin durumu tam olarak $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, t)$ dalga fonksiyonu ile belirlenir. Burada $\vec{r}$ ler seçilen koordinat sistemine göre sistemin her bir parçacığının konum vektörünü ve t zamanı göstermektedir. Dalga fonksiyonu n, l, m gibi kuantum sayıları ile karakterize edilir. Bu dalga fonksiyonunun karesinin tüm uzay üzerinden integralinin alınabilmesi gerekir. Ayrıca bu dalga fonksiyonunun normalize ya da normalize edilebilir olması, kendisi ve birinci türevinin tek değerli, sürekli ve sonlu olması gerekir.

2. Postüla: Klasik mekanikteki her gözlenebilire bir operatör karşılık getirilir. $\hat{A}$ ve $\hat{B}$ gibi iki operatör komütasyon bağıntısını sağlıyorsa yani $\left[\hat{A}, \hat{B}\right] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$ ise bu operatörlere karşılık gelen gözlenebilirler aynı anda duyarlı bir şekilde ölçülebilir. Aynı zamanda $\hat{A}$ ve $\hat{B}$ operatörleri komüte ediyorsa aynı öz fonksiyona sahiptirler. Örneğin açısal momentumun karesi ve z bileşenine karşılık gelen operatörler komüte ederler yani $\left[L^2, L_z\right] = 0$ dır. Bu nedenle bu

operatörlerin her ikisi de aynı özfonksiyona sahiptir ve bu özfonksiyon küresel harmonikler adı verilen Y_{lm} lerdir.

3. Postüla: Bir gözlenebilire karşılık gelen $\hat{A}$ operatörünün özdeğerleri $\hat{A}\psi = a\psi$ denkleminden elde edilir. Burada $\psi, \hat{A}$ operatörünün özfonksiyonudur ve a özdeğerleri, A gözlemlenebilirinin ölçülebilecek değerlerine karşılık gelir.

Genel olarak bir operatörün tek bir özfonksiyon ve özdeğeri olmaz ve $\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n$ biçiminde $(n = 1,2,3\ldots)$ bir özfonksiyon ve özdeğerler seti olur. 3. Postülaya göre $\hat{A}$ peratörüne karşılık gelen gözlenebilirin ölçüldüğü bir deneyde ancak $a_1, a_2, a_3, \ldots$ değerleri ölçülebilir. Bu özdeğerler takımına $\hat{A}$ işlemcisinin spektrumu denir.

Bir atomik veya moleküler sistemin durumunu anlatan 1. postülada bahsedilen dalga fonksiyonu'nun elde edilmesi için sistemin

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U\psi = E\psi \tag{1.1}$$

ile verilen Schrödinger dalga denkleminin çözülmesi gerekir. Hidrojen atomunda potansiyel enerji fonksiyonu küresel simetrik $(U \equiv U(r))$ olduğundan (1.1) denklemi hidrojen için kolaylıkla çözülebilir. Ancak daha büyük atomlarda veya moleküllerde potansiyel enerji çok sayıda küresel simetrik olmayan terim içerdiğinden (1.1) denkleminin çözümü hemen hemen imkansızdır. Bu nedenle hidrojenden büyük atomik ya da moleküler sistemlerde dalga fonksiyonunu elde etmek için bazı yaklaşımların yapılması gerekir. Başka bir deyişle Hamilton operatörünün çeşitli bileşenlerin toplamı şeklinde yazılabildiği sistemlerde dalga fonksiyonu bu bileşenlerin fonksiyonu olan kısımların çarpımı şeklinde yazılabilir ve Schrödinger denklemi bu bileşenlere ait denklemlerin çözümüne indirgenir. Bununla birlikte kuantum kimyasının konusu olan çok elektronlu atom ve moleküllerde Hamilton operatörünü bileşenlere ayırmak mümkün değildir. Bu durum hidrojen atomundan sonraki en basit sistem olan He atomuna ait Hamilton operatöründe bile görülür. Helyum atomu için Hamilton operatörü atomik birimlerde,

$$\hat{H} = -\frac{\nabla^2}{2M} - \frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{Z}{\left|\vec{R} - \vec{r}_1\right|} - \frac{Z}{\left|\vec{R} - \vec{r}_2\right|} + \frac{1}{\left|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right|} \tag{1.2}$$

biçiminde yazılabilir. Burada M, atomik kütle birimi cinsinden çekirdeğin kütlesi, ∇^2, ∇_1^2 ve ∇_2^2 sırasıyla çekirdek ile birinci ve ikinci elektrona ait Laplace operatörleri, Z çekirdeğin yükü, $\vec{R}$, $\vec{r}_1$ ve $\vec{r}_2$ de sırasıyla çekirdek ile birinci ve ikinci elektronların konum vektörleridir. Görüldüğü gibi ilk üç terim kinetik enerjiye, son üç terim de potansiyel enerjiye aittir. Kinetik enerji terimleri dokuz bileşenin toplamı halinde yazıldığı halde potansiyel enerjiler için aynı şey mümkün değildir. Değişken sayısını üç azaltabilmek için kütle merkezi ve iç koordinatlar kullanılmak istense bile bu defa da kinetik enerji terimleri bunlar cinsinden iki kısma ayrılamamaktadır. Bileşenlerine ayrılamayan sistemin Schrödinger denklemi de tam olarak çözülememektedir.

Çözümün bulunabilmesi için bazı yaklaşık yöntemler denenmiştir. İlk yaklaşım olarak çekirdeğin kinetik enerjisi ihmal edilebilir. Bu ihmal çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden binlerce defa büyük olduğu için, atomların elektronik yapıları incelenirken düşünülebilecek ötelenme enerjisi ihmal edilmekte ve koordinat merkezi atomun çekirdeğine alınmaktadır. Böylece Hamilton operatörü,

$$\hat{H} = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \tag{1.3}$$

şeklinde yazılabilir. Burada r_1 ve r_2 sırasıyla birinci ve ikinci elektronların çekirdeğe uzaklıkları, r_{12} ise iki elektron arasındaki uzaklıktır.

(1.3) ile verilen Hamilton operatörünün kullanıldığı Schrödinger denklemi de, çözülebilen basit diferansiyel denklemler haline dönüştürülememektedir. Bunun nedeni elektronlar arasındaki Coulomb itme potansiyel enerji ifadesindeki $\frac{1}{r_{12}}$ terimidir. Bu terim çok elektronlu atom ve moleküllerin hepsinde bulunacağı için, dalga fonksiyonlarının çarpanlarına ayrılamaması bütün atom ve moleküllerin ortak

özelliği olacaktır. Bu durumda çözümün yapılabilmesi için başka yaklaşım veya ihmaller yapılmalıdır.

İzlenen yaklaşık yollardan birincisinde, sistemin bütün özelliklerini veren dalga fonksiyonunun bulunmasından vazgeçilip, tek bir özelliği genellikle de enerjiyi en iyi verecek dalga fonksiyonu aranmaktadır. İçinde çeşitli parametreler değiştirilerek en iyi enerji değerini veren dalga fonksiyonu bulunduğu için bu yönteme "Varyasyon yöntemi" (Karaoğlu 1993) denir.

İkinci yaklaşık yöntemde ise, gerçek sistem kendine benzeyen ve tam çözümü yapılabilen bir model sistemin pertürbe edilmiş bir hali olarak düşünülmektedir (Karaoğlu 1993). Bu pertürbasyondan gelen düzeltme ve ek etkiler pertürbe edilmemiş sisteme ait fonksiyonlar kullanılarak hesaplanmaktadır. Böylece pertürbe edilmiş sisteme ait özdeğer, pertürbe edilmemiş sistemin özdeğerine ek etkiler katılarak bulunmaktadır. Bu yönteme de "Pertürbasyon yöntemi" (Karaoğlu 1993) denir.

Atom ve moleküllerin yapısının belirlenmesinde kullanılan temel yaklaşımlardan biri de öz uyumlu alan (Self Consistent Field, SCF) yöntemidir. Bu yaklaşımda, molekülün her bir elektronunun, molekülün çekirdeklerinin ve diğer elektronlarının oluşturduğu ortalama alanda hareket ettiği varsayılır ve böylece molekülün her bir elektronu için enerji düzeyleri ve dalga fonksiyonları bulunur. Bir elektron için çok merkezli problemin tam çözümünün mümkün olmamaması nedeniyle öz uyumlu alan yöntemi içinde yeni bir yaklaşımdan daha yararlanma gereği ortaya çıkar. Öz uyumlu alan yaklaşımı içerisinde yapılması gereken yaklaşımlardan en fazla kullanılanı ise Hartree-Fock-Roothan (HFR) yaklaşımıdır (Roothaan 1951, 1960). HFR yaklaşımına göre her bir elektronun durumu, bir moleküler orbital ile karakterize edilir. Böylece kapalı kabuklu atom ve moleküller için HFR yaklaşımında molekülün dalga fonksiyonu bir elektronlu moleküler spin orbitallerinden oluşturulan

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_{n_1}(1) & u_{n_1}(2) & \dots & u_{n_1}(N) \\ u_{n_2}(1) & u_{n_2}(2) & \dots & u_{n_2}(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_{n_N}(1) & u_{n_N}(2) & \dots & u_{n_N}(N) \end{vmatrix} \tag{1.4}$$

slater determinantı biçiminde yazılır. Burada n_μ elektronun durumunu karakterize eden kuantum sayıları çokluğu, $u_{n_\mu} = u_i u_{m_s}$ moleküler spin orbitali, u_i moleküler obitalin uzay kısmı, u_{m_s} ise elektronun spin fonksiyonudur. Açık kabuklu sistemler için ise sistemin durumunu anlatan dalga fonksiyonu, determinant dalga fonksiyonlarının lineer bileşimi biçiminde alınır (Roothaan 1951, 1960). Uzay koordinatlarına bağlı u_i moleküler orbitali, χ_p ile gösterilen Slater atom orbitallerinin

$$u_i = \sum_p c_{ip} \chi_p \tag{1.5}$$

biçiminde lineer bileşimi olarak alınır (Roothan 1960). Burada c_{ip}, i'inci moleküler orbitalin lineer toplam katsayılarıdır. (1.5) eşitliği MO LCAO (Molecular Orbitals Linear Combination of Atomic Orbitals) yönteminin (Roothaan 1951) temelini oluşturur.

Molekülün dalga fonksiyonu, elemanları (1.5) eşitliği ile verilen (1.4) determinantı biçiminde yazılırsa, varyasyon ilkesinin uygulanması sonucunda aşağıdaki HFR denklemleri bulunur (Roothaan 1951).

$$\sum_q \left(F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq} \right) c_{iq} = 0 \tag{1.6}$$

Bu eşitlik kapalı kabuklu sistemler için geçerlidir. Burada ε_i, i'inci moleküler orbitale sahip elektronun enerjisi; S_{pq}, χ_p ve χ_q atom orbitalleri arasındaki overlap integralleridir ve

$$S_{pq} = \int_v \chi_p \chi_q dv \tag{1.7}$$

şeklinde tanımlanır. F_{pq} matrisi

$$F_{pq} = H_{pq} + G_{pq} \tag{1.8}$$

şeklinde iki elemanlı bir toplamdan ibarettir. Burada

$$H_{pq} = \int_{v} \chi_p \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_a} \right) \chi_q dv \tag{1.9}$$

ve

$$G_{pq} = \sum_j \sum_{rs} c_{jr} c_{js} \left(2J_{pqrs} - J_{psqr} \right) \tag{1.10}$$

biçimindedir.

$$J_{pqrs} = \int \chi_p(1)\chi_q(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_r(2)\chi_s(2)dv_1 dv_2 \tag{1.11a}$$

$$J_{psqr} = \int \chi_p(1)\chi_s(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_r(2)\chi_q(2)dv_1 dv_2 \tag{1.11b}$$

olarak verilir. (1.9) eşitliğinde r_a elektronun a çekirdeğine olan uzaklığıdır; toplam ise molekülün çekirdekleri üzerinden alınır. (1.10) ifadesinde j indisi, kapalı moleküler orbitallerin numarasını; sırayla p, q, r ve s ise molekülün atomlarının numaralarını gösterir. (1.11) eşitliğindeki χ_p, χ_q, χ_r ve χ_s'ler atom orbitalleridir. Bunlar p, q, r, s atomlarının çekirdeklerinde merkezlenmişlerdir. Bu orbitaller ilgili atomların çekirdeklerinde merkezlendikleri için (1.7), (1.8), (1.9) ve (1.11) integralleri çok merkezli integraller olarak adlandırılır.

(1.6) eşitliğindeki denklemler sistemine karşılık gelen karakteristik denklem yani katsayılar determinantından alınan denklem bilgisayar yardımıyla çözülebilir. Ancak HFR denklemlerinde bulunan çok merkezli integrallerin yani S_{pq} ve F_{pq}'ların hesaplanması, molekülün kuantum mekaniksel olarak en zor çözülebilen problemlerinden biridir. *HFR* denklemlerindeki çok merkezli integrallerin hesaplanması durumunda, molekülün dalga fonksiyonu kapalı kabuklu moleküller

için tek bir determinant olarak, açık kabuklu moleküller için ise determinantların lineer toplamı olarak elde edilir.

