T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KUASİRELATİVİSTİK YAKLAŞIMDA ORTAYA ÇIKAN SPİN-SPİN İNTEGRALLERİNİN HESAPLANMASI

İlknur ERGEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Tez Yöneticisi: Yrd. Doç. Dr. Nurşen SEÇKİN GÖRGÜN

EDİRNE, 2011

T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KUASİRELATİVİSTİK YAKLAŞIMDA ORTAYA ÇIKAN SPİN-SPİN İNTEGRALLERİNİN HESAPLANMASI

İLKNUR ERGEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez 15.07.2011.. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.

Doç.Dr. Mustafa ÖZCAN
(Üye)

Yrd.Doç.Dr. Deniz AĞIRSEVEN
(Üye)

Yrd.Doç.Dr. Nurşen SEÇKİN GÖRGÜN

(Tez Danışmanı)

BÖLÜM 1
GİRİŞ

Schrödinger denklemi sadece tek elektronlu atomlar (hidrojen ve hidrojen benzeri atomlar) için tam çözülmüştür. Çözüm dalga fonksiyonu; Ψ_{nlm} Asosiye Laguerre polinomları ve küresel harmoniklerin çarpımından oluşur. Bu dalga fonksiyonu atom, molekül ve çekirdek sistemlerinde yapılan yaklaşım çalışmalarında kullanılır. H benzeri atom dışındaki tüm sistemlerin kuantum teorisi yaklaşık yöntemlerle incelenir. Bu yöntemler iki kısma ayrılır: yarı deneysel ve *ab inito* teoremleri. Yarı deneysel yöntemlerde bazı parametreler deneyden elde edilir ve buna dayalı uygulamalar yapılır. *ab inito* teorisinde ise deneyden faydalanılmadan bile hesaplamalar yapılabilir. *ab inito* yönteminde en yaygın olan yöntem Hartree-Fock (HF) yöntemidir [Hartree, 1928, 1957; Fock, 1930]. Bu yöntem atom-molekül sisteminin elektron yapısına uygulanır. Elektron yapısından bulunan sonuçlardan faydalanılarak titreşim ve dönme hareketleri de incelenebilir. Böylece HF yöntemi elektronların titreşim ve dönme hareketlerinin incelenmesinde kullanılabilir. HF yönteminde atom-molekül sistemlerinin özellikleri belirlenirken çok sayıda çok-merkezli integrallerle karşılaşılmaktadır. Bu integraller *ab inito* ve yarı deneysel metotların temelini oluşturur. Çok-merkezli integrallerin analitik ifadelerinin her zaman çözümü olmayabilir. Bu konudaki esas zorluk bu integrallerin çözümünün yapılabileceği algoritmaların geliştirilmesidir.

Atom, molekülün özel durumu olarak kabul edilebilir. Kimyasal bağların uzunluğu sıfır alındığında birleşmiş ağır atom elde edilir. Bu nedenle atom ve molekül teorisi benzer olmalıdır. Ağır atomlarda çekirdeğe yakın olan 1s, 2s gibi seviyelerde bulunan elektronların hızı relativistik hız bölgesindedir. Bu atomların özellikleri incelenirken elektronların relativistik etkileri göz önüne alınması gerekir. Bu etkiler orbit-orbit, spin-spin, spin-orbit vd. etkileşmelere neden olur. Spin-spin etkileşim integrallerinin hesaplanması ağır atomların relativistik etkilerinin incelenmesinde temel öneme sahiptir.

Tek elektronlu çekirdeğe çekim spin-spin operatörü ve çekirdek kuadropol etkileşme operatörü aynı matematiksel yapıya sahiptir. Çekirdeğe çekim spin-spin operatörü, elektrona ait spin dipol momenti ile çekirdeğin spin dipol momenti

arasındaki spin-spin etkileşmesine aittir. Çekirdek kuadropol etkileşme operatörü ise çekirdek kuadropol momenti ile çekirdek üzerinde atomun elektronları tarafından oluşturulan elektrik alan gradyantı arasındaki etkileşmeye aittir. Bu operatörlere ait çok-merkezli integraller aynı matematiksel yapı ile gösterilebilirler [Guseinov ve Imamov, 1978; Guseinov ve Seçkin Görgün, 2011]. Bundan dolayı, tek elektronlu çekirdek kuadropol etkileşme integralleri tek elektronlu çekirdeğe çekim spin-spin integrallerinin hesaplanmasında da kullanılabilir.

Tek elektronlu çekirdeğe çekim spin-spin integrallerinin hesabı için genellikle Gaussian açılımı [Chiu, 1963; Boorstein ve Goutermann, 1963], Gaussian integral dönüşüm tekniği [Shavitt ve Karplus, 1965; Kern ve Karplus, 1965] ve Fourier dönüşüm yöntemi [Geller, 1963; Geller ve Griffith, 1964] kullanılmaktadır. Slater tipli orbitallerin (STO) iki-merkezli spin-spin integral hesabı r^{-1} için Neumann açılımı vasıtasıyla [Matcha vd., 1969; Matcha vd., 1972; Milleur ve Matcha, 1972] verilmiştir. Ancak, literatürde bu integraller için analitik ifadeler yoktur. Bu nedenle, yukarıda bahsedilen tüm çalışmalarda sayısal integrasyon yöntemi yaygın olarak kullanılır. Sayısal integrasyon yöntemi, STO'lerin doğrusal kombinasyonu olarak yazılabilen dalga fonksiyonları üzerinden manyetik moment spin-spin integrallerinin hesabında bazı zorluklar yaratır. Manyetik moment spin-spin operatörlerinin beklenen değer hesabı Breit-Pauli yaklaşımında ortaya çıkar. Breit-Pauli yaklaşımı [Bethe ve Salpeter, 2008] çok elektronlu sistemlerde etkileşimleri incelemek için önerilen basit metotlardan biridir. Bu yaklaşımın avantajı tüm α^2 mertebeli etkileri kuasirelativistik Hamiltonyende içermesidir. Burada α ($\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \cong \frac{1}{137}$) ince yapı sabitidir. Bu yaklaşımda kuasirelativistik ve relativistik olmayan operatörler bir ve iki elektronlu integralleri hesaplamak için gereklidir. İki elektronlu integrallerin hesaplanması bir elektronlu integrallerden çok zordur. Bu sebeple, Breit-Pauli yaklaşımının uygulamaları sınırlıdır.

Atom ve moleküllerin temel fiziksel özelliklerinin (manyetik duyarlılıklar, çekirdek kuadropol bağlanma sabiti, çekirdek manyetik perdelenme, elektrik alan gradyantı) değerlerinin belirlenmesinde iyi bilinen baz fonksiyonlarının uygun ve tam setleri kullanılır. Elde edilen sonuçların güvenirliği baz fonksiyonları seçimi ile yakından ilişkilidir. Nümerik olarak yapılan kuasirelativistik hesaplamaların büyük

çoğunluğunda baz fonksiyonu olarak Gaussian tipli orbitallerden (yörüngemsilerden) (GTO) [Boys, 1955] faydalanılır. GTO'leri kullanarak çok merkezli integralleri çözmek kolaydır. Fakat GTO'ler atom ve molekül sistemlerinde elektronun çekirdeğe çok yakın ve çok uzak mesafelerinde deneysel sonuçlarla istenilen uyumu sağlamamaktadır [Kato, 1957; Agmon, 1982]. STO'ler [Slater, 1930a, 1930b] kullanarak çok-merkezli integralleri çözmek zordur. Fakat STO'ler atom ve molekül sistemlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini temsil etmesi yönünden deneysel sonuçlarla uyum sağlamaktadır [Rico vd., 2000].

Çok-merkezli integrallerin hesaplanmasındaki güçlükler STO'lerin kullanımını kısıtlamıştır. Bu sebeple, bu integrallerin hesabında Eksponansiyel tipli orbitaller (ETOs) kullanılır [Magnasco ve Rapollo, 2000; Barnett, 2000; Mekelleche ve Baba-Ahmet, 2000; Rico vd., 1998, 2001a, 2001b, 2005; Bouferguene vd., 1996; Bouferguene, 2005]. ETO'ler üzerinden çok-merkezli integrallerin hesabı için geliştirilen birçok metot vardır. Bunlardan en yaygın olanları yer değiştiren bir merkez civarındaki ETO'lerin açılım metodu [Coolidge, 1932; Löwdin, 1947; Barnett ve Coulson, 1951; Haris ve Michels, 1966], B-fonksiyon metodu [Steinborn ve Fitler, 1975; Fitler ve Steinborn, 1980; Trivedi ve Steinborn, 1983] ve Fourier dönüşüm metotlarıdır. Geliştirilmeye çalışılan bu metotlar büyük hacimli formüllere sahiptirler. Dolayısıyla çok-merkezli integrallerin nümerik hesabında başarılı değildirler.

Bu konudaki zorlukların ortadan kaldırılmasında I.I. Guseinov [Guseinov, 2002, 2004, 2007] tarafından önerilen tam ortonormal Ψ^{α}-eksponansiyel tip orbital (Ψ^{α}-ETO, $\alpha = 1,0,-1,-2...$) kümelerinden faydalanılır. Ψ^{α}-ETO fonksiyonlar kümesi kullanılarak yeni bir orjinde ETO'lerin tam ortonormal kümelerinin terimlerinde STO'lerin açılımı için analitik ifadeler yazılır. Bu STO'ler cinsinden yazılan ifadelerden yararlanarak bir atomun çekirdek ve elektronları arasındaki spin-spin etkileşmesi incelenebilir.