1.2 Hidrojen Atomunun Dalga Fonksiyonları

Şekil 1.1'de görüldüğü gibi hidrojen atomunun çekirdeğini merkez kabul eden bir koordinat sistemi kullanılırsa bu durumda elektronun söz konusu koordinat sistemindeki hareketi hidrojenin çekirdeğinin hareketine bağlı bir hareket olur. Bu bağıl hareket için Schrödinger dalga denklemi

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + U(r)\psi = E\psi \tag{1.12}$$

biçimindedir (Aygün ve Zengin 1998). Burada ∇^2, Şekil 1.1' deki koordinat sistemi için

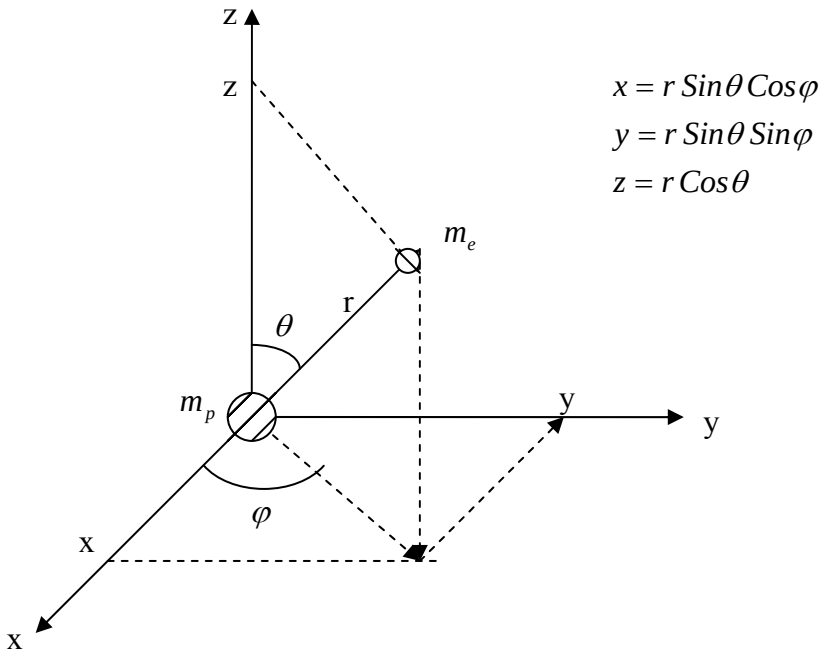
$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{1.13}$$

ile verilen bir operatördür. μ ise indirgenmiş kütledir [$\mu = m_e m_p / (m_e + m_p)$].

$U(r)$, elektrona ait Coulomb potansiyel enerjisidir ve

$$U(r) = \frac{-Ze^2}{r} \tag{1.14}$$

şeklinde ifade edilir. (1.12) denkleminin kartezyen koordinat sisteminde çözümü oldukça karmaşıktır. Bu nedenle (1.12) denklemini çözmek için küresel koordinat sisteminden yararlanılır. Atomik birimler kullanılarak ve ∇^2'nin küresel koordinatlardaki ifadesi (1.12)'de yerine yazılırsa



Şekil 1.1: Hidrojen atomunda bağıl hareketin incelenmesi için koordinat sistemi

$$\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2 Sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(Sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2 Sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right](E-U)\psi=0 \qquad (1.15)$$

elde edilir. Buradaki $U(r)$, (1.14)'de görüldüğü gibi küresel simetrik olduğundan hidrojen atomu içinde merkezcil bir alan (ya da kuvvet) oluşturur. Bu durumda (1.15)'de verilen Schrödinger denklemi değişkenlerine ayırma yöntemi ile çözülebilir. Bu yönteme göre dalga fonksiyonu ψ,

$$\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)\;Y(\theta,\varphi) \qquad (1.16)$$

biçiminde radyal ve açısal iki fonksiyonun çarpımı şeklinde yazılabilir. Bu fonksiyon (1.15)'de yerine yazılıp düzenleme yapılırsa

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+2r^2(E-U)=-\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{Sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(Sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{Sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}\right] \qquad (1.17)$$

olur. Görüldüğü gibi bu denklemin sol tarafı yalnızca radyal değişkenleri, sağ tarafı ise yalnızca açısal değişkenleri içermektedir. Bu durumda (1.17) denkleminin sağlanabilmesi için eşitliğin C gibi bir sabite eşit olması gerekir. Bu C sabitine ayırma sabiti adı verilir. Eşitliğin sol tarafı, C'ye eşitlenerek düzenleme yapılırsa

$$\frac{1}{Sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(Sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{Sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}=-CY \tag{1.18}$$

elde edilir. Bu denklemin çözümü olan $Y(\theta,\varphi)$ fonksiyonu sabit yarıçaplı bir küre yüzeyi üzerinde açıların, $0\le\theta\le\pi$ ve $0\le\varphi\le 2\pi$ aralıklarında harmonik değişimlerini temsil ettiği için küresel harmonik olarak adlandırılır.

(1.18) denklemi de θ *ve* φ bağımsız değişkenlerine göre ayrılabilir. Yani $Y(\theta,\varphi)$ fonksiyonu,

$$Y(\theta,\varphi)=\Theta(\theta)\,\Phi(\varphi) \tag{1.19}$$

biçiminde yalnızca θ'ya ve yalnızca φ'ye bağlı iki fonksiyonun çarpımı şeklinde yazılabilir. (1.19) eşitliği ile verilen $Y(\theta,\varphi)$, (1.18) eşitliğinde yerine yazılıp düzenleme yapılırsa

$$-\frac{1}{\Theta}Sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(Sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)-C\,Sin^2\theta=\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} \tag{1.20}$$

olur. Görüldüğü gibi bu denklemin sol tarafı yalnızca θ'ya, sağ tarafı ise yalnızca φ'ye bağlıdır. Buna göre böyle bir eşitliğin olabilmesi için denklemin her iki tarafı aynı sabite eşit olmalıdır. Bu sabite $-m^2$ denirse, sağ taraf için

$$\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}=-m^2 \tag{1.21}$$

elde edilir. Bu diferansiyel denklemin çözümü ise

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \tag{1.22}$$

dir. Buradaki m, manyetik kuantum sayısı olup $m = 0, \mp 1, \mp 2, \ldots$ değerlerini alabilir. (1.22) ile verilen Φ_m fonksiyonları ortonormal bir küme oluşturur. Yani

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\varphi)\, \Phi_m(\varphi) d\varphi = \delta_{mm'} \tag{1.23}$$

şeklindedir. Şimdi de (1.20) eşitliğinin sol tarafı $-m^2$'ye eşitlenerek düzenleme yapılırsa

$$\frac{1}{Sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(Sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(C - \frac{m^2}{Sin^2\theta} \right) \Theta = 0 \tag{1.24}$$

diferansiyel denklemi elde edilir. Bu denklemde $\zeta = Cos\theta$ değişken değişimi yapılarak denklem yeniden düzenlenirse

$$\frac{d}{d\zeta} \left[\left(1 - \zeta^2\right) \frac{d\Theta}{d\zeta} \right] + \left[C - \frac{m^2}{1 - \zeta^2} \right] \Theta = 0 \tag{1.25}$$

elde edilir. Bu denklemde $m = 0$, $C = l(l+1)$ ve $\Theta = P_l$ kullanılarak düzenleme yapılırsa

$$\left(1 - \zeta^2\right) \frac{d^2 P_l}{d\zeta^2} - 2\zeta \frac{dP_l}{d\zeta} = -l(l+1) P_l \tag{1.26}$$

şeklini alır. Buradaki l yörünge kuantum sayısıdır ve $l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$ değerlerini alabilir. n bu kesimin sonunda karşılaşılacak olan baş kuantum sayısıdır. (1.26) denklemindeki P_l'ye normal Legendre polinomu denir ve (1.26) denklemi çözüldüğünde

$$P_l(\zeta) = \frac{1}{2^l\, l!} \frac{d^l}{d\zeta^l} \left(\zeta^2 - 1\right)^l \tag{1.27}$$

elde edilir. Bu bağıntıya Rodrigues bağıntısı denir.

(1.25) denkleminde $m \neq 0$, $c = l(l+1)$ ve $\Theta(\zeta) = P_{lm}(\zeta)$ kullanılarak düzenleme yapıldığında ise

$$\left[\left(1-\zeta^2\right)\frac{d^2}{d\zeta^2} - 2\zeta\frac{d}{d\zeta} + l\left(l+1\right) - \frac{m^2}{1-\zeta^2} \right] P_{lm} = 0 \tag{1.28}$$

elde edilir. Bu diferansiyel denklemin çözümü ise

$$P_{lm}(\zeta) = \left(1-\zeta^2\right)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m P_l(\zeta)}{d\zeta^m} \tag{1.29}$$

ile verilen Asosiye Legendre polinomlarıdır. Burada $l \geq m \geq 0$ dır. Asosiye Legendre polinomları için çok sayıda analitik ifade vardır (Guseinov 1995). Bunlardan birkaçı aşağıda verilmiştir:

$$P_{lm}(Cos\theta) = \sum_{k=0}^{l-\lambda} a_{l\lambda}^k \left(Cos\frac{\theta}{2} \right)^{\lambda+2k} \left(Sin\frac{\theta}{2} \right)^{2l-\lambda-2k} \tag{1.30}$$

burada

$$a_{l\lambda}^k = \left[\frac{2l+1}{2} \frac{F_l(2l)}{F_{l+\lambda}(2l)} \right]^{1/2} (-1)^{l-k} F_k(l) F_{\lambda+k}(l) \tag{1.31}$$

biçiminde tanımlanmıştır ve F'ler

$$F_m(n) = \frac{n!}{m!(n-m)!} \tag{1.32}$$

biçiminde tanımlanan binom katsayılarıdır. İkinci bir analitik ifade, $x = \cos\theta$ olmak üzere

$$P_{l\lambda}(x) = \left(1-x^2\right)^{\lambda/2} \sum_k b_{l\lambda}^k x^{l-\lambda-2k} \tag{1.33}$$

şeklindedir (Guseinov 1995). Burada

$$b_{l\lambda}^{k} = \frac{1}{2^{l}}\left[\frac{2l+1}{2F_{\lambda}(l)F_{\lambda}(l+\lambda)}\right]^{1/2}(-1)^{k}F_{k}(\lambda+k)F_{l-k}(2l-2k)F_{l-\lambda-2k}(l-k) \qquad (1.34)$$

şeklinde tanımlanmıştır ve $0 \le k \le \frac{1}{2}\left\{l-\lambda-\frac{1}{2}\left[1-(-1)^{l-\lambda}\right]\right\}$ dir. Üçüncü bir analitik ifade ise

$$P_{lm}(x) = \frac{\left(1-x^{2}\right)^{\frac{|m|}{2}}}{2^{l}l!}\left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}\right]^{1/2}\sum_{i=s}^{l}(-1)^{l-i}F_{i}(l)(l+|m|)!F_{l+|m|}(2i)x^{2i-l-|m|} \qquad (1.35)$$

dir (Çetinkaya 2006). Burada $l+|m|$ çift sayı ise $s = \frac{l+|m|}{2}$, tek sayı ise $s = \frac{l+|m|+1}{2}$ dir.

Asosiye Legendre polinomlarının bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

$$P_{l\lambda}(x) = (-1)^{l-\lambda}P_{l\lambda}(-x) \qquad (1.36)$$

$$P_{l\lambda}(\pm 1) = (\pm 1)^{l}\sqrt{\frac{2l+1}{2}} \qquad \delta > 0 \qquad (1.37)$$

$$\frac{2}{2l+1}\sum_{\lambda=0}^{l}\frac{2}{1+\delta_{\lambda_{0}}}P_{l\lambda}^{2}(x) = 1 \qquad (1.38)$$

Asosiye Legendre polinomları aşağıdaki tekrarlama bağıntıları kullanılarak da hesaplanabilir (Arfken ve Weber 1969).

$$(2l+1)x\,P_{lm} = (l-m+1)P_{l+1}^{m} + (l+m)P_{l-1}^{m} \qquad (1.39)$$

$$P_{n,n+1} - \frac{2mx}{\left(1-x^2\right)^{1/2}} P_{n,m} + \left[n(n+1) - m(m-1)\right] P_{n,m-1} = 0 \tag{1.40}$$

(1.27) ile verilen Rodrigues bağıntısından yararlanılarak türetilen Asosiye Legendre polinomları normalize değildir. Asosiye Legendre polinomların normalizasyon katsayısı

$$N_{lm} = (-1)^{(m+|m|)/2} \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} \tag{1.41}$$

ile verilir. Bu durumda normalize $\Theta(\theta)$ fonksiyonu

$$\Theta_{lm}(\theta) = (-1)^{(m+|m|)/2} \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_{lm}(Cos\theta) \tag{1.42}$$

olarak elde edilir. Bu durumda (1.19) eşitliği ile tanımlanan küresel harmonikler (1.22) ve (1.42) eşitlikleri kullanılarak

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = (-1)^{(m+|m|)/2} \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_{lm}(Cos\theta) e^{im\varphi} \tag{1.43}$$

şeklinde elde edilir. Küresel harmoniklerin bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

$$Y_{l-m}(\theta,\varphi) = (-1)^m Y_{lm}^*(\theta,\varphi) \tag{1.44}$$

$$\int_{\Omega} Y_{lm}^*(\theta,\varphi) Y_{lm}(\theta,\varphi) d\Omega = \delta_{ll'}\delta_{mm'} \tag{1.45}$$

Küresel harmonikler,

$$Y_{lm}(\theta,\varphi)=Cos\theta\left[\frac{(2l+1)(2l-1)}{(l+m)(l-m)}\right]^{1/2}Y_{l-1,m}(\theta,\varphi)-\left[\frac{(2l+1)(l+m-1)(l-m-1)}{(2l-3)(l+m)(l-m)}\right]^{1/2}Y_{l-2,m}(\theta,\varphi) \qquad (1.46)$$

tekrarlama bağıntısından da hesaplanabilir (Weniger ve Steinborn 1982). Bazı küresel harmonikler Çizelge 1.1'de verilmiştir (Aygün ve Zengin 1998).

Çizelge 1.1 $l = 0,1,2,3$ için (1.43) eşitliğinden elde edilen olası küresel harmonikler

l	m	$Y_{lm}(\theta,\varphi)$
0	0	$Y_{00}=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$Y_{10}=\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}Cos\theta$
	±1	$Y_{1\pm1}=\mp\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2}Sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$
2	0	$Y_{20}=\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}\left(3Cos^2\theta-1\right)$
	±1	$Y_{2\pm1}=\mp\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2}Sin\theta Cos\theta\, e^{\pm i\varphi}$
	±2	$Y_{2\pm2}=\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2}Sin^2\theta\, e^{\pm 2i\varphi}$
3	0	$Y_{30}=\left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2}\left(5Cos^3\theta-3Cos\theta\right)$
	±1	$Y_{3\pm1}=\mp\left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2}Sin\theta\left(5Cos^2\theta-1\right)e^{\pm i\varphi}$
	±2	$Y_{3\pm2}=\left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2}Sin^2\theta Cos\theta\; e^{\pm 2i\varphi}$
	±3	$Y_{3\pm3}=\mp\left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2}Sin^3\theta\, e^{\pm 3i\varphi}$

Hidrojen atomunun dalga fonksiyonlarının radyal kısmını elde etmek için şimdi de (1.17) denkleminin sol tarafı (1.18) denkleminde yapıldığı gibi $C = l(l+1)$ sabitine eşitlenirse atomik birimlerde

$$\left[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2} + (E-U)\right]R_{n,l}(r) = 0 \tag{1.47}$$

elde edilir. Bu denklemde U, elektronun (1.14) eşitliği ile verilen Coulomb potansiyel enerjisini, $\frac{l(l+1)}{r^2}$ ise ilgili açısal momentumun karesi ile orantılı olan potansiyel enerjiyi temsil etmektedir. Bu iki potansiyel enerjinin toplamına etkin potansiyel enerji denir. Yani

$$U_{et} = U + \frac{l(l+1)}{r^2} \tag{1.48}$$

biçiminde yazılırsa (1.47) denklemi

$$\left[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) + (E - U_{et}(r))\right]R_{n,l}(r) = 0 \tag{1.49}$$

şeklini alır. Bu denklemde (1.14) eşitliği ile verilen Coulomb potansiyel enerjisi de kullanılarak ve $\alpha = 2\sqrt{-2E_{nl}}$ tanımlaması yapılırsa

$$\left[\frac{d^2}{d(\alpha r)^2} + \frac{2}{(\alpha r)}\frac{d}{d(\alpha r)} + \frac{2Z}{\alpha(\alpha r)} - \frac{l(l+1)}{(\alpha r)^2}\right]R_{n,l}(r) = 0 \tag{1.50}$$

elde edilir. Bu denklemde de $\rho = \alpha r$ ve $\frac{2Z}{\alpha} = \gamma = n$ tanımları kullanılırsa

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{d}{d\rho} - \frac{1}{4} + \frac{\gamma}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]R_{n,l}(\rho) = 0 \tag{1.51}$$

bulunur. Burada ρ, bağımsız değişken, γ ise baş kuantum sayısı $(\gamma = n)$ adı verilen bir sabittir.

(1.51) denklemi $\rho \to \infty$, $\rho \to 0$ ve 0 ile ∞ arasındaki ara bölge için ayrı ayrı çözülür. Bu üç çözümün çarpımı ise $R_{nl}(\rho)$ radyal çözüm fonksiyonunu verir.

$\rho \to \infty$ limitinde (1.51) denklemi,

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{1}{4}\right) R_{n,l}(\rho) = 0 \tag{1.52}$$

biçimini alır. Bu denklemin çözümü ise

$$R_{n,l}(\rho \to 0) = (sabit) e^{\pm \rho/2} \tag{1.53}$$

dir. Buradaki $e^{+\rho/2}$ durumunda $\rho \to \infty$ iken $R \to \infty$' a gider. Kesim 1.1'de verilen kuantum mekaniğinin dalga fonksiyonu ile ilgili olan 1. postülasına göre dalga fonksiyonunun sonlu değer alması gerekir. Bu nedenle $\rho \to \infty$ limitinde $R \to \infty$'a gittiğinden bu çözüm fiziksel bir çözüm olamaz. Buna göre başlangıç koşulları uygun seçilerek sabit=1 yapılırsa (1.53) fonksiyonu fiziksel çözüm olarak

$$R_{n,l}(\rho \to \infty) = e^{-\rho/2} \tag{1.54}$$

halini alır.

$r \to 0$ limitinde $(1/4)$ ve (γ/ρ) terimleri diğer terimler yanında ihmal edilebilir ve (1.51) denklemi

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{d}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right] R_{n,l}(\rho) = 0 \tag{1.55}$$

biçiminde olur. Bu diferansiyel denklem düzenlenirse

$$\frac{d^2}{d\rho^2}(\rho R_{n,l}) - \frac{l(l+1)}{\rho^2}(\rho R_{n,l}) = 0 \tag{1.56}$$

elde edilir. Bu denklemin çözümü ise $\rho \to 0$ limitinde

$$R_{n,l}(\rho \to 0) = \rho^l \tag{1.57}$$

olarak elde edilir. Böylece $r \to \infty$ ve $r \to 0$ limitlerinde dalga fonksiyonları elde edilmiş olur. Bu iki durum dışındaki ara bölgedeki radyal fonksiyon da $f_{n,l}(\rho)$ biçiminde düşünülürse bu durumda $R_{n,l}(\rho)$ bu üç fonksiyonun çarpımı olarak

$$R_{n,l}(\rho) = e^{-\rho/2} \rho^l \; f_{n,l}(\rho) \tag{1.58}$$

biçiminde bir fonksiyon olmalıdır. Buradaki $f_{n,l}$ nin açık ifadesini elde etmek için (1.58) ile verilen fonksiyon (1.51) denkleminde yerine yazılırsa

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{d}{d\rho} - \frac{1}{4} + \frac{\gamma}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right] e^{-\rho/2} \rho^l \, f_{n,l}(\rho) = 0 \tag{1.59}$$

olur. Buradan

$$\left\{\rho\frac{d^2}{d\rho^2} + [2(l+1) - \rho]\frac{d}{d\rho} + [\gamma - (l+1)]\right\} f_{n,l}(\rho) = 0 \tag{1.60}$$

bulunur. Bu denklemde $j = 2l+1$, $q = \gamma + l = n + l$ ve $f_{n,l}(\rho) = L_{qj}(\rho)$ tanımları kullanılırsa (1.60) denklemi

$$\left[\rho\frac{d^2}{d\rho^2} + (j+1-\rho)\frac{d}{d\rho} + (q-j)\right] L_{qj}(\rho) = 0 \tag{1.61}$$

şeklini alır. Buradaki L_{qj}'ye Asosiye Laguerre polinomları denir. Bu denklemde $j = 0$ alınırsa denklem

$$\left[\rho\frac{d^2}{d\rho^2} + (1-\rho)\frac{d}{d\rho} + q\right]L_q(\rho) = 0 \tag{1.62}$$

halini alır. Bu denklemin çözümü normal Laguerre polinomları olarak adlandırılır ve

$$L_q(\rho) = e^{\rho}\,\frac{d^q}{d\rho^q}\left(\rho^q\, e^{-\rho}\right) \tag{1.63}$$

Rodrigues formülünden türetilir (Arfken ve Weber 1995). Kuantum sayısı $j \neq 0$ olduğu zaman çözüm fonksiyonu (1.61) denkleminden bulunur. (1.61) denkleminin çözümlerine de daha önce de belirtildiği gibi Asosiye Laguerre polinomları denir ve Asosiye Laguerre polinomları, normal Laguerre polinomları kullanılarak

$$L_{qj}(\rho) = \frac{d^j}{d\rho^j}L_q(\rho) \tag{1.64}$$

formülünden türetilir. Bu şekilde elde edilen Asosiye Laguerre polinomları normalize değildir. Asosiye Laguerre polinomlarının normalizasyon katsayıları atomik birimlerde

$$N_{n,l} = -\left\{\left(\frac{2Z}{n}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right\}^{1/2} \tag{1.65}$$

ile verilir. Böylece $\rho = \frac{2Z}{n}r$'de kullanılarak $R_{n,l}(r)$ radyal fonksiyonu

$$R_{n,l}(r) = -\left\{\left(\frac{2Z}{n}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right\}^{1/2} e^{-\frac{Z}{n}r} L_{q\,j}\left(\frac{2Z}{n}r\right) \tag{1.66}$$

olarak elde edilmiş olur. Burada $L_{q\,j}$ nin

$$L_{q\,j}\left(\frac{2Z}{n}r\right) = \sum_{s=0}^{q-j}(-1)^{s+j}\frac{(q!)^2}{s!(s+j)![q-(s+j)]!}\left(\frac{2Z}{n}r\right)^s \tag{1.67}$$

biçimindeki açık ifadesi kullanılarak daha elverişli bir bağıntı elde edilebilir (Arfken ve Weber 1995). (1.67) denkleminde daha önce tanımlanan $q = n + l$ ve $j = 2l + 1$ kullanılır ve bu şekilde elde edilen Asosiye Laguerre polinomu (1.66) ifadesinde yerine yazılırsa

$$R_{nl}(r) = -\left[\left(\frac{2Z}{n}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right]^{1/2}\left(\frac{2Z}{n}r\right)^l e^{-\frac{Z}{n}r}\left[-\sum_{s=0}^{n-l-1}(-1)^s \frac{[(n+l)!]^2}{s!(s+2l+1)!(n-s-l-1)!}\left(\frac{2Z}{n}r\right)^s\right] \tag{1.68}$$

bulunur. Bu ifade $s + l = n' - 1$, $\frac{Z}{n} = \zeta_n$ tanımları yapılarak yeniden düzenlenirse

$$R_{n,l}(r) = \left[\frac{(n-l-1)!(n+l)!}{2n}\right]^{1/2} \sum_{n'=l+1}^{n}(-1)^{n'-l-1}\frac{(2\zeta_n)^{n'+1/2}\, r^{n'-1}}{(n'-l-1)!(n'+l)!(n-n')!} e^{-\zeta_n r} \tag{1.69}$$

elde edilir. İlk kez (1.5) ifadesinde karşılaşılan slater atom orbitalinin radyal kısmının açık ifadesi

$$R_{n'}(\zeta_n, r) = \frac{(2\zeta_n)^{n'+1/2}}{\sqrt{(2n')!}} r^{n'-1} e^{-\zeta_n r} \tag{1.70}$$

(1.69) denkleminde kullanılırsa ve

$$W_{nn'}^{l} = (-1)^{n'-l-1}\left[\frac{1}{2n} F_{n'-l-1}(n-l-1) F_{n'+l}(n+l) F_{n'+l}(2n')\right]^{1/2} \tag{1.71}$$

katsayıları tanımlanırsa hidrojene ait dalga fonksiyonunun radyal kısmı

$$R_{n,l}(r) = \sum_{n'=l+1}^{n} W_{nn'}^{l} R_{n'}(\zeta_n, r) \tag{1.72}$$

olarak elde edilir. Bu durumda hidrojene ait dalga fonksiyonu (1.16) denkleminde R yerine yazılarak

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = \left(\sum_{n'=l+1}^{n} W_{nn'}^{l} R_{n'}(\zeta_n, r)\right) Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{1.73}$$

olarak elde edilir. $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$ fonksiyonları ortogonâldir. Yani

$$\int_{\tau} \psi_{nlm}^{*}(r,\theta,\varphi)\psi_{n'l'm'}(r,\theta,\varphi) d\tau = \delta_{nn'}\,\delta_{ll'}\,\delta_{mm'} \tag{1.74}$$

Bazı hidrojen dalga fonksiyonları Çizelge 1.2'de verilmiştir (Aygün ve Zengin 1998).

Çizelge 1.2 $n = 1, 2$ *ve* 3 için hidrojen dalga fonksiyonları

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

$$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$$

$$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z\,r}{a_0}e^{-Zr/2a_0}Cos\theta$$

$$\psi_{21\pm1} = \frac{\mp 1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z\,r}{a_0}e^{-Zr/2a_0}Sin\theta\; e^{\pm i\varphi}$$

$$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(27-18\frac{Z\,r}{a_0}+2\frac{Z^2 r}{a_0^2}\right)e^{-Zr/3a_0}$$

$$\psi_{310} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6-\frac{Z\,r}{a_0}\right)\frac{Z\,r}{a_0}e^{-Zr/3a_0}Cos\theta$$

$$\psi_{31\pm1} = \frac{\mp 1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6-\frac{Z\,r}{a_0}\right)\frac{Z\,r}{a_0}e^{-Zr/3a_0}Sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$$

$$\psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2 r^2}{a_0^2}e^{-Zr/3a_0}\left(3Cos^2\theta-1\right)$$

$$\psi_{32\pm1} = \frac{\mp 1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2 r^2}{a_0^2}e^{-Zr/3a_0}Sin\theta\, Cos\theta\, e^{\pm i\varphi}$$

$$\psi_{32\pm2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2 r^2}{a_0^2}e^{-Zr/3a_0}Sin^2\theta\; e^{\pm 2i\varphi}$$

Daha önce de belirtildiği gibi bu dalga fonksiyonları potansiyel enerji fonksiyonunun küresel simetrik olması durumunda Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilen fonksiyonlardır. Hidrojen atomundan büyük atomlarda ve bütün moleküllerde elektronun maruz kaldığı elektriksel potansiyel, küresel simetrik değildir. Bu durumda sistemin dalga fonksiyonunun elde edilmesi için bazı yaklaşımlar yapmak gerekir. Bu yaklaşımlardan en önemlisi Özuyumlu Alan (Self Consistent Field, SCF) yöntemidir. Tek elektron çok merkezli problemlerin tam çözümünün mümkün olmaması nedeniyle özuyumlu alan yaklaşımı içerisinde yeni

bir yaklaşım daha yapmak gerekir. Bu yaklaşım ise Hartree-Fock (HF) yaklaşımıdır (Hartree 1928, Fock 1930) ve bu şekilde elde edilen dalga fonksiyonlarına Hartree-Fock Özuyumlu Alan (HF-SCF) dalga fonksiyonları denir. Bu fonksiyonlar Kesim 1.3'de kısaca anlatılmıştır.