Bu tezde, tam ortonormal Ψ^{α}-ETO kümelerinin tek bölgeli toplamlar teorisini kullanarak STO'ler üzerinden tek elektronlu bir- ve iki-merkezli spin-spin etkileşme integrallerinin hesabını inceledik. Bir- ve iki-merkezli spin-spin etkileşme integrallerinin hesaplanabilmesi için I.I. Guseinov'un [Guseinov ve Imamov, 1978; Guseinov 2004; Guseinov ve Görgün 2011] çalışmalarına dayanan analitik ifadeleri yeniden türettik. Bu analitik ifadelerin bilgisayar programlamasını Mathematica 7.0

programı kullanarak sayısal olarak hesapladık. Kümelerin yakınsaklığını kuantum sayılarının, parametrelerin ve orbitallerin konumunun keyfi değerleri için belirli durumlar hesaplayarak denedik.

Hesaplamalarda Ψ^{α}-ETO kümelerini kullanarak, STO'ler üzerinden çok-merkezli elektron dağılımının analitik formüllerini kullandık. Slater tipli orbitallere "yük yoğunluğu açılım ifadesi" [Guseinov, 2002, 2007] aracılığı ile ulaşılır. Yük yoğunluğu açılım formülü, tam ortonormal fonksiyonlar kümeleri üzerinden, tek bölgeli toplama teoremleri [Guseinov, 2005a, 2005b; Guseinov, 2008; Guseinov vd., 2010] kullanılarak elde edilir. Tek bölgeli toplama teoreminin seri açılımında ortaya çıkan katsayılar örtme integralleri [Guseinov ve Mamedov, 2007] ile ifade edilir. Örtme integrallerinin ifadeleri yardımcı fonksiyonlar kullanılarak elde edilir. Bu ifadelerin bulunmasında tam ortonormal fonksiyonların özelliklerinden faydalanılmaktadır.

Çalışmamızın ikinci bölümünde temel bilgi oluşturmak amacıyla çok-elektronlu atomların kuantum kuramı aşağıdaki alt başlıklarda gözden geçirildi:

Breit-Pauli yaklaşımına ait Breit-Pauli Hamiltonyeni,

Yaklaşım yöntemleri,

Özdeş parçacıkların seçilmezlik ilkesi,

Atomik Hartree-Fock kuramını,

Simetrik operatörün determinant dalga fonksiyonlarına göre matris elemanlarının hesaplanması,

Hartree-Fock-Roothaan yöntemi,

Hartree-Fock-Roothaan yönteminde kullanılan baz fonksiyonları.

Üçüncü bölümde tez çalışmamız için gerekli olan tam ortonormal Ψ^{α}-ETO'ler ve tek bölgeli toplama teoremlerini tanıttık. STO'ler için simetrik olmayan tek bölgeli toplama teoremleri hakkında ayrıntılı bilgi sunduk. Dördüncü bölümde bir- ve iki-merkezli spin-spin etkileşme integralleri için gerekli olan temel tanım ve formülleri belirttik. Simetrik olmayan tek bölgeli toplama teoremlerini kullanarak [Guseinov 2004; Guseinov ve Görgün 2011]'deki analitik ifadeleri yeniden türettik. Beşinci bölümde ise elde edilen bulguları, daha önceki çalışmalarda elde edilenlerin ışığında tartıştık. Sonuçları çizelge ve grafiklerle sunduk.

BÖLÜM 2
ÇOK ELEKTRONLU ATOMLARIN KUANTUM TEORİSİ

Ağır atomlarda çekirdeğe yakın elektronların hızı relativistik hız bölgesindedir. Bu gölgedeki elektronlar ışık hızına yakın hıza sahiptirler. Ağır atomların özellikleri incelenirken elektronların relativistik etkileri göz önüne alınarak spin-spin, spin-orbit vd. etkileşmeler hesaplanmalıdır. Kuasirelativistik yaklaşımda atomik yapı hesaplamaları yapılırken Breit etkileşmeleri (Breit-Pauli yaklaşımındaki) göz önüne alınır. Breit etkileşmeleri, relativistik olmayan Hamiltonyene dayalı hesaplamalar için birinci mertebe pertürbasyon düzeltmesi olarak işleme katılmaktadır. Sistemin enerjisine en düşük mertebeden relativistik düzeltmeler Breit-Pauli Hamiltonyeni kullanılarak hesaplanabilir. Bu Hamiltonyen $Z << 137$ olan çekirdekleri içeren sistemlerle sınırlıdır. Bununla birlikte, bu sınırlama pek çok problem için kullanışlı bir sınırlama olarak görünmez. Çünkü valans elektronları sadece çekirdek yükleri tarafından etkilenmez, iç kabuk elektronları tarafından da perdelenmektedir.

Çalışmamız için temel oluşturması bakımından öncelikle kuasirelativistik yaklaşımda ortaya çıkan Breit-Pauli Hamiltonyeninde ifade edilen etkileşme terimlerini gözden geçirelim.

2.1. Breit-Pauli Hamiltonyeni

Atom-molekül sistemlerinde parçacıklararası etkileşmeler relativistik olmayan ve relativistik olmak üzere iki kısımdan oluşur [Fontana ve Meath, 1968]. Çekirdekteki Coulomb alanında hareket eden elektronların etkileşmesini Breit-Pauli Hamiltonyeni (Bu Hamiltonyenin başlangıç noktası Breit-Hamiltonyenidir [Breit, 1929, 1930, 1932].) tanımlar. Breit-Pauli Hamiltonyeninin türetilmesi Bethe ve Salpeter [2008] tarafından iki elektronlu atom için incelenmiştir. Ayrıca, Breit-Pauli Hamiltonyeni kuantum elektrodinamiği kullanılarak da türetilmiştir. Moleküler sistemlere genelleştirme de yapılmıştır. Aşağıda tanımlanan Breit-Pauli Hamiltonyenindeki denklemlerde çekirdek sabit düşünülmüştür (Born-Oppenheimer yaklaşımı) ve dış elektrik veya manyetik alan yoktur. j 'inci elektronun spin ve lineer momentumu için operatörler sırasıyla $\vec{s}_j$ ve

$\vec{p}_j = \frac{1}{i}\vec{\nabla}_j$ ile gösterilmektedir. Gösterimlerde karşılaşılan temel sabitler pratik açıdan aşağıdaki gibi kabul edilir:

$\hbar = m_e = |e| = 4\pi\varepsilon_0 = 1$.

k 'ıncı elektrondan j 'inci elektrona giden vektör $\vec{r}_{jk} = \vec{r}_j - \vec{r}_k$ biçimindedir.

Breit-Pauli Hamiltonyeni, $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ ince yapı sabiti olmak üzere aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$H = H_e + \alpha^2 H_{rel}. \tag{2.1.1}$$

Burada H_e sistemin bilinen relativistik olmayan Hamiltonyeni, H_{rel} ise sistemin relativistik Hamiltonyenidir .

Relativistik olmayan Hamiltonyen:

$$H_e = -\frac{1}{2}\sum_j \nabla_j^2 - \sum_{j,\beta}\frac{Z_\beta}{r_{j\beta}} + \sum_{k>j}\frac{1}{r_{jk}} + \sum_{\beta>a}\frac{Z_a Z_\beta}{r_{a\beta}} \tag{2.1.2}$$

yapısındadır. Burada Z_a, a çekirdeğinin çekirdek yüküdür. İlk terim elektronların kinetik enerjisi, ikinci terim β çekirdeği ile elektronların Coulomb çekim enerjisi, üçüncü terim elektronlararası Coulomb öteleme enerjisi, dördüncü terim ise a ve β çekirdekleri arasındaki öteleme enerjisidir.

Relativistik Hamiltonyen:

$$H_{rel} = H_{LL} + H_{SS} + H_{SL} + H_P + H_D. \tag{2.1.3}$$

ile gösterilir. Denklem (2.1.3)'deki ilk terim

$$H_{LL} = -\frac{1}{2}\sum_{k>j}\frac{1}{r_{jk}^3}[r_{jk}^2 \vec{p}_j \cdot \vec{p}_k + \vec{r}_{jk}\cdot(\vec{r}_{jk}\cdot\vec{p}_j)\vec{p}_k] \tag{2.1.4}$$

H_{LL} yüklerin yörünge hareketinden ortaya çıkan parçacıkların manyetik dipol momentleri arasındaki etkileşmeyi tanımlar. Bu etkileşmeye yörünge-yörünge etkileşmesi de denir.

(2.1.3) deki ikinci terim spin-manyetik momentlerinin bağlanmasına karşılık gelir ve

$$H_{SS} = \sum_{k>j} \left\{ -\frac{8\pi}{3} (\vec{s}_j \cdot \vec{s}_k) \delta^{(3)}(\vec{r}_{jk}) + \frac{1}{r_{jk}^5} [r_{jk}^2 \vec{s}_j \cdot \vec{s}_k - 3(\vec{s}_j \cdot \vec{r}_{jk})(\vec{s}_k \cdot \vec{r}_{jk})] \right\} \tag{2.1.5}$$

ile gösterilir. Delta fonksiyonunu içeren Fermi etkileşme terimi $\vec{r}_{jk} = 0$ olduğunda sıfırdan farklıdır. (2.1.5)'deki ikinci terim klasik dipol-dipol tipi etkileşmedir.