1.3 Hartree-Fock Özuyumlu Alan Dalga Fonksiyonları

Hartree-Fock özuyumlu alan dalga fonksiyonları (HF-SCF) küresel simetrik olan bir etkin potansiyel ile elektronun etkileşimini göz önüne alarak elde edilen bir elektron dalga denkleminin çözümleridir. Bu nedenle HF-SCF dalga fonksiyonlarının açısal kısımları, Kesim 1.2'de elde edilen Hidrojen dalga fonksiyonlarının açısal kısmı $(Y_{lm}(\theta,\varphi))$ ile aynıdır. HF-SCF dalga fonksiyonlarının radyal kısmı ise periyodik tablonun tamamı için yaklaşık olarak, bazı atomlar için ise yüksek hassasiyetle sayısal olarak bilgisayar ile hesaplanabilmektedir. Bu radyal fonksiyon için analitik bir ifade ise Slater tarafından

$$R(r)=\frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}}r^{n-1}e^{-\zeta r} \tag{1.75}$$

biçiminde önerilmiştir. Hidrojen atomu dalga fonksiyonunun açısal kısmı da kullanıldığında HF-SCF dalga fonksiyonlarının en önemlisi

$$\chi_{nlm}(\zeta,r)=\frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}}r^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{1.76}$$

tek bir fonksiyon biçiminde yazılır. Bu fonksiyonda ζ, Slater kuralları adı verilen kurallardan elde edilirse fonksiyon Slater Atom orbitali olarak, başka yöntemlerle hesaplandığında ise Slater-tipi atom orbitali (STO) yada Slater-tipi fonksiyon olarak adlandırılır. ζ 'nın belirlenmesi için Slater-kuralları aşağıda verilmiştir (Slater 1930);

i) Belirli bir elektron için etkin çekirdek yükü

$$Z_{nl} = Z - \gamma \tag{1.77}$$

bağıntısından bulunur. Buradaki Z çekirdeğin gerçek yükü, γ ise verilen *nl* yörüngemsisindeki elektrona ait perdeleme sabitidir.

ii) Perdeleme sabitlerini bulmak için elektronlar aşağıdaki gruplara ayrılırlar:

$(1s), (2s,2p), (3s,3p), (3d), (4s,4p), (4d), (4f), (5s,5p), \ldots$

Bu yaklaşık olarak orbitallerin enerji seviyelerine veya elektronların çekirdekten uzaklığına göre yapılan bir sıralamadır ve içten dışa doğru alınmıştır.

iii) Bu grupların perdeleme sabitine katkısı şu şekilde bulunur:

(a) İncelenen elektronun bulunduğu grubun dışındaki gruplarda bulunan elektronların katkısı sıfırdır.

(b) Aynı gruptaki her fazla elektron için katkı 0.35 dir. Eğer incelenen elektron (1s) grubunda ise ikinci elektrondan gelen perdeleme sabiti 0.30 alınır.

(c) İncelenen elektron (s,p) gruplarından birinde ise, bir iç gruptaki her elektron için 0.85, daha iç gruplardaki her elektron için 1.0 katkı alınır. Sonuncu halde "tam perdeleme vardır" denir.

(d) İncelenen elektron d veya f grubunda ise içteki bütün elektronlar için tam perdeleme kabul edilir ve perdeleme sabitinin her birinin katkısı 1.0 olarak alınır.

iv) K, L ve M kabukları için $n' = n$ alınır. N, O ve P kabukları için ise n' sırasıyla 3.7, 4.0 ve 4.2 olarak alınır.

ζ perdeleme sabitini hesaplama yöntemlerinden biri de özuyumlu alan yöntemidir. Bu yöntemde ζ sabiti varyasyon parametresi olarak göz önüne alınır. Bu amaçla atomun her bir elektronu yalnızca bir tane Slater fonksiyonu ile anlatılır. Bu şekilde varyasyon ilkesi ile elde edilen dalga fonksiyonları en iyi atom orbitali

olarak adlandırılır (Roothaan 1960). Bu şekilde belirlenen Slater fonksiyonlarına Slater-tipi atom orbitali yada Slater-tipi fonksiyon denir. Clementi ve Raimondi (1963, 1967) özuyumlu alan yöntemini kullanarak atom numarası 2'den 86'ya kadar olan atomlar için perdeleme sabitlerini hesaplamışlardır.

ζ'nın bulunması için başka bir yaklaşım ise Burns (1964) tarafından önerilmiştir ve sistemin önemli bir niceliğini örneğin r'nin veya $\frac{1}{r}$ nin ortalama değerini en iyi verecek tek bir Slater –tipi atom orbitalini aramaya dayanır.

Çizelge 1.3'de karbon atomunun 2s, 2p kükürt atomunun 3s, 3p ve bakır atomunun 3d orbitalleri için perdeleme sabitleri verilmiştir (Burns 1964, Clementi ve Raimondi 1963).

Çizelge 1.3 Tek bir STO için farklı yöntemlerle elde edilen perdeleme sabitleri

Atom	Orbital	Slater Kuralları	Clementi ve Raimondi Kuralları	Burns Kuralları
C	2s	1,625	1,608	1,550
C	2p	1,625	1,568	1,325
S	3s	2,883	2,122	1,97
S	3p	2,883	1,827	1,52
Cu	3d	2,62	4,40	3,70

2. STO'lar ÜZERİNDEN KİNETİK ENERJİ İNTEGRALLERİ

Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden iki-merkezli kinetik enerji integrallerinin eliptik koordinatlar kullanılarak hesaplanmasında kuantum sayılarının çoğu durumları için overlap integralleri ile karşılaşılır. Bu nedenle Kesim 2.1.1'de slater-tipi atom orbitalleri üzerinden bir-merkezli overlap integrallerinin, Kesim 2.1.2'de ise slater-tipi atom orbitalleri üzerinden iki-merkezli overlap integrallerinin eliptik koordinatlar kullanılarak elde edilen analitik ifadesi (Guseinov ve ark. 1998) incelenecektir.

2.1 Slater-tipi Atom Orbitalleri Üzerinden Overlap İntegralleri

2.1.1 Slater-tipi Atom Orbitalleri Üzerinden Bir-Merkezli Overlap İntegralleri

Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden bir-merkezli overlap integralleri

$$S_{nlm,n'l'm'}(\zeta,\zeta') = \int_{\tau} \chi^{*}_{nlm}(\zeta,\vec{r}\,)\chi_{n'l'm'}(\zeta',\vec{r}\,)d\tau \tag{2.1}$$

biçiminde tanımlanır. Bu integralde Slater-tipi atom orbitallerinin (1.76) eşitliğinde verilen açık ifadesi yerine yazılırsa

$$S_{nl\lambda,n'l'\lambda}(\zeta,\zeta') = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}(2\zeta')^{n'+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!(2n')!}} \int_{\tau} r_a^{n-1} e^{-\zeta r}\, Y^{*}_{lm}(\theta,\varphi)\, r^{n'-1} e^{-\zeta' r}\, Y_{l'm'}(\theta,\varphi)d\tau \tag{2.2}$$

elde edilir. Bu integralin çözümü, küresel harmoniklerin (1.45) eşitliği ile verilen ortogonallik bağıntısı ve Gama fonksiyonları kullanılarak

$$S_{nl\lambda,n'l'\lambda}(\zeta,\zeta') = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}(2\zeta')^{n'+\frac{1}{2}}}{(\zeta+\zeta')^{n+n'+1}} \frac{(n+n')!}{\sqrt{(2n)!(2n')!}} \delta_{ll'}\delta_{mm'} \tag{2.3}$$

biçiminde elde edilir.

2.1.2 Slater-Tipi Atom Orbitalleri Üzerinden İki-Merkezli Overlap İntegralleri

Slater atom orbitallerini içeren overlap integralleri,

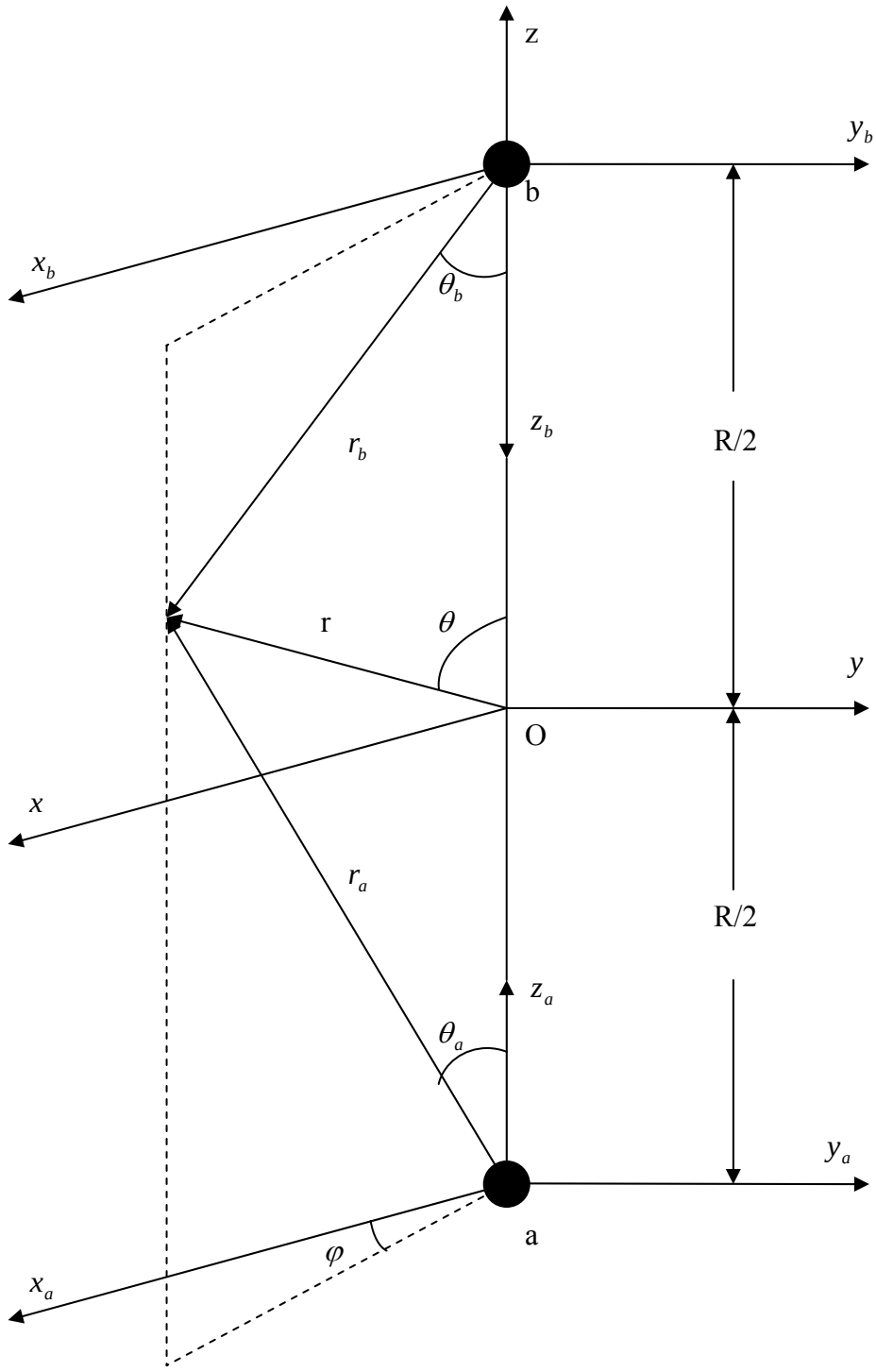
$$S_{nlm,n'l'm'}\left(\zeta,\zeta',\vec{R}_{ab}\right)=\int_{\tau}\chi^{*}_{nlm}\left(\zeta,\vec{r}_a\right)\chi_{n'l'm'}\left(\zeta',\vec{r}_b\right)d\tau \tag{2.4}$$

biçiminde tanımlanır. Burada $\chi_{nlm}\left(\zeta,\vec{r}_a\right)$ herhangi bir a atomunun, $\chi_{n'l'm'}\left(\zeta',\vec{r}_b\right)$'de herhangi bir b atomunun çekirdeğinde merkezlenmiş Slater-tipi atom orbitalleridir. Overlap integrallerinin hesaplanması için literatürde bir çok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan biri Jones (1981) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada Jones overlap integrallerini hesaplamak için Taylor seri açılımından yararlanmıştır. Jones tarafından yapılan başka bir çalışmada (1992) overlap integrallerinin çözümü için Löwdin'in α fonksiyonu (Löwdin 1953) kullanılarak b çekirdeğinde merkezlenmiş Slater-tipi atom orbitalleri a merkezine taşınmış ve böylelikle ortaya çıkan tek merkezli integral için analitik ifadeler bulunmuştur. Ayrıca Bhattacharya ve Dhabal (1986), bu integrallerin çözümü için Fourier dönüşüm yönteminden yararlanmışlardır.

Guseinov ve ark. (1998) overlap integrallerini hesaplamak için eliptik koordinatlardan yararlanmışlardır. Overlap integrallerinin çözümünde eliptik koordinatlardan yararlanılması, yukarıda sözü edilen yöntemlere göre daha yararlıdır. Çünkü yukarıda sözü edilen yöntemler her ζ değeri için kararlı sonuçlar vermemektedir. Örneğin Jones (1987) overlap integrallerini hesaplamak için ζ'nın küçük ve büyük değerlerine göre farklı analitik ifadeler kullanmıştır.

Küresel koordinatlardan eliptik koordinatlara geçmek için Şekil 2.1'de gösterildiği gibi z eksenleri birbirinin zıttı yönde yönelmiş iki kartezyen koordinat sistemi göz önüne alınır. Buradaki $\left(x_a y_a z_a\right)$ kartezyen koordinat sisteminin merkezinde a atomunun çekirdeği, $\left(x_b y_b z_b\right)$ kartezyen koordinat sistemenin merkezinde ise b atomunun çekirdeği bulunmaktadır. Elektronun a çekirdeğine olan uzaklığı r_a, b çekirdeğine olan uzaklığı ise r_b dir. R_{ab} ise a ile b çekirdeği arasındaki

uzaklıktır. (xyz) kartezyen koordinat sistemi ise $(x_a y_a z_a)$ ile $(x_b y_b z_b)$kartezyen koordinat sistemlerinin ortasında merkezlenmiş genel koordinat sistemidir.



Şekil 2.1: Eliptik koordinatlar

(2.4) eşitliği ile verilen integrali çözmek için $(r\theta\varphi)$ küresel koordinatlarından $(\mu\nu\varphi)$ eliptik koordinatlarına geçmek gerekir. Elektronun eliptik koordinatları,

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R_{ab}} \qquad \nu = \frac{r_a - r_b}{R_{ab}} \qquad \varphi = \varphi_a - \varphi_b \tag{2.5}$$

dönüşüm formülleri yardımıyla bulunur. Burada $1 \le \mu \le \infty$, $-1 \le \nu \le +1$, $0 \le \varphi \le 2\pi$ şeklindedir. $(x_a y_a z_a)$, $(x_b y_b z_b)$, (xyz) kartezyen koordinatlarından $(\mu\nu\varphi)$ eliptik koordinatlarına

$$x = x_a = x_b = \frac{R_{ab}}{2}\left[\left(\mu^2 - 1\right)\left(1 - \nu^2\right)\right]^{1/2} \cos\varphi \tag{2.6}$$

$$y = y_a = y_b = \frac{R_{ab}}{2}\left[\left(\mu^2 - 1\right)\left(1 - \nu^2\right)\right]^{1/2} \sin\varphi \tag{2.7}$$

$$z_a = \frac{R_{ab}}{2}\left(1 + \mu\nu\right) \tag{2.8}$$

$$z_b = \frac{R_{ab}}{2}\left(1 - \mu\nu\right) \tag{2.9}$$

$$z = \frac{R_{ab}}{2}\mu\nu \tag{2.10}$$

dönüşüm bağıntılarıyla geçildiğini görmek kolaydır. Ayrıca eliptik koordinatlarda hacim elemanı,

$$dV = \frac{R_{ab}^3}{8}\left(\mu^2 - \nu^2\right) d\mu\, d\nu\, d\varphi \tag{2.11}$$

biçimindedir. $\cos\theta_a$, $\cos\theta_b$, $\sin\theta_a$ ve $\sin\theta_b$ ise eliptik koordinatlarda

$$\cos\theta_a = \frac{1+\mu\nu}{\mu+\nu} \qquad \sin\theta_a = \frac{\left[\left(\mu^2-1\right)\left(1-\nu^2\right)\right]^{1/2}}{\mu+\nu} \tag{2.12}$$

$$\cos\theta_b = \frac{1-\mu\nu}{\mu-\nu} \qquad \sin\theta_b = \frac{\left[\left(\mu^2-1\right)\left(1-\nu^2\right)\right]^{1/2}}{\mu-\nu} \tag{2.13}$$

biçiminde bulunur. (2.5) eşitliğinden elektronun a ve b çekirdeklerine olan uzaklıkları eliptik koordinatlarda

$$r_a = \frac{R_{ab}}{2}\left(\mu+\nu\right) \tag{2.14}$$

$$r_b = \frac{R_{ab}}{2}\left(\mu-\nu\right) \tag{2.15}$$

olarak elde edilir.

Slater atom orbitallerinin (1.76) eşitliğindeki açık şekli $m = m' = \lambda$ durumu için (2.4)'de yerine yazılırsa

$$S_{nl\lambda,n'l'\lambda}\left(\zeta,\zeta',\vec{R}_{ab}\right) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}(2\zeta')^{n'+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!(2n')!}} \int_\tau r_a^{n-1}\, e^{-\zeta r_a}\, S_{l\lambda}\left(\theta_a\,\varphi_a\right) r_b^{n'-1}\, e^{-\zeta' r_b}\, S_{l'\lambda}\left(\theta_b\,\varphi_b\right) d\tau \tag{2.16}$$

bulunur. (2.13)'de $S_{l\lambda}\left(\theta\varphi\right)$'nin (1.43) eşitliği ile verilen açık ifadesi yazılarak eliptik koordinatlara geçilirse

$$S_{nl\lambda,n'l'\lambda}\left(\zeta,\zeta',\vec{R}_{ab}\right) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}(2\zeta')^{n'+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!(2n')!}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_\lambda^\infty \int_{-1}^{1} \int_0^{2\pi} \left[\frac{R}{2}\left(\mu+\nu\right)\right]^{n-1} e^{-\zeta\frac{R}{2}(\mu+\nu)} \left[\frac{R}{2}\left(\mu-\nu\right)\right]^{n'-1} e^{-\zeta'\frac{R}{2}(\mu-\nu)}$$

$$\times P_{l|\lambda|}\left(\frac{1+\mu\nu}{\mu+\nu}\right) P_{l'|\lambda|}\left(\frac{1-\mu\nu}{\mu+\nu}\right) \begin{Bmatrix} \cos^2|\lambda|\,\varphi & \lambda \geq 0 \\ \sin^2|\lambda|\,\varphi & \lambda < 0 \end{Bmatrix} \frac{R^3}{8}\left(\mu^2-\nu^2\right) d\mu\, d\nu\, d\varphi \tag{2.17}$$

elde edilir. Burada

$$P_{l|\lambda|}\left(\frac{1+\mu\nu}{\mu+\nu}\right)P_{l'|\lambda|}\left(\frac{1-\mu\nu}{\mu-\nu}\right)=\sum_{\alpha=-|\lambda|}^{l}{}^{(2)}\sum_{\beta=|\lambda|}^{l'}{}^{(2)}\sum_{q=0}^{\alpha+\beta}g_{\alpha\beta}^{q}\left(l|\lambda|,l'|\lambda|\right)\frac{(\mu\nu)^q}{(\mu+\nu)^{\alpha}(\mu-\nu)^{\beta}} \qquad (2.18)$$

şeklinde yazılabilir. (2.18) ifadesindeki $g_{\alpha\beta}^{q}$,

$$g_{\alpha\beta}^{q}\left(l\lambda,l'\lambda\right)=F_q\left(\alpha+\lambda,\beta-\lambda\right)\sum_{k=0}^{\lambda}(-1)^k F_k\left(\lambda\right)D_{\alpha+2\lambda-2k}^{l\lambda}D_{\beta}^{l'\lambda} \qquad (2.19)$$

ile verilir (Guseinov 1995). Burada

$$D_{\beta}^{l\lambda}=\frac{1}{2^l}(-1)^{(\varepsilon-\beta)/2}\left[\frac{2l+1}{2}\frac{F_l\left(l+\lambda\right)}{F_{\lambda}\left(l\right)}\right]^{1/2}F_{(l-\beta)/2}\left(l\right)F_{\beta-\lambda}\left(l+\beta\right) \qquad (2.20)$$

şeklinde tanımlanır. (2.16) ifadesindeki $F_i(k,s)$ katsayıları genelleştirilmiş binom katsayıları olarak adlandırılır. Genelleştirilmiş binom katsayıları ise

$$F_i\left(k,s\right)=\sum_{j=0}^{s}(-1)^j F_j\left(s\right)F_{i-j}\left(k\right) \qquad (2.21)$$

şeklinde tanımlanır. Burada $s=\min\left(i,s,k-i\right)$ dir. (2.17) ifadesinde (2.18) kullanılır ve φ üzerinden integral alınırsa

$$S_{nl\lambda,n'l'\lambda}\left(\zeta,\zeta',R_{ab}\right)=N_{nn'}\left(p,t\right)\sum_{\alpha=-|\lambda|}^{l}{}^{(2)}\sum_{\beta=|\lambda|}^{l'}{}^{(2)}\sum_{q=0}^{\alpha+\beta}g_{\alpha\beta}^{q}\left(l|\lambda|,l'|\lambda|\right)$$

$$\times\int_{1}^{\infty}\int_{-1}^{1}(\mu\nu)^q(\mu+\nu)^{n-\alpha}(\mu-\nu)^{n'-\beta}e^{-p\mu}e^{-pt\nu}d\mu\,d\nu \qquad (2.22)$$

elde edilir. Burada

$$N_{nn'}(p,t)=\frac{\left[p(1+t)\right]^{n+\frac{1}{2}}\left[p(1-t)\right]^{n'+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!(2n')!}} \tag{2.23}$$

$$p=\frac{R_{ab}}{2}(\zeta+\zeta') \tag{2.24}$$

$$t=\frac{(\zeta-\zeta')}{(\zeta+\zeta')} \tag{2.25}$$

$$Q_{i\,j}^{k}(p,t)=\int_{1}^{\infty}\int_{-1}^{1}(\mu\nu)^{k}(\mu+\nu)^{i}(\mu-\nu)^{j}e^{-p\mu}e^{-pt\nu}\,d\mu\,d\nu \tag{2.26}$$

tanımı kullanılırsa (2.22) denklemi

$$S_{nl\lambda,n'l'\lambda}(P,t)=N_{nn'}(p,t)\sum_{\alpha=-|\lambda|}^{l}{}^{(2)}\sum_{\beta=|\lambda|}^{l'}{}^{(2)}\sum_{q=0}^{\alpha+\beta}g_{\alpha\beta}^{q}\left(l\,|\lambda|,l'|\lambda|\right)Q_{n-\alpha,n'-\beta}^{q}(P,t) \tag{2.27}$$

şeklini alır. Bu ifadedeki $(n-\alpha)$ *ve* $(n'-\beta)$ nın daima pozitif olduğuna dikkat edilmelidir. Ancak STO lar üzerinden iki-merkezli kinetik enerji integralleri hesaplanırken karşılaşılan overlap integrallerinde $n'-2<l'$ durumunda $(n'-\beta)$ negatif değer alır. Bu durumda ise Q yardımcı fonksiyonunun analitik çözümü farklıdır.

Bu çalışmada $(n'-\beta)$'nın pozitif olması durumunda Guseinov ve arkadaşlarının (1998) Q için A ve B yardımcı fonksiyonları cinsinden verdikleri analitik ifade, $(n'-\beta)$ nın negatif olması durumunda ise Özmen ve arkadaşlarının (2003) Q için J ve K yardımcı fonksiyonları cinsinden verdikleri analitik ifadeler kullanılacaktır.

2.1.2.1 Q Yardımcı Fonksiyonunun Analitik İfadeleri

(2.26) analitik ifadesinde i ve j indisleri pozitif iken $(\mu+\nu)^i(\mu-\nu)^j$ çarpımı,

$$(\mu+\nu)^i(\mu-\nu)^j = \sum_{s=0}^{i+j} F_s(i,j)\mu^{i+j-s}\nu^s \tag{2.28}$$

toplamı şeklinde yazılabilir. Buradaki F katsayıları (2.21) denkleminde tanımlanan genelleştirilmiş binom katsayılarıdır. Bu durumda (2.28) denklemi (2.26) eşitliğinde yerine yazılırsa

$$Q_{ij}^k(p,t) = \sum_{s=0}^{i+j} F_s(i,j)\int_1^\infty \mu^{i+j+k-s}e^{-p\mu}d\mu\int_{-1}^{\nu}\nu^{s+k}e^{-pt\nu}\,d\nu \tag{2.29}$$

elde edilir. Buradaki μ *ve* ν üzerinden integraller

$$A_n(p) = \int_1^\infty \mu^n e^{-p\mu}d\nu \tag{2.30}$$

ve

$$B_n(pt) = \int_{-1}^{1} \nu^n e^{-pt\nu}d\nu \tag{2.31}$$

biçiminde A ve B yardımcı fonksiyonları olarak tanımlanırlar. Bu durumda (2.29) denklemi yeniden yazılırsa

$$Q_{ij}^k(p,t) = \sum_{s=0}^{i+j} F_s(i,j)A_{i+j+k-s}(p)B_{s+k}(pt) \tag{2.32}$$

elde edilir.

(2.30) ve (2.31) denklemleri ile verilen integrallerin analitik çözümleri kısmi integrasyon tekniğinden yararlanılarak sırasıyla tekrarlama bağıntısı şeklinde

$$A_n(p) = \frac{n}{p} A_{n-1}(p) + \frac{e^{-p}}{p} \tag{2.33}$$

ve

$$B_n(pt) = \frac{n}{pt} B_{n-1}(pt) + \frac{1}{pt}\left[(-1)^n e^{pt} - e^{-pt}\right] \tag{2.34}$$

elde edilir. $pt = 0$ için ise

$$B_n(0) = \begin{cases} \dfrac{2}{n+1} & n \text{ çift sayı ise} \\ 0 & n \text{ tek sayı ise} \end{cases} \tag{2.35}$$

dir.

p nin her değeri için (2.33) denklemi ile verilen $A_n(p)$ nin tekrarlama bağıntısından elde edilen değerler çok kararlıdır. Ancak $\frac{n}{pt} > 1$ olan n değerlerinde (2.34) denklemi ile verilen $B_n(pt)$ nin tekrarlama bağıntısından elde edilen değerler gerçek değerlerden uzaklaşır. Guseinov ve arkadaşları (1998) bu bozulmayı önlemek için $B_n(pt)$ nin

$$B_n(pt) = \frac{pt}{n+1}\left[B_{n+1}(pt) + \frac{1}{pt}\left(e^{-pt} + (-1)^n e^{pt}\right)\right] \tag{2.36}$$

şeklindeki yukarıdan aşağıya tekrarlama bağıntısını kullanarak kararlı sonuçlar elde etmişlerdir.

$\frac{n}{pt}$ nin birden büyük olduğu ilk B integralinin sonucunda yapılan hata ε_0 olmak üzere k. adımda yapılan hata

$$\varepsilon_k = \frac{k!}{(pt)^k} \varepsilon_0 \tag{2.37}$$

olur. Corbato (1956) bu hatayı yok etmek için değiştirilmiş Bessel fonksiyonlarından yararlanmıştır. Guseinov ve arkadaşları ise (1998) yukarıda söylendiği gibi (2.36) ile verilen aşağı tekrarlama bağıntısını kullanmışlardır. Bu bağıntıdaki yukarıdan aşağıya tekrarlama bağıntısının ilk değerine yani aşağıdan yukarıya tekrarlama bağıntısının son değerine k_{son} uncu adımdaki, $B_{k_{son}}$ denilirse

$$B_{k_{son}} = B^*_{k_{son}} + \varepsilon_{k_{son}} \tag{2.38}$$

olur. Burada $B^*_{k_{son}}$ gerçek değer, $\varepsilon_{k_{son}}$ ise bu değerde yapılan hatadır. (2.36) deki sabit kısma c denilirse ve burada $B_{k_{son}}$ yerine yazılırsa

$$B_{k_{son}-1} = \frac{Pt}{k_{son}}\left[\left(B^*_{k_{son}} + \varepsilon_{k_{son}}\right) + c + \varepsilon_c\right] \tag{2.39}$$

Buradaki ε_c ise c de yapılan hatadır. Bilgisayarın hassasiyeti real*8 aritmetiğinde 10^{-15}, real*16 aritmetiğinde ise 10^{-30} mertebesindedir. (2.39) bağıntısı düzenlenirse

$$B_{k_{son}-1} = \frac{Pt}{k_{son}}\left[B^*_{k_{son}} + c\right] + \frac{Pt}{k_{son}}\varepsilon_{k_{son}} + \frac{Pt}{k_{son}}\varepsilon_c \tag{2.40}$$

bulunur. Burada 2. ve 3. terimler $k_{son}-1$ inci adımda yapılan hatadır. Buna göre $k_{son}-n$ inci adımda yapılan hata

$$\varepsilon_{k_{son}-n} = \frac{(Pt)^n}{(k_{son})/(k_{son}-n)!}\varepsilon_{k_{son}} + \varepsilon_c \sum_{i=0}^{n} \frac{(Pt)^i}{(k_{son})!/(k_{son}-i)!} \tag{2.41}$$

olur. Burada ikinci terim birinci terimden çok küçük olduğundan ihmal edilebilir. $k_{son}-n = n_{\max}$ şeklinde tanımlanırsa

$$\varepsilon_{n_{\max}} = \frac{(Pt)^{k_{son}-n_{\max}}}{(k_{son})!/\,n_{\max}!}\,\varepsilon_{k_{son}} \tag{2.42}$$

elde edilir. Bu ifadeye göre hassasiyetin d tane sayı olması istenirse yukarıdan aşağı tekrarlama bağıntısının ilk değeri k_{top} dan başlamak üzere

$$k_{top} \geq \frac{d}{\log\left(\frac{n_{\max}}{Pt}\right) + n_{\max}} \tag{2.43}$$

olmalıdır. Yukarıdan aşağı tekrarlama bağıntısının ilk terimi olan $B^{*}_{k_{son}} = 0$ seçmek oldukça iyi sonuçlar vermektedir.