(2.1.3)'deki üçüncü terim elektronlararası spin-yörünge manyetik bağlanmasını temsil eder

$$H_{SL} = \frac{1}{2} \sum_{\beta,j} \frac{Z_\beta}{r_{j\beta}^3} (\vec{r}_{j\beta} \times \vec{p}_j) \cdot \vec{s}_j - \frac{1}{2} \sum_{k \neq j} \frac{1}{r_{jk}^3} [(\vec{r}_{jk} \times \vec{p}_j) \cdot \vec{s}_j - 2(\vec{r}_{jk} \times \vec{p}_k) \cdot \vec{s}_j] \tag{2.1.6}$$

gösterimine sahiptir.

(2.1.3)'deki dördüncü terim de kütlenin hıza bağlı olarak değişimine karşılık gelen relativistik düzeltmedir:

$$H_P = -\frac{1}{8} \sum_j p_j^4 \, . \tag{2.1.7}$$

Beşinci terim ise

$$H_D = \frac{\pi}{2} \left[\sum_{\beta,j} Z_\beta \delta^{(3)}(\vec{r}_{j\beta}) - 2 \sum_{k>j} \delta^{(3)}(\vec{r}_{jk}) \right] \tag{2.1.8}$$

yapısına sahip Dirac teoreminin karakteristik terimidir.

Relativistik olmayan terimler sistemin özelliklerinde daha önemli olurlar. Bu etkileşmeler elektrik etkileşmeleriyle (Coulomb) ilgilidirler. Geride kalan relativistik

etkileşmeler ise çok zayıftır. Relativistik etkileşmeler manyetik özelliğe sahip terimlerdir. Relativistik etkiler atomlar ve moleküllerdeki enerji kaymaları ve enerji yarılmalarına sebep olurlar. Bunlar spektroskopide önemli olan "gizli geçişler"den sorumludurlar. Bu etkiler büyük yarılmalarda atom ve moleküller arasındaki etkileşmeyi de biraz değiştirirler.

Teorik ve deneysel incelemeler sonucunda, sistemdeki elektriksel etkileşmelerin manyetik etkileşmelerden çok büyük olduğu görülmüştür. Bundan dolayı, önce elektriksel kuvvetlerin dikkate alınmasıyla Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Manyetik kuvvetler ise küçük olmalarından dolayı kuantum mekaniğinin pertürbasyon teorisi uygulanarak incelenir.

Bilindiği gibi elektron sayısı birden fazla olan atom ve molekül sistemleri için kuantum mekaniğinin dalga denkleminin analitik çözümü mümkün değildir. Bu sebeple elektron sayısı birden fazla olan atom ve molekül sistemlerinin yaklaşım yöntemleri kullanılmaktadır.

2.2. Yaklaşım Yöntemleri

Literatürden bilindiği gibi, çok elektronlu atomların özelliklerinin hesaplanmasında yaklaşım yöntemleri kullanılmaktadır [Ertürk, 2011; Andıç, 2010]. Bunun için, genellikle, Schrödinger'in hidrojene benzer atomlar için bulduğu dalga fonksiyonlarından yararlanılır. Yaklaşım yöntemleri arasında en kullanışlı ve deneylerle uyumu en iyi olan yöntem Hartree [1928, 1957] tarafından önerilmiştir. Hartree, perdelenmiş alan yaklaşımıyla N elektronlu atom problemini tek elektronlu probleme indirgemiştir. N elektronlu Schrödinger dalga denkleminin yerine tek elektronlu, potansiyeli belli olmayan alan durumlarına ait denklem bulmuştur. Bu denklemlere Hartree denklemleri denir. Hartree, kendi denklemini çözmek için sayısal yöntem önermiştir. Bu yönteme kendi kendine uyumlu alan (SCF- Self Consistent Field) yöntemi denir. Hartree'nin bulduğu sonucun valans elektronları ikiden fazla olan elektronlara uygulandığında deneysel sonuçlara uymadığı görülmüştür. Fock, Hartree denklemlerinde elektronların spinlerini dikkate alarak çok elektronlu sistem için Hartree yöntemini genelleştirmiştir [Fock, 1930]. Elektronların spinlerinin dikkate alınmasıyla

bulunan yeni denklemler HF denklemleri, yöntem ise HF yöntemi olarak adlandırılmıştır.

SCF yöntemi olarak bilinen HF yöntemi ile çok elektronlu atom, molekül ve katı cisim elektronik yapı dizgeleri incelenebilir. Bu incelemeler için HF yöntemi basit fakat en önemli yöntemlerden biridir. Bu yöntem elektronlararası etkileşmeleri içermez. Bununla birlikte, çok elektronlu dizgenin özelliklerini incelemek için başlangıç noktası olarak kabul edilir. Bu temel yöntem, günümüz deneysel çalışmalarına göre yetersiz kalmasına rağmen çağdaş yöntemlerin temelini oluşturmaktadır.

Hartree tarafından önerilen SCF yönteminin amacı çok elektronlu atom ya da molekül dizgeleri için yazılan Schrödinger denklemini

$$\hat{H}\,\Psi(x_1,x_2,...,x_N) = E\,\Psi(x_1,x_2,...,x_N) \tag{2.2.1}$$

tek elektronlu çözümü yapılabilen bir Schrödinger denklemine indirgemek olmuştur.

2.2.1. Perdelenmiş Alan Yaklaşımı

Sadece elektriksel etkileşmeler dikkate alındığında Z yüklü çekirdek ile N elektronlu bir atom veya iyon durumunda Hamiltonyen operatörü atomik birimlerde

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\nabla_{\mu}^{2} - \frac{Z}{r_{\mu}}\right) + \sum_{\mu<\upsilon=1}^{N}\frac{1}{r_{\mu\upsilon}} \tag{2.2.1.1}$$

ile verilir [Köksal ve Gümüş, 1999]. Buradaki ilk toplam kinetik enerji terimini ve çekirdek-elektron arası elektrostatik etkileşme terimini oluşturur. İkinci toplam ise tüm elektronlararası elektrostatik etkileşme terimini oluşturmaktadır. r_{μ} çekirdeğe göre μ'üncü elektronun bağıl koordinatını gösterir. $r_{\mu\upsilon} = \left|r_{\mu} - r_{\upsilon}\right|$ olmaktadır. N elektronlu atom için dalga fonksiyonu $\Psi(q_1,q_2,...,q_N)$ olmak üzere Schrödinger denklemi

$$\left[\sum_{\mu=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\nabla_{\mu}^{2}-\frac{Z}{r_{\mu}}\right)+\sum_{\mu<\upsilon=1}^{N}\frac{1}{r_{\mu\upsilon}}\right]\Psi(q_1,q_2,...,q_N)=E\Psi(q_1,q_2,...,q_N) \qquad (2.2.1.2)$$

şeklinde yazılır. Denklem (2.2.1.2)'de q_{μ}'ler μ'üncü elektronun r_{μ} sürekli uzay koordinatlarını ve kesikli spin koordinatları topluluğunu gösterir. N ayırdedilemez parçacığı içeren sistemle ilgilendiğimiz için Hamiltonyen, herhangi iki parçacığın (uzay ve spin) koordinatlarının değiş-tokuşu altında değişmemelidir. Bu durum, elektron spinlerinden bağımsız ve uzay koordinatlarına göre simetrik olan (2.2.1.1) Hamiltonyeni için de geçerlidir. Ayrıca elektronlar 1/2 spine sahip oldukları için Pauli'nin dışarlama ilkesi toplam dalga fonksiyonu $\Psi(q_1,q_2,...,q_N)$'nin tamamen antisimetrik olmasını gerektirir. Bu durumda, herhangi iki elektronun koordinatları (uzay ve spin) aralarında yer değiştirirse toplam dalga fonksiyonu işaret değiştirir.

Denklem (2.2.1.2)'ye ait $\Psi(q_1,q_2,...,q_N)$ öz fonksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\Psi(q_1,q_2,...,q_N)=\psi(r_1,r_2,...,r_N)\chi(1,2,...,N)\,. \qquad (2.2.1.3)$$

Burada $\psi(r_1,r_2,...,r_N)$ uzay kısmı, $\chi(1,2,...,N)$ ise spin kısmını belirtir. Dalga fonksiyonunun uzay kısmı

$$\left[\sum_{\mu=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\nabla_{r_{\mu}}^{2}-\frac{Z}{r_{\mu}}\right)+\sum_{\mu<\upsilon=1}^{N}\frac{1}{r_{\mu\upsilon}}\right]\psi(r_1,r_2,...,,r_N)=E\psi(r_1,r_2,...,r_N) \qquad (2.2.1.4)$$

Schrödinger denklemini sağlar. Elektronların karşılıklı itmelerini ifade eden $1/r_{\mu\upsilon}$ teriminin varlığından dolayı bu denklem değişkenlerine ayrılamaz.

Bu sorunun üstesinden gelebilmek için pertürbasyon teorisi düşünülmüştür. Kuantum mekaniğinde kullanılan pertürbasyon teorisi astrofizikten alınmıştır. Bilindiği gibi, güneş sisteminde gezegenlerarası etkileşme güneşin çekim alanından çok küçüktür. Bundan dolayı, pertürbasyon teorisi uygulanarak gezegenlerin hareketi incelenebilir.

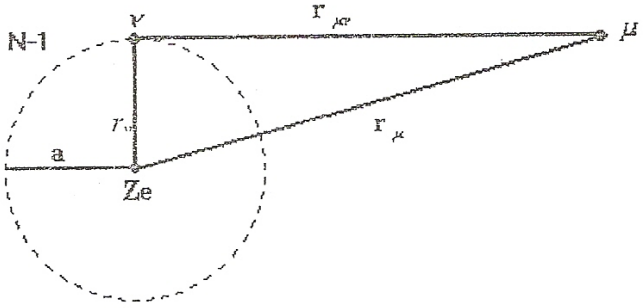
Atom, elektronları ile birlikte güneş sistemine benzerdir. Ancak, bu iki sistem arasında önemli bir fark vardır. Elektronlararası etkileşme enerjisi ile elektronların çekirdek ile olan etkileşme enerjileri birbirlerine yakındır ve a, çekirdeklerin sayısını belirtmek üzere sembolik olarak

$$\sum_{\mu<\upsilon}^{N}\frac{e^2}{r_{\mu\upsilon}} \approx \left|-\sum_{\mu=1}^{N}\sum_{a}^{N}\frac{Z_a e^2}{r_{a\mu}}\right|$$

denklemi ile gösterilir. $a=1$ durumunda atom durumu elde edilir. Bu yüzden pertürbasyon yöntemini uygulamak zordur. Bu yöntemi uygulamak için perdelenmiş alan yaklaşımından faydalanılır. Perdelenmiş alan yaklaşımı, küresel simetrik atomlar için geçerli bir yaklaşımdır.

Periyodik tablodaki atom numarası Z, elektron sayısı N olan atomu ele alalım. Atomun incelenen elektronunu μ ile gösterelim. Diğer elektronların oluşturduğu elektrik alan çekirdeğin alanına katılırsa, diğer elektronlar çekirdeğin yükünü ve oluşturduğu alanı zayıflatacaktır. Buna çekirdeğin elektrik alanının diğer elektronlar tarafından perdelenmesi denir. Perdelenmiş alan yaklaşımını incelemek için iki limit durumuna bakılır:

a) $r_\mu \rangle\rangle r_\upsilon$**:** İncelenen elektron, diğer elektronlara göre çekirdekten çok uzaktaysa:



Şekil 1: Elektronun atomun merkezinden çok uzakta olduğu durum

Bu durumda $\vec{r}_{\mu\upsilon} \approx \vec{r}_{\mu}$'dür. $r_{\mu\upsilon}$ $(\upsilon = 1,2,3,...,N-1)$, elektronlararası mesafedir. μ elektronuna göre çekirdeğin yükü $Z' = [Z-(N-1)]e$ olacaktır. Böylece elektronlararası etkileşim şöyle yazılır:

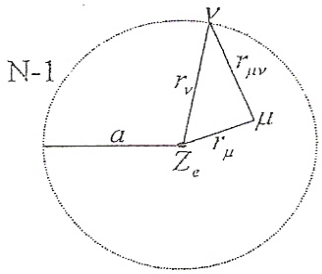
$$\sum_{\mu<\upsilon}^{N} \frac{e^2}{r_{\mu\upsilon}} \approx \frac{e^2}{r_{\mu}} \sum_{\upsilon=1}^{N-1} 1 = \frac{e^2(N-1)}{r_{\mu}}$$

μ elektronunun potansiyel enerjisi

$$V(r_{\mu}) = -\frac{Ze^2}{r_{\mu}} + \frac{e^2(N-1)}{r_{\mu}} = -\frac{Z'e^2}{r_{\mu}} \qquad (2.2.1.5)$$

olarak elde edilir. Buradan görüldüğü gibi çekirdeğin yükünün oluşturmuş olduğu elektrik alan azalmıştır.

b) $r_{\mu} \langle\langle r_{\upsilon}$ **:** İncelenen elektron, diğer elektronlara göre çekirdeğe daha yakın ise:



Şekil 2: Elektronun atom merkezine yakın olduğu durum

Bu durumda N-1 sayıda elektronun, yarıçapı a olan küre yüzeyinde dağıldığı varsayılır. Gauss yasasına göre; küre yüzeyindeki yük dağılımının kürenin içinde oluşturduğu elektrik alan sabittir. μ. elektronun çekirdek ile etkileşme enerjisi

$$-\frac{e'(-e)}{a} = \frac{e^2(N-1)}{a} = C, \qquad e' = e(N-1)$$

biçimindedir. Bu sabit alanda μ elektronunun potansiyel enerjisi

$$V(r_\mu) = -\frac{Z'e^2}{r_\mu} + C = -\frac{(Z + r_\mu C)e^2}{r_\mu}$$

$$Z'(r_\mu) = (Z - r_\mu C) \text{ ise } V(r_\mu) = -\frac{Z'(r_\mu)e^2}{r_\mu} \tag{2.2.1.6}$$

olmaktadır. C sabiti yüzeydeki elektronlarla olan toplam etkileşmeyi göstermektedir. Burada perdelenmiş yük uzaklığa da bağlıdır. Potansiyel ifadesi de perdelenmiş potansiyeldir. $V(r_\mu)$ potansiyelini bulmak için varyasyon ilkesinden faydalanılarak denklemler bulunur. Bu denklemlere HF denklemi denir. Bu çözüm yöntemi SCF yöntemi olarak adlandırılır. Bu yöntemle bulunan sonuçlar deneysel olarak elde edilen verilerle tam olarak uyum sağlamamaktadır. Bunun nedeni, Pauli dışarlama ilkesinin dikkate alınmamasıdır. Çok elektronlu bir atomda enerji değerinin hesaplanabilmesi için denklem (2.2.1.1) ile verilen Hamilton operatörüne $V(r_\mu)$ eklenip çıkarılarak şu şekilde yazılır:

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1}^{N} \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_\mu^2 + V(r_\mu) \right)}_{1.terim} + \sum_{\mu=1}^{N} \underbrace{\left(-V(r_\mu) - \sum_{a}^{n} \frac{Z_a e^2}{r_{a\mu}} \right)}_{2.terim} + \underbrace{\sum_{\mu<\upsilon}^{N} \frac{e^2}{r_{\mu\upsilon}}}_{3.terim}. \tag{2.2.1.7}$$

Burada 1. terim serbest elektronlar için Hamilton operatörüdür. 2. terim çıkarılan $-V(r_\mu)$ potansiyelinin etkisiyle göreli olarak daha küçük değerli olacaktır. 3. terim ise elektronlar arasındaki Coulomb öteleme enerjisini göstermektedir. Denklem (2.2.1.7)'yi sembolik olarak

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W} \tag{2.2.1.8}$$

şeklinde yazabiliriz ve burada

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mu=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_\mu^2 + V(r_\mu)\right), \tag{2.2.1.9}$$

$$\hat{W} = \sum_{\mu=1}^{N}\left(-V(r_\mu) - \sum_{a}^{n}\frac{Z_a e^2}{r_{a\mu}}\right) + \sum_{\mu<\upsilon}^{N}\frac{e^2}{r_{\mu\upsilon}} \tag{2.2.1.10}$$

biçimindedir. $\hat{H}_0$ bağımsız elektronlar için Hamilton operatörünü, $\hat{W}$ ise kalan etkileşmeleri göstermektedir. Kalan etkileşmelerin dikkate alınmadığı $\hat{W} = 0$ durumunda serbest elektronlar modeli elde edilmiş olur. Bu modelde elektronların her biri diğer etkileşmeleri dikkate almadan atom çekirdeği ile etkileşir. Serbest elektronlar durumunda Schrödinger denklemi:

$$\hat{H}_0\Psi_0(x_1x_2....x_N) = \sum_{\mu=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_\mu^2 + V(r_\mu)\right)\Psi_0(x_1x_2....x_N) = E_0\Psi_0(x_1x_2....x_N) \tag{2.2.1.11}$$

şeklindedir.

Çok elektronlu atomlar incelenirken kullanılan $V(r_\mu)$ potansiyeli merkezcil alan potansiyelidir ve küresel simetriktir.

Denklem (2.2.1.11)'de $r_{\mu\upsilon}$ gibi bağımlı değişkenleri içeren terim olmadığı için değişkenlerine ayırma yöntemi uygulanabilir:

$$\Psi_0(x_1x_2.....x_N) = u_1(x_1)u_2(x_2).....u_N(x_N) \tag{2.2.1.12}$$

Denklem (2.2.1.12), (2.2.1.11)'de yerine yazılır ve (2.2.1.12)'ye bölünürse

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_\mu^2 + V(r_\mu)\right]U(r_\mu) = \varepsilon U(r_\mu) \tag{2.2.1.13}$$

halini alır. Değişkenlerine ayırma yöntemi ile (2.2.1.11) denkleminin çözümü

$$E_0 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + ... + \varepsilon_N = \sum_{\mu=1}^{N} \varepsilon_\mu \tag{2.2.1.14}$$

olarak bulunur. Bu yöntemde aynı numaralı terimler birbirlerine eşit yazılır:

$$\sum_{\mu=1}^{N} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_\mu^2 + V(r_\mu) \right] u(x_\mu) = \varepsilon_\mu u(x_\mu) \tag{2.2.1.15}$$

ile gösterilir. $\mu = 1,2,3,...N$ kadar değer alır. (2.2.1.15) denklemi genel olarak

$$\sum_{\mu=1}^{N} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] u(x) = \varepsilon u(x) \tag{2.2.1.16}$$

şeklinde yazılabilir. Elde edilen (2.2.1.16) denklemi çözüldükten sonra, (2.2.1.15) denkleminde numaralar eklenerek sonuca ulaşılır. Böylece perdelenmiş alan yaklaşımı uygulanarak, N elektronlu atomun veya iyonun Schrödinger denklemi tek elektronlu denkleme indirgenir. N elektronlu atomun dalga fonksiyonu bulunmuş olur.