$A_n(p)$, $B_n(pt)$ *ve* $Q^q_{ij}(P,t)$ nin bazı değerleri sırasıyla Çizelge 2.1, Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 $p = 1.6$ için bazı $A_n(p)$ değerleri

n	$A_n(1.6)$
0	0.12618532374665963030323704227709
1	0.20505115108832189924276019370027
2	0.38249926260706200435668728440244
3	0.84337144113490088847202570053166
4	2.23461392658391185148330129360626
5	7.10935384432138416618855358479667
6	26.78626223995185025351031298526 46
7	117.31608262353600448941085635 2810
8	586.70659844142668207735751880 6326
9	3300.35080155677174631543928032786
10	20627.31869505357007410179873909 14
11	141812.94221381704091908016956829 6
12	1063597.19278895155355273157499926
13	8641727.31759555511927557435010602
14	75615114.15514643104032090586666 47
15	708891695.33068311474966812280321 9
16	7088916953.43301647124334085833543
17	75319742630.3519853307071562501171
18	847347104591.586020294202167444121
19	10062246867025.2101763173973980292
20	125778085837815.253389291214134996
21	1650837376621325.32691977093218145
22	22699013928543223.3713321740641546
23	326298325222808836.089085325918881
24	4894474878342132541.46246521252988
25	76476169974095820960.4772042695260

Çizelge 2.2 $Pt = 0.8$ için bazı $B_n(Pt)$ değerleri

n	$B_n(0.8)$
0	2.22026495546905751643679393297439 0
1	-0.56825617142578959946605747929530 9
2	0.79962452690458351777165023473612 0
3	-0.34499538986992330336836151525284 9
4	0.49528800611944099959498635671015 0
5	-0.24803732751560524754338516607486 1
6	0.35998499910201815986140518741293 3
7	-0.19371862361945259622475450565013 9
8	0.28307871927453155418924887647300 0
9	-0.15895177392363151038300003519205 2
10	0.23336778142366363664929349307374 7
11	-0.13478037118673649108426436574927 3
12	0.19855938766801015017282844673529 6
13	-0.11699731615694655470358763606474 2
14	0.17281192272249280912401030184140 8
15	-0.10336381471537132393685673598689 2
16	0.15298866116163103769965921323654 3
17	-0.09257831607745194389429161423676 0
18	0.13725284372638877881523261264709 3
19	-0.08383232726037799815027534514483 8
20	0.12445677395960756267991030435342 1
21	-0.07659704932241297466440440623599 3
22	0.11384609910270071316567276148458 3
23	-0.07051201655946599149895800283153 3
24	0.10490445868507777146805384802837 4
25	-0.06532303185343113663536714462662 0

Çizelge 2.3 $p=1.6$, $t=0.5$ için bazı $Q_{ij}^{q}(p,t)$ değerleri

i	j	q	$Q_{ij}^{q}(1.6,0.5)$
2	2	0	4.41222148379033599191119716453787
2	2	1	-3.50887601812624633278717958822891
2	2	2	19.34309131558077244330454428247 03
2	2	3	-37.11011416167900493198847203959 14
2	2	4	271.93600779079317808162746513697 6
2	4	0	64.55947679829945101358062958454 82
2	4	1	-102.72961091663715189124221276122 1
2	4	2	529.40215002669064766391994925750 1
4	2	0	50.52397272579446568243191123163 26
4	2	1	-25.35724565431406211802403563134 03
4	2	2	380.96169337997462793596606109913 5
4	4	0	1223.09389982718181790139758777757

(2.26) integrali ile tanımlanan $Q_{ij}^{q}(p,t)$ yardımcı fonksiyonunun analitik çözümünü $i<0$ veya $j<0$ durumlarındaki çözümleri de içerecek şekilde Özmen ve arkadaşları (1998)

$$Q_{nn'}^{q}(p,t)=\sum_{i=0}^{2q}{}^{(2)}F_i(q,q)(n'+i)!\sum_{j=0}^{n'+i}\frac{[P(1-t)]^{j-n'-i-1}}{j!}\sum_{k=0}^{j}2^{n'-2q+1-k}F_k(j)$$

$$\left\{e^{-p(1-t)}\left[(-1)^k J_{2q-i+n+k}(pt)-J_{2q-i+n+k}(p)\right]\right.$$

$$\left.+\left[(-1)^{j-k}e^{p(1-t)}-e^{-p(1-t)}\right]K_{2q-i+n+k}(p)\right\} \qquad (2.44)$$

biçiminde vermişlerdir. Burada J ve K yardımcı fonksiyonları

$$J_n(\alpha) = \int_0^2 x^n e^{-\alpha x} dx \tag{2.45}$$

ve

$$K_n(\alpha) = \int_2^\infty x^n e^{-\alpha x} dx \tag{2.46}$$

integrallerinin analitik çözümleridir. Bu analitik çözümler $\alpha \neq 0$ olmak üzere $n \geq 0$ için

$$J_n(\alpha) = -\frac{2^n}{\alpha e^{2\alpha}} + \frac{n}{\alpha} J_{n-1}(\alpha) \tag{2.47}$$

$$K_n(\alpha) = \frac{2^n}{\alpha e^{2\alpha}} + \frac{n}{\alpha} K_{n-1}(\alpha) \tag{2.48}$$

ve $n < 0$ için

$$J_n(\alpha) = -\frac{\alpha}{(n-1)}\left[J_{n-1}(\alpha) + \frac{(-\alpha)^{n-2}}{(n-1)!} \right] - \frac{1}{e^{2\alpha}(n-1)2^{n-1}} \tag{2.49}$$

$$K_n(\alpha) = \frac{1}{e^{2\alpha}(n-1)2^{n-1}} - \frac{\alpha}{(n-1)} K_{n-1}(\alpha) \tag{2.50}$$

tekrarlama bağıntıları şeklindedir. Burada başlangıç değerleri

$$J_0(\alpha) = \frac{\left(1 - e^{-2\alpha}\right)}{\alpha} \tag{2.51}$$

$$J_{-1}(\alpha) = E_i(-2\alpha) - \log(|\alpha|) - 0.57721566490153286060651209008240 24 \tag{2.52}$$

$$K_0(\alpha) = \frac{e^{-2\alpha}}{\alpha} \tag{2.53}$$

$$K_{-1}(\alpha) = -E_i(-2\alpha) \tag{2.54}$$

ile verilir. Buradan E_i , iyi bilinen üstel integrallerdir (Abromowitz ve Stegun 1972). $\alpha = 0$ durumu için J ve K yardımcı fonksiyonları ise

$$J_n(0) = K_n(0) = \frac{2^{n+1}}{n+1} \qquad (n \neq -1) \tag{2.55}$$

$$J_{-1}(0) = K_{-1}(0) = \ln(2) \tag{2.56}$$

dir.

$J_n(p)$, $K_n(p)$ yardımcı fonksiyonlarının (2.47) - (2.50) analitik bağıntılarından elde edilen bazı değerleri Çizelge 2.4 ve Çizelge 2.5'de $Q_{nn'}^{q}(p,t)$ yardımcı fonksiyonunun (2.44) analitik bağıntısından elde edilen bazı değerleri ise Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.4 $p = 1.6$ için bazı $J_n(p)$ değerleri

n	$J_n(p)$
0	0.599523622513521115521200461159734
1	0.323749509097992928243151210544303
2	0.302781376426575622388740857819316
3	0.363904060907998216148492797689094
4	0.502138112486333388710439372778482
5	0.753937521952467536398537797044245
6	1.196777548187104654851346253138 92
7	1.974925455049285651688298885928 74
8	3.352674638707833831868812486535 67
9	5.814889569654376451116706350546 92
10	10.255249264185475113188686918486 1
-1	-1.057352286646617524194999352341 52
-2	7.138255664540493112895933267422138E-0002
-3	0.577798679186380278201072626092570
-4	-0.537413276287390296228047592060944
-5	0.282595067744460813045915715020038
-6	-0.108161452119758915686147690861481
-7	3.262051714055686364579253429937542E-0002
-8	-8.262483208704612192795787061709187E-0003
-9	1.765745729766118746568031780559388E-0003
-10	-3.437977003336621007882405181669751E-0004

Çizelge 2.5 $p = 1.6$ için bazı $K_n(p)$ değerleri

n	$K_n(p)$
0	0.025476377486478884478799538840 26
1	0.066875490902007071757848789455 69
3	0.551623282842001783851507202310 90
4	1.786680246888666611289560627221 52
5	6.398619851094407463601462202955 75
6	25.625312600738676595148653746861 1
7	115.371718946501007317061701114071
8	583.380547369043631011881187513464
9	3294.559484223947613294977043649 45
10	20617.086586945826960799897250581 5
-1	0.010132992499349109937550231110 77
-2	0.004168313990224531682959261294 97
-3	0.001760624305116151549392498732 07
-4	0.000759425536369978138910636598 91
-5	0.000333139222613980850640573383 144
-6	0.000148159223628314970738160562 34
-7	0.000066642446559444693131488595 21
-8	0.000030260972012267792424944640 45
-9	0.000013851225508858070014073211 72
-10	0.000006383524314563733552636824 47

Çizelge 2.6 $p = 1.6,\ t = 0.5$ için bazı $Q_{nn'}^{q}(p,t)$ değerleri

i	j	k	$Q_{nn'}^{q}(p,t)$
1	-1	0	0.70737033309505625459114779026390 4
2	-1	0	1.46755682669424719871378652090395
3	-1	0	3.25728118090633121542866426216838
2	-1	1	-1.47815113227008837289472513539656
3	-1	1	-3.69279994195722655325993312834316
3	-1	2	5.89110860490140672785772595609506
1	-2	0	-0.70812267366665227914306841113177 3
2	-2	0	-1.38705739377986625087419768938319
2	-2	1	1.36640211420771247495794673379808
1	-3	0	-0.28977539171261046168888402707325 0
2	-3	0	-0.55002620192812731921767842075767 2
2	-3	1	0.50932720007200174850197157040304 2
1	-4	0	0.50596884367170989100236024965605 0
2	-4	0	0.99249266430164204891966817317711 7
2	-4	1	-0.94141873417052383256413349253702 6
3	-4	0	1.70388102416163281444065281037632
3	-4	1	-1.11207149122903648436137500844147
3	-4	2	-0.36463992415707044418290601222966 5

2.2. Bir ve İki-Merkezli Kinetik Enerji İntegralleri

Bu kesimde analitik ifadesi elde edilecek olan Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden iki-merkezli kinetik enerji integrallerin hesaplanması konusunda son yirmi yıllık literatürde çok az sayıda çalışma bulunabilmiştir. Bu çalışmalardan Mekelleche ve Baba-Ahmed'in (1996) çalışmalarında bizim çalışmamızda olduğu gibi eliptik koordinatlardan yararlanmışlardır. Bu çalışma literatürde lined-up moleküller için

iki-merkezli kinetik enerji integrallerine sayısal değer veren son yirmi yıldaki tek çalışmadır. Bu çalışmada aynı zamanda lined-up moleküller için iki-merkezli overlap integrallerine ait sayısal değerler de bulunmaktadır. İki-merkezli kinetik enerji integrallerinin nonlined-up sistemler için hesaplamaları ise Rico ve arkadaşları (1991) tarafından yapılmıştır. Wojnecki ve Modrak tarafından yapılan başka bir çalışmada (1993) ise söz konusu integrallerin hesaplanması için analitik ifadeler elde edilmiştir, ancak bu çalışmada herhangi bir hesaplama sonucu bulunmamaktadır.

Bu tez çalışmasında Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden iki-merkezli kinetik enerji integrallerinin hesaplanması için Guseinov ve arkadaşlarının (1998) A ve B yardımcı fonksiyonları cinsinden elde ettikleri overlap integrallerinin analitik ifadelerinden yararlanılacaktır. $(n'-2)<l'$ durumundaki overlap integralleri için ise Özmen ve arkadaşlarının (2003) iki-merkezli Coulomb integrallerini hesaplamak için elde ettikleri J ve K yardımcı fonksiyonları cinsinden yazılan $Q_{nn'}^{q}(p,t)$ yardımcı fonksiyonunu kullanan overlap integrallerinden yararlanılacaktır.

Bu söylediklerimizden anlaşılacağı gibi Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden iki-merkezli kinetik enerji integrallerinin hesaplanması özellikle Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden iki-merkezli overlap integrallerinin hesaplanmasına dayanmaktadır. Yukarıda da söylendiği gibi kinetik enerji integraleri için çok az sayıda çalışma olmasına karşın overlap integralleri için çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Örneğin Sharma (1976) overlap integrallerini STO ları bir merkezden başka bir merkeze taşıyarak tek-merkezli integraller haline indirgeyerek çözüme ulaşmıştır. Jones'un (1981) yılındaki çalışmasında A, B ve C katsayıları cinsinden bir analitik ifade elde edilmiş ve bu katsayıların değerleri bir tabloda verilmiştir. Yine Jones'un (1987) yılında yaptığı başka bir çalışmada Löwdin'in α katsayılarından yararlanılarak STO'lar bir merkezden başka bir merkeze taşınarak integraller tek-merkezli integrallere indirgenmiştir. Bhattacharya ve Dhabal'ın (1987) yılında önerdikleri yöntemde Fourier konvolüsyon teoreminden yararlanılarak integraller tek-merkezli integrallere indirgenmiştir. Tai'nin (1992)'de önerdiği yöntemde modifiye küresel Bessel fonksiyonlarından yararlanılmıştır.