Çok elektronlu problem, tek elektronlu probleme indirilirken etkileşme potansiyeli perdelemeden dolayı

$$V(r) \neq -\frac{Ze^2}{r} \tag{2.2.1.17}$$

olur.

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 [Çınar, 1994]. Bu korunum kanunlarından bulunan açısal momentumun karesi $\hat{M}^2$ operatörünün öz değerleri l ve

açısal momentumun z bileşeninin $\hat{M}_z$ operatörünün öz değerleri m_l kuantum sayılarıyla ifade edilir. Burada l azimutal kuantum sayısıdır. Yörüngede hareket etmekte olan elektronun açısal momentumunun büyüklüğünü belirler. n $(n=1,2,3,...)$ baş kuantum sayısı olmak üzere l, $0 \le l \le n-1$ aralığında değer alır. m_l ise manyetik kuantum sayısıdır. Elektronun bulunduğu orbitali belirler. $-l \le m_l \le l$ aralığında değer alır. Böylece merkezcil $V(r)$ alanında hareket eden elektronun $\hat{H}$, $\hat{M}^2$, $\hat{M}_z$ operatörleri yer-değiştirme (komütatif) özelliğine sahip olur. Kuantum mekaniğine göre, yer değiştiren operatörlerin öz fonksiyonları aynıdır. Bu operatörlerin öz değerlerini ise aynı zamanda ölçmek mümkündür. Buradan n , l, m kuantum sayıları ortaya çıkmıştır.

Merkezcil alan durumunda U_{nlm} öz fonksiyonu radyal ve küresel olmak üzere iki fonksiyonun çarpımından oluşur

$$U_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi). \tag{2.2.1.18}$$

Radyal kısım ve küresel kısım, $\hat{H}U_{nlm} = \varepsilon_{nlm}U_{nlm}$ denkleminin değişkenlerine ayırma yöntemiyle bulunmuştur. $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ küresel fonksiyonları, $\hat{M}^2$, $\hat{M}_z$ operatörlerinin öz fonksiyonlarıdır. Radyal kısmın dalga fonksiyonu ise şu şekildedir:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r)\right)R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl}R_{nl}(r). \tag{2.2.1.19}$$

Radyal denklemin çözülebilmesi için $V(r)$ potansiyeli belli olmalıdır. Bu durumda tek elektronun ε_{nl} ile gösterilen enerjisi de bulunmuş olur. Yani $V(r)$ potansiyeli belli olduğunda, ε_{nl} öz değeri ve R_{nl} öz fonksiyonu bulunur.

$V(r)$ potansiyeli perdelemeden dolayı $V(r,\zeta)$ şeklinde ζ perdelemesine de bağlı olacaktır. Bu durumda (2.2.1.19) denklemindeki $R_{nl}(r)$ fonksiyonu da perdelemeye bağlı olacaktır.

Slater [1929, 1930b], $R_{nl}(r,\zeta)$ fonksiyonu için yaklaşık bir ifade vermiştir. Bunun için Schrödinger'in hidrojene benzer atom için bulduğu dalga fonksiyonlarından yararlanmıştır. Bilindiği gibi, u_{nlm_l} fonksiyonunun radyal kısmı $e^{-\frac{Z}{n}r}$ Laguerre polinomunun çarpımından oluşur. Slater, bu polinomun derecesi en büyük olan teriminin diğer terimlere göre çok daha önemli olduğunu ifade etmiştir. Bundan dolayı Slater, $R_{nl}(r,\zeta)$ fonksiyonu için

$$R_n(r,\zeta)=\frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}}r^{n-1}e^{-\zeta r} \tag{2.2.1.20}$$

ifadesini önermiştir. Bu terim l'ye bağlı değildir. STO olarak adlandırılmaktadır.

Denklem (2.2.1.20)'deki ζ üstel parametresi Z atom numarasını, σ her bir elektronun perdeleme sabitini ve n baş kuantum sayısını göstermek üzere aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\zeta=\frac{Z-\sigma}{n}. \tag{2.2.1.21}$$

Bu üstel parametrenin hesaplanabilmesi için etkin çekirdek yükünün bilinmesi gerekir.

Etkin çekirdek yükünün hesabı için perdeleme sabitinin değeri bilinmelidir. Perdeleme sabitinin bulunmasına dair çeşitli yöntemler vardır. Bu yöntemler: Hartree-Fock yöntemi, Slater kuralı ve Bessis-Bessis'in [Bessis N. ve Bessis G., 1981] analitik yöntemidir.

Perdeleme sabitine bağlı olan (2.2.1.21) ile verilen ζ üstel parametresini bulmak için Slater yarı deneysel kurallar [Özkar, 2005] önermiştir.

Perdeleme sabitleri için Slater kuralları:

Slater σ sabitini bulmak için periyodik cetveldeki herhangi bir atomun elektron dizgesinde bulunan elektron kabuklarını gruplara ayırmıştır. Her bir grupta olan kabukların her birinde σ'yı sabit olarak kabul etmiştir.

1. Elementin elektron dizgesi yazılır ve aşağıdaki şekilde gruplandırılır:

(1s) (2s,2p) (3s,3p) (3d) (4s,4p) (4d) (4f) (5s,5p)…

2. (ns,np) grubunun sağında bulunan gruplardaki elektronların, bu gruptaki bir elektronun σ perdeleme sabitine bir katkısı yoktur.

3. (ns,np) grubundaki diğer elektronların her birinin bu gruptaki bir elektronun perdeleme sabitine katkısı 0,35'tir. 1s durumunda ise bu sayı 0,30'dur.

4. (ns,np) grubuna dahil her bir elektron için, baş kuantum sayısı n-1 olan elektronların katkısı 0,85'tir.

5. n-2 veya daha iç kabuklardaki elektronların (ns,np) grubundaki bir elektronun perdeleme sabitine katkısı 1'dir.

Perdelenen elektron bir nd veya nf elektronu ise yukarıdaki 2. ve 3. kurallar aynen uygulanır. Ancak 4. ve 5. kurallar aşağıdaki şekli alır.

6. nd veya nf grubunun solunda kalan elektronların her birinin, bu gruptaki bir elektronun perdeleme sabitine katkısı 1,00 olur.

Örneğin; Slater kurallarının C atomu için gösterimi şöyledir:

C: $1s^2 2s^2 2p^2$, $(Z=6)$

1s: $\zeta = Z - \sigma = 6 - (1 \times 0.30) = 5.70$

2s,2p: $\zeta = \dfrac{Z-\sigma}{n} = \dfrac{6-(3\times 0.35)-(2\times 0.85)}{2} = 1.625$

1s grubunun 2 elektronu vardır. Bu durumda her elektron için dalga fonksiyonu şu şekilde olur:

1s: $\chi_{100} = R_{10}(5.70, r)Y_{00}(\theta, \phi)$

2s: $\chi_{200} = \mathrm{R}_{20}(1.625, \mathrm{r})\mathrm{Y}_{00}(\theta, \phi)$

2p: $\chi_{211} = \mathrm{R}_{21}(1.625, r)Y_{11}(\theta, \phi)$**.**

Slater kuralları hakkında aşağıdaki sakıncalar söylenebilir:

1) s ve p orbitallerinin çekirdek yükünden aynı şekilde etkilendikleri belirtilmektedir. Halbuki, elektron dağılım fonksiyonları bunun böyle olmadığını göstermektedir.
2) s, p, d ve f orbitallerindeki bütün elektronların dışarıda kalan elektronları aynı şekilde perdelediği varsayılmaktadır. Uzaydaki dağılımlar farklı olduğuna göre bu orbitallerin perdeleme etkilerinin de farklı olması gerekir.
3) Dışarıdaki orbitallerin (özellikle s orbitalleri) iç orbitallere girginliği tamamen ihmal edilmektedir.

Bu yetersizlikleri gidermek amacıyla Clementi ve Raimondi [1963] kendi içinde uyumlu dalga fonksiyonlarını kullanmışlardır. Helyumdan kriptona kadar atomların perdeleme sabiti σ 'nın hesaplanması için bir dizi kural geliştirmişlerdir. Bu yöntemde dış elektronların da perdeleme sabitine katkısı dikkate alınmıştır.

2.2.2. Özdeş Parçacıkların Seçilmezlik İlkesi

Kuantum mekaniğinde sistemin özdeş parçacıkları için seçilmezlik ilkesi geçerlidir. Atom, molekül ve katı cisimlerde elektriksel kuvvetler, manyetik kuvvetlerden çok büyüktür. Böylece manyetik kuvvetleri ihmal ederek sadece elektriksel kuvvetler dikkate alınır.

Hamilton operatörü özdeş parçacıkların koordinatlarının yer değiştirmesine göre simetriktir:

$$\hat{P}_{12}\hat{H}_{12} = \hat{H}_{21} = \hat{H}_{12} \tag{2.2.2.1}$$

$$\hat{P}_{12}[-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)] = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_2^2 + \nabla_1^2) = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \ . \tag{2.2.2.2}$$

Özdeş parçacıkların bu özelliğine seçilmezlik ilkesi denir. Yer değiştirme operatörü $\hat{P}_{\mu\upsilon}$ hermityen operatördür. Matematiksel olarak ifade edilirse

$$\hat{P}_{\mu\upsilon}\hat{H}(x_1, x_2, ...x_\mu, x_\upsilon, ...x_N) = \hat{H}(x_1, x_2, ...x_\mu, x_\upsilon ...x_N)\hat{P}_{\mu\upsilon} \tag{2.2.2.3}$$

olarak yazılabilir. Kuantum mekaniğine göre yer değiştiren operatörlerin öz fonksiyonları aynı, öz değerleri ise korunmalıdır. Böylece $\Psi(x_1, x_2, ...x_\mu, x_\upsilon, ...x_N)$ fonksiyonu hem Hamilton operatörünün hem de yer değiştirme operatörünün öz fonksiyonu olacaktır.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{2.2.2.4}$$

$$\hat{P}\Psi(x_1, x_2, ...x_\mu, x_\upsilon, ...x_N) = \lambda\Psi(x_1, x_2, ...x_\mu, x_\nu, ...x_N) \tag{2.2.2.5}$$

olarak yazılır. λ'yı bulmak için $\hat{P}_{\mu\upsilon}$ operatörünün yer değiştirmesi iki kez uygulanırsa

$$\begin{aligned}\hat{P}_{\mu\upsilon}\hat{P}_{\mu\upsilon}\Psi(x_1, x_2, ...x_\mu, x_\upsilon, ...x_N) &= \hat{P}_{\mu\upsilon}\Psi(x_1, x_2, ...x_\upsilon, x_\mu, ...x_N) \\ &= \Psi(x_1, x_2, ...x_\mu, x_\upsilon, ...x_N) \quad .\end{aligned} \tag{2.2.2.6}$$

elde edilir. Denklem (2.2.2.5)'den yararlanılarak

$$\begin{aligned}\hat{P}_{\mu\upsilon}\hat{P}_{\mu\upsilon}\Psi(x_1, x_2, ...x_\mu, x_\upsilon, ...x_N) &= \lambda\hat{P}_{\mu\upsilon}\Psi(x_1, x_2, ...x_\nu, x_\mu, ...x_N) \\ &= \lambda^2\Psi(x_1, x_2, ...x_\mu, x_\upsilon, ...x_N)\end{aligned} \tag{2.2.2.7}$$

bulunur. $\hat{P}_{\mu\upsilon}$ hermityen operatör olduğundan öz değeri reel olmalıdır ve deneyde ölçülebilmelidir. Böylece (2.2.2.6) ve (2.2.2.7) denklemleri karşılaştırılırsa $\hat{P}$ yer değiştirme operatörünün öz değerinin $\lambda = \mp 1$ olduğu görülür.

Bu durumda özdeş parçacıklar sisteminin dalga fonksiyonu yer değiştirmeye göre $\lambda = +1$ iken simetrik $\Psi_s(x_1, x_2, ...x_\mu, x_\upsilon, ...x_N)$, $\lambda = -1$ iken antisimetrik $\Psi_a(x_1, x_2, ...x_\mu, x_\upsilon, ...x_N)$ olacaktır. Dalga fonksiyonunun olasılık özelliklerinden yararlanılırsa

$$\left|\hat{P}_{\mu\upsilon}\Psi_a\right|^2 = \left|-\Psi_a\right|^2 = \left|\Psi_a\right|^2, \tag{2.2.2.8}$$

$$\left|\hat{P}_{\mu\upsilon}\Psi_s\right|^2 = \left|+\Psi_s\right|^2 = \left|\Psi_s\right|^2 \tag{2.2.2.9}$$

elde edilir.

Denklem (2.2.2.8) ve (2.2.2.9)'a göre simetrik ve antisimetrik Ψ dalga fonksiyonlarının yer değiştirmeden önceki ve sonraki olasılıkları aynıdır. Bu özellik özdeş parçacıkların seçilmezliğidir. Özdeş parçacıklar kuantum mekaniğine göre seçilmezdirler ve özdeş parçacıkları deneysel olarak birbirlerinden ayırmak mümkün değildir. Özdeş parçacıkların seçilmezliğinden yararlanarak periyodik tablo, kovalent bağ gibi özellikler açıklanabilmektedir.

2.3. Atomik Hartree-Fock Kuramı

$$\left[-\frac{1}{2}\sum_j \nabla_j^2 - \sum_{j,\beta}\frac{Z_\beta}{r_{j\beta}} + \sum_{k>j}\frac{1}{r_{jk}} + \sum_{\beta>a}\frac{Z_a Z_\beta}{r_{a\beta}}\right]\Psi(x_1,x_2,...,x_N) = E\,\Psi(x_1,x_2,...,x_N) \tag{2.3.1}$$

ile verilen Schrödinger denkleminin tam çözümü karmaşık yapıdaki elektronlararası etkileşmeler nedeniyle yapılamamaktadır. Tam çözüm yerine yaklaşımlar kullanılır. Çözüm olarak istenilen Ψ fonksiyonu varyasyon ilkesinin uygulanmasıyla elde edilir.

Özdeş parçacıkların seçilmezlik ilkesi dikkate alınarak HF kuramında çok elektronlu dizgenin dalga fonksiyonu Slater determinant dalga fonksiyonu ile verilir:

$$U = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} u_{n_1}(x_1) & u_{n_2}(x_1)..... & u_{n_N}(x_1) \\ u_{n_1}(x_2) & u_{n_2}(x_2)..... & u_{n_N}(x_2) \\ . & . & . \\ . & . & . \\ . & . & . \\ . & . & . \\ u_{n_1}(x_N) & u_{n_2}(x_N)..... & u_{n_N}(x_N) \end{vmatrix} \tag{2.3.2}$$

Bu ifade kısaca aşağıdaki gibi de yazılabilir:

$$U = \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{A} \left[u_{n_1}(x_1)\ u_{n_2}(x_2) ..... u_{n_N}(x_N) \right]. \tag{2.3.3}$$

Burada her bir elektron için dalga fonksiyonu, tek elektronlu $u_{\mathrm{n}}(x)$ atom-spin orbitalleri olarak tanımlanır:

$$u_n(x) \equiv u_i(\vec{r}) u_{m_s}(\sigma), \tag{2.3.4}$$

Burada $\mathrm{n} \equiv im_s$ dört kuantum sayısı ifade eder, $i \equiv nlm_l$ iken m_s ($m_s = \pm\frac{1}{2}$) spin kuantum sayısıdır. Denklem (2.3.4)'deki $x \equiv \vec{r}\sigma$ parçacığın uzay ve spin koordinatlarını ifade eder. Burada, $\vec{r} \equiv \mathrm{xyz}$ uzay koordinatlarını, $\sigma = \pm\frac{1}{2}$ spin koordinatlarını belirler. Uzay koordinatlara bağlı $u_i(\vec{r})$ ve spin durumunu gösteren $u_{m_s}(\sigma)$ fonksiyonları

$$u_i(\vec{r}) = u_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \tag{2.3.5}$$

$$u_{m_s}(\sigma) = \delta_{m_s,\sigma} \tag{2.3.6}$$

biçiminde gösterilir. Denklem (2.3.2)'deki N parçacık sayısını göstermek üzere $\sqrt{N!}$ dalga fonksiyonunu normalleştirme katsayısıdır.
$u_{nlm}(\mathrm{x,y,z})$, $u_{m_s}(\sigma)$ fonksiyonları ortonormal fonksiyonlardır

$$\int u^*_{n\,l\,m}\ u_{n'\,l'\,\mathrm{m}'}\ \mathrm{dx\ dy\ dz} = \delta_{nn'}\ \delta_{ll'}\ \delta_{m\,m'} \tag{2.3.7}$$

$$\sum_{\sigma=\pm\frac{1}{2}} u^*_{m_s}(\sigma)\, \mathrm{u}_{\mathrm{m_{s'}}}(\sigma) = \delta_{\mathrm{m_s} m_{s'}}. \tag{2.3.8}$$

Slater determinantı da ortonormallik özelliğine sahiptir.

$$\int U^{*}\, V \, \mathrm{d}\tau = \begin{cases} 1 & \mathrm{U} = \mathrm{V} \\ 0 & \mathrm{U} \neq \mathrm{V} \end{cases} \tag{2.3.9}$$

burada

$$\mathrm{V} = \frac{1}{\sqrt{N!}}\, \hat{A}\, [v_{m_1}(x_1)\; v_{m_2}(x_2) \ldots .\; v_{m_N}(x_N)] \tag{2.3.10}$$

ve $d\tau$

$$d\tau = \sum_{\sigma_1 = \pm\frac{1}{2}} \mathrm{dx}_1\, \mathrm{dy}_1\, \mathrm{dz}_1 \sum_{\sigma_2 = \pm\frac{1}{2}} \mathrm{dx}_2\, \mathrm{dy}_2\, \mathrm{dz}_2 \ldots \sum_{\sigma_N = \pm\frac{1}{2}} \mathrm{dx}_N\, \mathrm{dy}_N\, \mathrm{dz}_N \tag{2.3.11}$$

olarak tanımlanır. $d\tau$ elektronların uzay koordinatlarına göre integralleme, spin koordinatlarına göre toplama yapıldığını ifade eder. Bu formüllerden görüldüğü gibi, ortonormallik özelliğine sahip tek elektronlu atomun spin orbitallerinden oluşan determinant dalga fonksiyonları da ortonormallik özelliğine sahiptir.