2.2.1. STO'lar Üzerinden Bir-Merkezli Kinetik Enerji İntegrallerinin Analitik İfadesi

Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden bir-merkezli kinetik enerji integralleri lined-up sistemler için

$$T_{nl\lambda,n'l'\lambda}(\zeta,\zeta') = \int_{\tau} \chi^{*}_{nl\lambda}(\zeta,\vec{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2}\right) \chi_{n'l'\lambda}(\zeta',\vec{r}) d\tau \tag{2.57}$$

biçiminde tanımlanır. Burada $\left(-\frac{\nabla^2}{2}\right)$ atomik birimlerde kinetik enerji operatörüdür; χ ler ise Slater-tipi atom orbitalleridir. ∇^2 operatörü küresel koordinatlarda (Abromowitz ve Stegun 1972).

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2}\cot g\,\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \tag{2.58}$$

biçimindedir. ∇^2 operatörünü, açısal momentumun karesi operatörü $\left(L^2\right)$ cinsinden ifade etmek bir-merkezli kinetik enerji integrallerinin hesaplanmasında oldukça kolaylık sağlar. L^2 operatörü atomik birimlerde

$$L^2 = -\left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot g\,\theta\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right) \tag{2.59}$$

biçiminde tanımlanır. Bu durumda (2.58) ile verilen ∇^2 operatörü

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2}L^2 \tag{2.60}$$

biçiminde elde edilir. ∇^2 operatörünün (2.60) ile verilen şekli ile Slater-tipi atom orbitallerinin (1.76) eşitliğinde verilen açık ifadesi (2.57) deki bir-merkezli kinetik enerji integralinde yerine yazılırsa

$$T_{nl\lambda,n'l'\lambda}(\xi,\xi') = -\frac{1}{2}\frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}(2\xi')^{n'+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!(2n')!}}\int_{\tau} r^{n-1}e^{-\xi r}Y_{l\lambda}^{*}(\theta,\varphi)$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}-\frac{1}{r^2}L^2\right]r^{n'-1}e^{-\xi' r}Y_{l'\lambda}(\theta,\varphi)d\tau \qquad (2.61)$$

bulunur. L^2 operatörü yalnızca θ *ve* φ'ye bağlı olduğu için bu integral

$$T_{nl\lambda,n'l'\lambda}(\xi,\xi') = -\frac{1}{2}\frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}(2\xi')^{n'+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!(2n')!}}\left[\int_{\tau} r^{n-1}e^{-\xi r}Y_{l\lambda}^{*}(\theta,\varphi)Y_{l'\lambda}(\theta,\varphi)\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)\right.$$

$$\left.\times r^{n-1}e^{-\xi' r}d\tau \;-\int_{\tau} r^{n-1}e^{-\xi r}Y_{l\lambda}^{*}(\theta,\varphi)\frac{1}{r^2}r^{n'-1}e^{-\xi' r}\,L^2Y_{l'\lambda}(\theta,\varphi)d\tau\right] \qquad (2.62)$$

biçiminde iki kısma ayrılabilir. $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ ler L^2 nin özfonksiyonlarıdır ve L^2 için özdeğer denklemi atomik birimlerde

$$L^2\,Y_{lm}(\theta,\varphi) = l(l+1)Y_{lm}(\theta,\varphi) \qquad (2.63)$$

biçimindedir. Bu durumda (2.62) integralinin analitik çözümü (2.3) ifadesinde elde edilen bir-merkezli overlap integralleri cinsinden

$$T_{nl\lambda,n'l'\lambda}(\xi,\xi') = \frac{2\xi'^2}{\sqrt{24F_4(2n')}}\left[l'(l'+1)-n'(n'-1)\right]S_{nl\lambda,n'-2l'\lambda}(\xi,\xi')+$$

$$\frac{2n'\xi'^2}{\sqrt{2F_2(2n')}}S_{nl\lambda,n'-1l'\lambda}(\xi,\xi')-\frac{\xi'^2}{2}S_{nl\lambda,n'l'\lambda}(\xi,\xi') \qquad (2.64)$$

olarak elde edilir.

2.2.2. STO'lar Üzerinden İki-Merkezli Kinetik Enerji İntegrallerinin Analitik İfadesi

Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden iki-merkezli kinetik enerji integralleri lined-up sistemler için

$$T_{n_a l_a \lambda, n_b l_b \lambda}(\zeta_a, \zeta_b; R) = \int_{\tau} \chi^{*}_{n_a l_a \lambda}(\zeta_a, \vec{r}_a) \left(-\frac{\nabla_b^2}{2} \right) \chi_{n_b l_b m_b}(\zeta_b, \vec{r}_b)\, d\tau \tag{2.65}$$

biçiminde tanımlanır. Burada χ ler sırasıyla a ve b çekirdeklerinde merkezlenmiş Slater-tipi atom orbitalleridir. R ise çekirdekler arası uzaklıktır. Bu integralde ∇^2 operatörünün (2.58) eşitliğinde verilen açık şekli ile Slater-tipi atom orbitallerinin (1.76) eşitliğinde verilen açık şekli yerine yazılarak Kesim 2.2.1'de izlenen süreç izlenerek STO'lar üzerinden iki-merkezli kinetik enerji integrallerinin analitik ifadesi (2.27) eşitliği ile verilen iki-merkezli overlap integralleri cinsinden

$$T_{n_a l_a \lambda, n_b l_b \lambda}(\xi_a, \xi_b; R) = \frac{2\xi_b^{\,2}}{\sqrt{24F_4(2n_b)}} \left[l_b(l_b+1) - n_b(n_b-1) \right] S_{n_a l_a \lambda, n_b - 2 l_b \lambda}(\xi_a, \xi_b; R) + \frac{2n_b \xi_b^{\,2}}{\sqrt{2F_2(2n_b)}} S_{n_a l_a \lambda, n_b - 1 l_b \lambda}(\xi_a, \xi_b; R) - \frac{\xi_b^{\,2}}{2} S_{n_a l_a \lambda, n_b l_b \lambda}(\xi_a, \xi_b; R) \tag{2.66}$$

olarak elde edilir.

3. İKİ-MERKEZLİ KİNETİK ENERJİ İNTEGRALLERİNİN BİLGİSAYAR HESAPLAMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

3.1. Örnek Bir Hesaplama

Bu bölümde biri a diğeri b çekirdeğinde merkezlenmiş iki keyfi Slater-tipi atom orbitali üzerinden iki-merkezli kinetik enerji integralinin örnek bir hesaplaması ayrıntılı olarak anlatılacaktır.

a ve b çekirdeklerinde merkezlenmiş Slater-tipi atom orbitalleri sırasıyla $\chi_{410}(0.8,\vec{r}_a)$ *ve* $\chi_{410}(0.6,\vec{r}_b)$ şeklinde keyfi olarak seçilmiş olsun. a ve b çekirdekleri ortak koordinat sisteminin z-ekseni üzerinde aralarındaki uzaklık $R=1$ a.b olacak şekilde yerleşmiş olsun. Bu durumda söz konusu atom orbitalleri üzerinden iki-merkezli kinetik enerji integrali (2.65) eşitliğindeki tanıma göre

$$T_{410,410}(0.8,0.6;1)=\int_{\tau}\chi^{*}_{410}(0.8,\vec{r}_a)\left(-\frac{\nabla^2}{2}\right)\chi_{410}(0.6,\vec{r}_b)d\tau \tag{3.1}$$

olur. Bu integralin sonucu ise (2.66) analitik ifadesinin bilgisayar programları ile kolaylıkla çözülebilir. (3.1) integralinin analitik çözümü (2.66) ifadesinden

$$T_{410,410}(0.8,0.6;1)=\frac{2(0.6)^2}{\sqrt{24F_4(8)}}[1(1+1)-4n(4-1)]S_{410,210}(0.8,0.6;1)+$$
$$\frac{8(0.6)^2}{\sqrt{2F_2(8)}}S_{410,310}(0.8,0.6;1)-\frac{(0.6)^2}{2}S_{410,410}(0.8,0.6;1) \tag{3.2}$$

bu ifadedeki overlap integralleri (2.27) analitik ifadesinin bilgisayar ile hesaplanması sonucunda

$$S_{410,210}(0.8,0.6;1) = 0.85392550393626872239727395250 1107$$

$$S_{410,310}(0.8,0.6;1) = 0.94375256887942840529603669869 4686$$

$$S_{410,410}(0.8,0.6;1) = 0.87630328199875686907112488232 5253$$

olarak bulunur. Bu değerler (3.2) eşitliğinde yerine yazılırsa (3.1) integralinin sonucu

$$T_{410,410}(0.8,0.6;1) = 0.05547215256323049063798379696 8000$$

olarak elde edilir.

3.2. Keyfi Kuantum Sayıları ve Perdeleme Sabitleri İçin Hesaplama Sonuçları ve Tartışma

Bu kesimde, önceki kesimde olduğu gibi bir-merkezli kinetik enerji integralleri için (2.64) ve iki-merkezli kinetik enerji integralleri için (2.66) analitik ifadesinin Fortran programlama dilinde yazılan bilgisayar programı kullanılarak keyfi kuantum sayılarına ve perdeleme sabitlerine sahip Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden bir ve iki-merkezli kinetik enerji integralleri hesaplanmıştır. Hesaplama sonuçları ise sırası ile Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2'de verilmiştir. Çizelge 3.1'in son sütununda Özmen ve ark. (2001), Çizelge 3.2'nin son sütununda ise ilk satırda bu çalışmada elde edilen hemen altındaki satırda ise Mekelleche ve Baba-Ahmed'in (1997) elde ettikleri sonuçlar da verilerek karşılaştırma yapılmıştır.

Kesim 2.2'de de anlatıldığı gibi iki-merkezli kinetik enerji integralleri, iki-merkezli overlap integralleri cinsinden ifade edildiği için bu integrallerin duyarlı bir şekilde hesaplanabilmesi öncelikle overlap integrallerinin duyarlı bir şekilde hesaplanabilmesine bağlıdır. Overlap integrallerinin eliptik koordinatlar kullanılarak hesaplanmasında ise $Q_{ij}^{k}(p,t)$ yardımcı fonksiyonları ile karşılaşılır. İki-merkezli overlap integrallerinde Q yardımcı fonksiyonun i *ve* j indisleri daima pozitiftir.

Ancak kinetik enerji integralleri hesaplanırken karşılaşılan bazı overlap integrallerinde [$(n-2)<l$ *veya* $(n'-2)<l'$ kuantum sayılı overlap integralleri] Q yardımcı fonksiyonunun i *veya* j indislerinden biri negatif değer alır. Bu tez çalışmasında overlap integralleri için Guseinov ve arkadaşlarının (1998) eliptik koordinatları kullanarak elde ettikleri (2.27) analitik ifadesi kullanılmıştır. Bu analitik ifadedeki Q fonksiyonlarının indislerinin pozitif olması durumunda Guseinov ve arkadaşlarının aynı çalışmada kullandıkları ve burada (2.32) analitik ifadesi ile verilen Q yardımcı fonksiyonları kullanılmıştır. Bu Q fonksiyonu literatürde iyi bilenen $A_i(p)$ *ve* $B_i(pt)$ yardımcı fonksiyonları cinsinden ifade edilmiştir. Guseinov ve arkadaşlarının (1998) söz konusu çalışmada overlap integralleri için elde ettikleri sonuçların literatürle çok iyi bir uyum içinde olduğu görülmüştür. Bu nedenle karşılaştıracak hiç bir kinetik enerji integrali sonucu olmasa dahi pozitif indisli Q yardımcı fonksiyonları için Guseinov ve arkadaşlarının (1998) Q fonksiyonlarını kullanarak elde edilen kinetik enerji integrali sonuçlarının çok güvenilir olduğu düşünülebilir.

Bu çalışmada overlap integralinin (2.27) ile verilen analitik ifadesindeki Q yardımcı fonksiyonunun indislerinden birinin negatif olması durumunda Özmen ve arkadaşlarının (2003) $I(n,n',q:p,t)$ şeklinde etiketledikleri ve burada (2.44) analitik ifadesi ile verilen Q fonksiyonları kullanılmıştır. Bu Q fonksiyonları indislerin işaretlerinin tüm kombinasyonları için geçerlidir. Yani indislerin herhangi biri negatif veya her ikisi de negatif ya da pozitif olsun bu Q fonksiyonları kullanılabilir. Özmen ve arkadaşlarının (2003) Q fonksiyonları ise $J_i(p)$ *ve* $K_i(p)$ yardımcı fonksiyonlarını kullanmaktadır. Literatürde Özmen ve arkadaşlarının Q yardımcı fonksiyonlarını kullanan iki çalışma bulunmaktadır. Bunlardan ilki Özmen ve arkadaşlarının Q fonksiyonlarını ilk kez tanımladıkları çalışmadır. Bu çalışmada Özmen ve arkadaşları Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden iki-merkezli Coulomb integrallerini hesaplamak için söz konusu Q fonksiyonlarını kullanmışlardır. Q fonksiyonlarını kullanan bir başka çalışma ise Akın (2008) tarafından yapılmıştır. Akın, Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden iki-merkezli elektrik alan gradyenti (EFG) integrallerini hesaplamak için yine Özmen ve arkadaşlarının Q

fonksiyonlarını kullanmıştır. Hem iki-merkezli Coulomb hem de iki-merkezli elektrik alan gradyenti integralleri hesaplanması zor olan integrallerdendir. Ancak hem Özmen ve arkadaşlarının (2003) hem de Akın'ın (2008) hesaplama sonuçlarının literatürle iyi bir uyum içinde olduğu görülmüştür. Bu nedenle Özmen ve arkadaşlarının Q fonksiyonları ile her ne kadar overlap integrali hesaplama sonuçları olmasa da bu fonksiyonları kullanarak elde edilecek kinetik enerji integrallerinin sonuçlarının güvenilir olduğu düşünülebilir.