Serbest elektronlar modelinden bulunan seçilmezlik ilkesinin matematiksel ifadesi Slater determinantıdır. Slater determinantında iki elektronun dört kuantum sayısının da aynı olduğunda $(\mathrm{n}_1 \equiv \mathrm{n}_2)$, (2.3.2) determinantının iki sütunu da aynı olur. Determinantın değeri sıfırdır. Bu durumun bulunma olasılığı da sıfır olur. Belirtilen bu durum özel olarak Pauli dışarlama ilkesi olarak adlandırılır. Pauli ilkesi koordinatlara göre de ifade edilebilir. (2.3.2) determinantının iki satırı da aynı olursa determinant değeri yine sıfıra eşit olur. Slater determinantı, bağımsız elektron modeline ek olarak bağımlı elektronlar durumunda da geçerlidir.

Kuantum mekaniğinden bilindiği gibi, atomun toplam enerjisini pertürbasyon teorisinin birinci yaklaşımında hesaplamak için, dalga fonksiyonunun sıfırıncı yaklaşımı ifadesinden faydalanmak gerekir. Determinant dalga fonksiyonu, sıfırıncı yaklaşımda sistemin durumunu belirler. Böylece çok elektronlu atomun toplam enerjisi

$$E = E_0 + E^{(1)} = \int U^* \hat{H}_0 U d\tau + \int U^* \hat{W} U d\tau \tag{2.3.12}$$

denklemi ile gösterilir. Burada $\hat{H}_0$ ve $\hat{W}$ operatörleri, serbest (bağımsız) elektronlar modeline göre şöyle bulunur:

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mu=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_\mu^2 + V(r_\mu) \right) \tag{2.3.13}$$

$$\hat{W} = \sum_{\mu=1}^{N} \left(-V(r_\mu) - \frac{Ze^2}{r_\mu} \right) + \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\upsilon=\mu+1}^{N} \frac{e^2}{r_{\mu\upsilon}} \tag{2.3.14}$$

Denklem (2.3.13) ve (2.3.14), (2.3.12)'de yerine konulduğunda

$$E = \int U^* \hat{H} U d\tau \tag{2.3.15}$$

elde edilir. Burada $\hat{H}$ operatörü atomun Hamilton operatörüdür

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W} \ . \tag{2.3.16}$$

Denklem (2.3.16) ile verilen Hamilton operatörü tek ve iki elektronlu operatörlerden oluşur:

$$\hat{H} = \hat{F}^1 + \hat{F}^2 \tag{2.3.17}$$

$$\hat{F}^1 = \sum_{\mu=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_\mu^2 - \frac{Ze^2}{r_\mu} \right) \tag{2.3.18}$$

$$\hat{F}^2 = \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\upsilon=\mu+1}^{N} \frac{e^2}{r_{\mu\upsilon}} . \tag{2.3.19}$$

Birinci yaklaşımdan atomun toplam enerjisi, Hamilton operatörünün U determinant dalga fonksiyonuna göre beklenen değerine eşittir. U determinantındaki $u_{\mathrm{n}}(x)$ fonksiyonlarını bulmak için

$$\delta E(u_{\mathrm{n}}(x)) = 0 \tag{2.3.20}$$

şartından $u_{\mathrm{n}}(x)$ tek elektronlu dalga fonksiyonları için Lagrange denklemleri bulunur. Bu denklemler integro-diferansiyel denklemler sistemidir ve HF denklemler sistemi adını alır. Böylece toplam enerjinin analitik (2.3.15) ifadesini bulmak için U'lara göre beklenen değer hesaplanmalıdır. Sistemin spektrumu incelendiğinde (2.3.15)'in sağ ve solunda farklı determinantlar bulunacaktır:

$$\int_{\mathrm{V}} U^{*}\hat{M}\,V d\tau$$

$$\int_{\mathrm{U}} U^{*}\hat{M}\,V d\tau. \tag{2.3.21}$$

U ve V farklı seviyelerin determinant dalga fonksiyonlarıdır. $\hat{M}$ ise sistemin parçacıklarının istenilen operatörüdür. Bu operatör dört koordinatın (xyzσ) yer değiştirmesine göre simetriktir. Böylece $U \equiv V$ durumunda enerjinin beklenen değeri, $U \neq V$ durumunda ise geçişin olasılıkları (spektrumu) hesaplanır. Slater yöntemine göre $\hat{M}$ operatörünün farklı determinantlar arasındaki matris elemanlarının hesaplanması gerekir. Hesaplama sonucunda bu integraller tek parçacıklı u_i ile ifade edilmelidir. Slater bu problemi matematiksel olarak [Slater, 1929] çözmüştür.

2.4. Simetrik Operatörün Determinant Dalga Fonksiyonlarına Göre Matris Elemanlarının Hesaplanması

İstenilen sayıda özdeş parçacıkları olan sistemin beklenen değerleri ve geçiş olasılıkları (spektrum) hesaplanabilir. N parçacıklı sistemin farklı determinant dalga

fonksiyonları (2.3.2) ve (2.3.10) yapısında ifade edilmektedir. Bu determinantlardan biri üst seviyeyi diğeri alt seviyeyi ifade eder. Seviyeler arasındaki geçiş bulunabilir. (2.3.2) ile verilen U ve (2.3.10) ile verilen V determinantları

$$U = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\hat{P}}^{N!} \prod_{\mu=1}^{N} u_{n_\mu}(x_{\hat{P}_\mu}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\hat{P}}^{N!} \prod_{\mu=1}^{N} u_{n_{\hat{P}\mu}}(x_\mu) \tag{2.4.1}$$

$$V = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\hat{P}}^{N!} \prod_{\upsilon=1}^{N} v_{m_\upsilon}(x_{\hat{P}_\upsilon}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\hat{P}}^{N!} \prod_{\upsilon=1}^{N} v_{m_{\hat{P}\upsilon}}(x_\upsilon) \tag{2.4.2}$$

biçiminde de yazılabilir. $\hat{M}$ operatörünün matris elemanında (2.4.1) ve (2.4.2) ifadeleri dikkate alındığında

$$M_{UV} = \int U^* \hat{M} V d\tau = \frac{1}{N!} \int \sum_{\hat{P}}^{N!} \prod_{\mu=1}^{N} u^*_{n_\mu}(x_{p_\mu}) \; \hat{M} \; \sum_{\hat{Q}}^{N!} \prod_{\upsilon=1}^{N} v_{m_\upsilon}(x_{q_\upsilon}) d\tau \tag{2.4.3}$$

olur. Bu ifadede integral değişkenlerinin hepsinin değişim aralığı aynıdır $(-\infty, \infty)$. (2.4.3) denkleminin sol tarafındaki x_{p_μ}'lerin hepsine $\hat{P}$ yer değiştirmesi uygulandığında ($x_{\hat{p}^{-1}\hat{p}\mu} = x_\mu$) $\hat{M}$ operatörü sabit kalmaktadır. Bu işlemler yapıldığında sol taraftaki x_μ'lere göre diziliş normal dizilişe dönmektedir:

$$u^*_{n_\mu}(x_{p^{-1}p\mu}) = u^*_{n_\mu}(x_\mu). \tag{2.4.4}$$

(2.4.3)'ün sağ taraftaki toplamda $\hat{Q}$ yerine $\hat{Q}' = \hat{P}^{-1}Q$ yazılır. $\hat{Q}$ $N!$ sayıda yer değiştirmelerin her birini $\hat{P}^{-1}$ ile çarpıldığında söz konusu yer değiştirmelerin hepsi tekrarlanmaktadır. Bu nedenle, $\hat{Q}' \equiv \hat{Q}$ olur

$$\sum_{\hat{Q}}^{N!} \hat{Q}\hat{P}^{-1} = \sum_{\hat{Q}}^{N!} \hat{Q}. \tag{2.4.5}$$

Böylece (2.4.3) denkleminin sol tarafındaki toplamda $\hat{P}$ işareti kalmamaktadır

$$\sum_{\hat{P}}^{N!}\prod_{\mu=1}^{N}u_{n_\mu}^{*}(x_\mu)=N!\prod_{\mu=1}^{N}u_{n_\mu}^{*}(x_\mu)\,. \tag{2.4.6}$$

(2.4.3) denklemindeki $\frac{1}{N!}$ ile buradan bulunan $N!$ sadeleşerek

$$\begin{aligned}M_{UV}&=\int u_{n_1}^{*}(x_1)u_{n_2}^{*}(x_2)u_{n_3}^{*}(x_3)...u_{n_N}^{*}(x_N)\hat{M}\sum_{\hat{P}}^{N!}v_{m_1}(x_{\hat{p}_1})v_{m_2}(x_{\hat{p}_2})v_{m_3}(x_{\hat{p}_3})...v_{m_N}(x_{\hat{p}_N})\\&=\int u_{n_1}^{*}(x_1)u_{n_2}^{*}(x_2)u_{n_3}^{*}(x_3)...u_{n_N}^{*}(x_N)\hat{M}\sum_{\hat{P}}^{N!}v_{m_{\hat{p}1}}(x_1)v_{m_{\hat{p}2}}(x_2)v_{m_{\hat{p}3}}(x_3)...v_{m_{\hat{p}N}}(x_N)\end{aligned} \tag{2.4.7}$$

bulunur.