Bu çalışmada keyfi kuantum sayıları ve perdeleme sabitlerine sahip Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden bir-merkezli kinetik enerji integrallerinin (2.64) analitik ifadesinden elde edilen sonuçları Çizelge (3.1)'de ve iki-merkezli kinetik enerji integrallerinin (2.66) analitik ifadesinden elde edilen sonuçları Çizelge 3.2'de verilmiştir. Çizelge 3.1'in ilk sekiz sütunu Slater-tipi orbitallerin parametrelerini, 9.sütun (2.64) ifadesinden elde edilen sonuçları, son sütun ise Özmen ve ark. (2001) sonuçlarını göstermektedir. Çizelge 3.2'nin ilk dört sütunu a çekirdeğinde merkezlenmiş Slater-tipi atom orbitalinin indislerini, sonraki dört sütun b çekirdeğinde merkezlenmiş Slater-tipi atom orbitalinin indislerini, dokuzuncu sütun a ile b çekirdekleri arasındaki uzaklığı onuncu sütun (2.66) analitik ifadesinden elde edilen sonuçları ve bu sonuçların alt satırındaki sonuçlar Mekelleche ve Baba-Ahmed'in (1997) sonuçlarını göstermektedir. Bu sonuçlardan görüldüğü gibi bizim çalışmamızda elde edilen sonuçlar literatür ile tam bir uyum içindedir.

Çizelge 3.1. Keyfi kuantum sayıları ve perdeleme sabitleri için bazı bir-merkezli kinetik enerji integral sonuçları

n	ℓ	m	ζ	n’	ℓ'	m’	ζ'	Bu çalışma [Denk.(2.64)]	Özmen ve ark.(2001)
2	0	0	1.45	2	0	0	2.64	0.41683064921017507899639978316 58	0.41683064921017507899639978316 58
2	1	0	3.87	2	1	0	2.46	4.19143451173786340142475272340 22	4.19143451173786340142475272340 22
2	1	1	3.48	2	1	1	2.76	4.64414932465483216542113995535 58	4.64414932465483216542113995535 58
3	0	0	5.78	3	0	0	4.32	2.12108938290838543102099678503 55	2.12108938290838543102099678503 55
3	1	0	3.71	3	1	0	6.92	3.79505017133568588349040808519 14	3.79505017133568588349040808519 14
3	1	1	8.75	3	1	1	9.24	18.80009621541827705908570691178 99	18.80009621541827705908570691178 99
3	2	0	1.98	3	2	0	3.63	2.61826206851273820953106629254 86	2.61826206851273820953106629254 86
3	2	1	7.65	3	2	1	9.82	35.57195975820912061019604030761 56	35.57195975820912061019604030761 56
3	2	2	6.66	3	2	2	5.55	17.95241097192283596698301421643 96	17.95241097192283596698301421643 96
4	2	0	4.89	4	2	0	6.79	8.23671129629657114690470428435 52	8.23671129629657114690470428435 52
4	3	3	6.79	4	3	3	9.01	27.96380671582703094597771925792 97	27.96380671582703094597771925792 97
5	3	2	0.88	5	3	2	1.35	0.29050593838993242676749807054 62	0.29050593838993242676749807054 62
6	4	3	8.81	6	4	3	1.37	0.01471806806934275104392864288 90	0.01471806806934275104392864288 90
6	5	5	5.43	6	5	5	6.79	17.00028883877184019530036544091 82	17.00028883877184019530036544091 82
8	5	4	3.78	8	5	4	2.98	2.80025317245504392396892034945 14	2.80025317245504392396892034945 14
10	4	4	4.85	10	4	4	8.48	1.86928419398903042329523993046 21	1.86928419398903042329523993046 21
10	6	3	6.77	10	6	3	7.66	12.27678829275890740141365569449 95	12.27678829275890740141365569449 95
10	8	5	4.21	10	8	5	7.43	5.38858118451963164491320237969 68	5.38858118451963164491320237969 68
10	9	9	3.78	10	9	9	5.97	6.55184311657960284798264478501 45	6.55184311657960284798264478501 45
12	5	5	4.98	12	5	5	8.61	1.73452283991863613516829616588 17	1.73452283991863613516829616588 17
12	8	4	7.32	12	8	4	2.75	0.25494140956532031883098388443 92	0.25494140956532031883098388443 92
12	10	5	7.43	12	10	5	9.56	24.41617525354402626782489853623 16	24.41617525354402626782489853623 16
12	10	8	6.57	12	10	8	4.89	10.24879223077639449705172042264 04	10.24879223077639449705172042264 03
12	10	9	5.54	12	10	9	4.71	10.08839898074952662637293132027 55	10.08839898074952662637293132027 55
14	8	4	3.97	14	8	4	5.68	2.83338088371527015661668847311 553	2.83338088371527015661668847311 554

Çizelge 3.2. Keyfi kuantum sayıları ve perdeleme sabitleri için bazı iki-merkezli kinetik enerji integral sonuçları

n_a	l_a	m_a	ξ_a	n_b	l_b	m_b	ξ_b	R	$T_{n_a\ell_a m_a, n_b\ell_b m_b}(\zeta_a,\zeta_b;R)$
3	2	0	6.5197	3	2	0	2.0387	3.75803	5.069375278314025962869946164505263E-0003 5.0693752782488E-0003 *
3	2	1	6.5197	3	2	1	2.0387	3.75803	2.441369006970448594802673067844557E-0004 2.4413690069512E-0004 *
3	2	2	6.5197	3	2	2	2.0387	3.75803	3.554397667136523546273530433990153E-0004 3.5543976671098E-0004 *
2	1	0	1.6785	2	1	0	0.9768	1.57890	-0.10033094283637120307095597759457 5
1	0	0	0.9789	2	0	0	0.6876	1.24560	6.824715193095407423442859668088493E-0002
1	0	0	0.7534	2	1	0	0.6879	1.34560	-0.139110186748462001541940768516463
1	0	0	2.5678	3	0	0	1.4534	1.89070	8.848932100560711618663591737093734E-0002
1	0	0	2.3459	3	1	0	1.7634	1.25670	-0.535760871245215589809028141430601
1	0	0	3.5619	3	2	0	1.4872	2.05460	0.363283389027545437068510118415781
2	0	0	1.2498	2	0	0	0.7612	1.56490	9.157175122926570231591432850111580E-0002
2	0	0	1.6902	2	1	0	1.1234	2.01560	-0.291047355696452893464776170352172
2	1	0	0.8196	2	1	0	1.6589	1.34970	3.447303712423476812759266950881653E-0002
2	1	1	1.9806	2	1	1	0.8956	2.98780	5.691966133310784584948361847442881E-0002
3	0	0	3.4869	2	0	0	2.7685	1.74900	9.417302215256050081008846067470382E-0002
3	1	0	3.5768	2	0	0	1.6731	1.00910	0.287963283735864580835837787110992
3	1	0	1.5620	2	1	0	3.4512	1.53810	-0.157963001435276651444706680728359
3	1	1	2.5823	2	1	1	1.2589	1.34510	0.499033940776631412776305830598697
4	1	0	2.6578	2	1	0	1.3980	2.58940	-0.376104835972547257076362061264024
4	2	0	2.0687	3	2	0	0.3567	1.75820	1.475616291429849909794897475561852E-0002
4	3	0	3.5674	3	1	0	1.9789	1.24530	0.286016977787140895222278701103671
4	3	1	0.3452	3	1	1	1.7584	2.45570	1.315653828548268926904371107047774E-0002
5	2	0	2.5632	2	0	0	1.2378	1.57120	9.604217382705960197276489074549874E-0002
5	2	0	1.2378	3	0	0	0.5786	2.25710	-1.733737706347466507969313807345285E-0002
5	2	0	1.6527	3	1	0	1.8293	1.64730	0.255914429240901085226776553076228
5	3	1	0.5643	4	2	1	0.9899	1.48900	4.666736085683723482185322622672728E-0002
5	3	2	1.9087	4	2	2	1.2068	1.78960	0.299024954217527826495524878658957

*Mekelleche ve Baba-Ahmed, 1997.

KAYNAKLAR

Abromowitz, M., Stegun, I.A., 1972, "Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables", U.S.Government Printign Office, Washington.

Akın, E., 2008, "Evaluation of two-center electric field gradient integrals over STOs using elliptical coordinates ", European Physical Journal D, 49 : 305-310.

Arfken, G.B., Weber, H.J., 1995, "Mathematical Methods for Physicists", Academic Press, New York.

Aygün, E., Zengin, D.M., 1998, " Atom ve Molekül Fiziği ", Bilim Yayıncılık, Ankara.

Burns G., 1964, J.Chem.Phys. 41:1521

Bhattacharya, A.K. , Dhabal, S.C., 1986, " Molecular overlap integrals with exponential-type orbitals", J.Chem.Phys., 84:1598-1605.

Clementi E., Raimondi D.L., 1963, " Atomic screening constants from SCF functions", J.Chem.Phys., 38:2686-2689.

Clementi E., Raimondi D.L.,1967, "Atomic screening constants from SCF functions. II. Atoms with 37 to 86 elements", J.Chem.Phys., 47:1300-1307.

Corbato, F.L., 1956, " numerical treatment of two-center overlap integrals ", J.Chem.Phys., 24:452-453.

Çetinkaya, Ç., 2006, " Gaunt Katsayılarının Matrisler Yardımıyla Hesaplanması ", Yüksek Lisans Tezi, S.Ü.Fen Bilimleri Enst. Konya.

Fock V.A., 1930, " *Näherungsmethode* zur lösung des quentenmechanischen mehrkörperprolems", Z.Physik, 61:126-148.

Guseinov, I.I., 1995, "On the evaluation of multielectron molecular integrals over Slater-type orbitals using binomial coefficients ", J.Mol. Struct.(Theochem) 335:17-20.

Guseinov, I.I., Özmen, A., Atav, Ü., Yüksel, H., 1998, " Computation of overlap integrals over later-type orbitals using auxiliary functions", Int.J.Quant. Chem., 67:199-204.

Hartree D.R., 1928, " The wavemechanics of an atom with noncoulomb central field. Part I. Theory and method. Part II. Some results and discussions", Proc. Cambridge Phil.Soc., 24:89-111.

Jones, H.W., 1981, "Exact formulas for overlap integrals of Slater-type orbitals with equal screening constatnts", Int.J.Quant.Chem., 61:881-889.

Jones, H.W., 1987, " Exact formulas and their evaluation for Slater-type orbital overlap integrals with large quantum numbers", Phys.Rev.A., 35:1923-1926.

Köksal, F., 1992, " Fenciler çin Kuantum Kimyası ", Ondokuz Mayıs Üniv. Yayınları, Samsun.

Karaoğlu, B., 1993, " Kuantum Mekaniğine Giriş ", Bilgi Tek Yayıncılık, İstanbul.

Lövdin P.O., 1953, "Approximate formulas for many-center integrals in the theory of molecules and cyristals", J.Chem.Phys., 21:374-375.

Mekelleche, S.M., Baba-Ahmed, A., 1997 , " Calculation of the one-electron two-center integrals over Slater-type orbitals by means of the ellipsoidal , coordinates method", Int.J.Quant.Chem., 63:843-852.

Özmen A., Yakar, Y., Sezer, M.Ö., Atav, Ü., Yüksel, H., 2001, " Binom katsayıları kullanılarak tek - merkezli overlap , potansiyel enerji ve kinetik enerji integrallerinin Slater-tipi orbitaller üzerinden hesaplanması ", S.Ü.Fen Dergisi, 18:67-72.

Özmen A., Karakaş, A., Atav, Ü., Yakar, Y., 2003, " Computation of two center coulomb integrals over Slater-type orbitals using elliptical coordinates" Int.J. Quant. Chem., 91:13-19.

Rico, J.F., Lopez, R.,Paniagua, M., Ramirez, G., 991 "Calculation of two-center one electron molecular integrals with STOs", Comput.Phys.Comm., 64:329-342.

Roothaan C.C.J., 1951, "New evelopments in molecular orbital theory", Rev. Mod. Phys., 23:69-89.

Roothaan C.C.J., 1960, " Self-consistent field theory for open shells of electronic systems", Rev.Mod.Phys., 32:179-185.

Sharma R.R.,1976, "Expansion of a function about a displaced center for multicenter integrals: a general and losed expression for the coefficients in the expansion of a Slater orbital and for overlap integrals", Phys.Rev.A, 13**:**517-527.

Slater J.C., 1930, "Atomic Shilding constants", Phys.Rev., 36**:**57-64.

Tai, H., 1992, Generation of a two-center overlap integral over Slater-type orbitals of higher principal quantum numbers ", Phys.Rev.A., 45:1454-1464.

Weniger, E.J. , Sfeinborn, E.O. , 1982, " Programs for the coupling of spherical harmonics", Omput.Phys.Comm., 25:149-157

Wojnecki, Modrak, P., 1993, "Calculation of two center integrals between Slater-type orbitals", Computers Chem., 17:287-290.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Konya'nın Beyşehir İlçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kurucuova İlkokulu ve Beyşehir İmam Hatip Lisesi'nde tamamladı. Yüksek Öğrenimini 1999-2003 yıları arasında Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde tamamladı.

Mezuniyet sonrasında dersanede 1,5 yıl süreyle staj ve fizik öğretmenliği yaptı. 2003 yılının güz döneminde Selçuk Üniversitesi Fizik Bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı. Ardından 2008 yılı Ağustos celp döneminde başladığı askerlik görevini Diyarbakır Jandarma Bölge Komutanlığında 2009 yılı Ocak ayında tamamladı. 2009 yılı güz döneminde Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü Atom ve Molekül Fiziği Ana Bilim Dalında "STO'lar Üzerinden Bir ve İki-Merkezli Kinetik Enerji İntegrallerinin Hesaplanması" başlıklı yüksek lisans tezine başladı. 2006 yılında İstanbul Emniyet Müdürlüğünde Polis Memuru unvanıyla başladığı görevi halen sürdürmektedir.