$\hat{M}$ operatörünün alabileceği özel durumlar aşağıda verilmektedir:

1) $\hat{M}=1$ ise

$$\int U^{*}Vd\tau=\begin{cases}1 & U=V \quad ise\\ 0 & U\neq V \quad ise\end{cases} \tag{2.4.8}$$

2) $\hat{M}=\sum_{\mu=1}^{N}\hat{f}(x_\mu)$ ise

$$\int U^{*}\sum_{\mu=1}^{N}\hat{f}(x_\mu)Vd\tau=\begin{cases}\sum_{\mu=1}^{N}\int u_{n_\mu}^{*}(x)\hat{f}(x)u_{n_\mu}(x)d\tau & U=V \quad ise\\ \int u_{n_i}^{*}(x)\hat{f}(x)v_{m_i}(x)d\tau & n_i\neq m_i \;\; ise\\ 0 & n_i\neq m_i\,,n_j\neq m_j \;\; ise\end{cases} \tag{2.4.9}$$

3) $\hat{M} = \sum_{\mu<\upsilon}^{N} \hat{f}(x_{\mu\upsilon}) = \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\upsilon=\mu+1}^{N} \hat{f}(x_{\mu\upsilon})$ ise

$$I = \int U^* \sum_{\mu<\upsilon}^{N} \hat{f}(x_{\mu\upsilon}) V d\tau \tag{2.4.10}$$

$$I = \begin{cases} \sum_{\mu<\upsilon}^{N} \left[\begin{array}{l} \int\int u^*_{n_\mu}(x_1) u^*_{n_\upsilon}(x_2) \hat{f}(x_{21}) u_{n_\mu}(x_1) u_{n_\upsilon}(x_2) d\tau_1 d\tau_2 - \\ - \int\int u^*_{n_\mu}(x_1) u^*_{n_\upsilon}(x_2) \hat{f}(x_{21}) u_{n_\upsilon}(x_1) u_{n_\mu}(x_2) d\tau_1 d\tau_2 \end{array} \right] & \hat{P} = I \text{ , } U = V \text{ ise} \\ \sum_{\substack{\mu=1 \\ \mu \neq i}}^{N-1} \left[\begin{array}{l} \int\int u^*_{n_\mu}(x_1) u^*_{m_i}(x_2) \hat{f}(x_{21}) u_{n_\mu}(x_1) u_{m_i}(x_2) d\tau_1 d\tau_2 - \\ - \int\int u^*_{n_\mu}(x_1) u^*_{m_i}(x_2) \hat{f}(x_{21}) u_{m_i}(x_1) u_{n_\mu}(x_2) d\tau_1 d\tau_2 \end{array} \right] & n_i \neq m_i \text{ , } U \neq V \text{ ise} \\ \left[\begin{array}{l} \int\int u^*_{n_i}(x_1) u^*_{n_j}(x_2) \hat{f}(x_{21}) v_{m_i}(x_1) v_{m_j}(x_2) d\tau_1 d\tau_2 - \\ - \int\int u^*_{n_i}(x_1) u^*_{n_j}(x_2) \hat{f}(x_{21}) v_{m_j}(x_1) v_{m_i}(x_2) d\tau_1 d\tau_2 \end{array} \right] & u_i \neq m_i \text{ , } u_j \neq m_j \text{ , } U \neq V \text{ ise} \\ 0 & \text{üç ve daha fazla sütun farklı ise.} \end{cases}$$

(2.4.11)

2.5. Hartree-Fock-Roothaan Yöntemi

HF denklemleri sadece sayısal olarak çözülebilmiştir. Elde edilen bu sayısal sonuçlar fiziksel model önermek için avantajlı değildir. Özellikle, ele alınan atom (molekül veya çekirdek) sisteminin incelenen niceliklerinin beklenen değer hesabında ortaya çıkan $u_{\mathrm{n}}(x)$ fonksiyonları analitik değildir. İntegral altındaki fonksiyonlar da sayısaldır. Bu nedenle, bu güçlüğün üstesinden gelinmesi için HF denklemlerinin analitik çözümünün bulunması çok önemlidir.

HF denklemleri için analitik yöntem Roothaan tarafından önerilmiştir. Kuantum kimyasal hesaplamalarda en fazla kullanılan yöntem atom orbitallerinin doğrusal kombinasyonu olarak adlandırılan LCAO (Lineer Combinations of Atomic Orbitals,

genel olarak atom-molekül için MO-LCAO) [Roothaan, 1951] yöntemi olmaktadır. Atomlar için sayısal çözüm en hassas ve kesin çözüm olmakla birlikte moleküllere ait özelliklerde elverişsiz durumdadır [Ertürk, 2011].

HF denklemlerinin sayısal çözümleri ile göz önüne alınan sistemin fiziksel özelliklerini incelemek mümkün değildir. Dalga fonksiyonunun analitik ifadesini elde etmek için LCAO yöntemi HF kuramında kullanılır. Sayısal çözüm yerine analitik çözüm yapılır. Moleküllere ait özelliklerin hesaplanması analitik çözüm gerektirir. Bu nedenle atomlar için hesaplamalara da bu yöntem kullanılarak başlanır. Bu yöntemin atomlar için elde edilen sonuçları moleküllerin hesabında veri olarak kullanılmaktadır.

Atomik-moleküler kuantum mekaniksel hesaplamalar, LCAO yönteminde olduğu gibi, u_i ile belirtilen atomik veya moleküler orbitallerin oluşturulması ile başlar. u_i orbitalleri önceden seçilen, analitik ifadesi olan baz (temel, taban) fonksiyonlarının doğrusal kombinasyonlarının seri açılımı yapılarak yazılır. Tek elektronlu orbitaller u_i, elektronik dizgeyi temsil eder ve Slater determinant dalga fonksiyonunu oluşturur. u_i orbitallerine, bir doğrusal kombinasyon ile seçilen baz fonksiyonlarına açılım yapılarak yaklaşımda bulunulur:

$$\mathrm{u}_i = \sum_{q}^{m} \chi_q C_{qi} \,. \tag{2.5.1}$$

Burada i atom orbitalini ve $q \equiv nlm_l$ kuantum sayılarını göstermek üzere, $1 \le i \le n$ ($n = N/2$, N elektron sayısı) ve $m \ge n$ sınır koşulları vardır. Burada χ_q, çözümü yapılacak probleme en uygun seçilen baz fonksiyonu ve C_{qi} ise açılım katsayılarıdır. Günümüzde atom ve moleküllerin elektronlarının özelliklerine bağlı olayların incelenmesinde kullanılan dalga fonksiyonları (2.5.1) ile verilen atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonlarından oluşturulur.

Tek elektronlu fonksiyon için yazılan öz değer denklemi

$$\hat{h}\mathrm{u}_i = \varepsilon_i \mathrm{u}_i \tag{2.5.2}$$

biçimindedir. (2.5.1) kullanılarak yazılan matris öz değer denklemi ise

$$(hC)_i = (SC\varepsilon)_i \tag{2.5.3}$$

olur. Burada ε_i, i numaralı orbitalin enerjisini ve S ise örtme (overlap) matrisini göstermektedir. Örtme matrisi integral olarak

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(\vec{r})\chi_q(\vec{r})d^3\vec{r} \tag{2.5.4}$$

ifadesiyle verilir. Örtme integralinin hesaplanması atom ve molekülün özelliklerinin incelenmesinde özel bir öneme sahiptir. Bu sebeple seçilecek olan baz fonksiyonları da örtme integralleri için önemli bir seçimdir.

(2.5.1) denklemine göre, baz fonksiyonlarından oluşturulan kümeye baz kümesi denir. Baz kümeleri oluşturulurken seçilen χ_q baz fonksiyonları aşağıdaki temel özellikleri sağlamalıdır:

a) Elektronun davranışını atomik dizge içinde temsil edebilmesi: Çekirdeğe çok yakın iken dalga fonksiyonunun türevinin süreksiz olması [Kato, 1957] ve çok uzak durumlarda üstel fonksiyon şeklinde azalması [Agmon, 1982].

b) Serbestlik derecesi olarak belirlenmesi gereken varyasyonel parametre sayısı.

c) İntegrallerin hesaplanabilirliği.

Kuantum kimyasında baskın ve yaygın şekilde Gauss tipli ($e^{-\zeta r^2}$) ve Slater tipli ($e^{-\zeta r}$) fonksiyonlar kullanılmakla beraber problemin yapısına göre daha etkin başka fonksiyonlar da baz fonksiyonu olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde belirlenen baz fonksiyonları üzerinden integraller hesaplanırken C_{qi} açılım katsayıları ortaya çıkar. Bu katsayılar varyasyonel katsayılardır. HF denklemleri enerjinin minimumluk şartına bağlı olarak çözülür. Bu nedenle, C_{qi} katsayıları HF denklemlerinin iterasyona dayalı çözümünde aranılan açılım katsayılarıdır.

Çok elektronlu sistem için HF denklemlerinin yerine LCAO analitik yöntemi [Roothaan, 1951] kullanılarak yeni denklemler elde edilmiştir. Bu denklemler Hartree-

Fock-Roothaan (HFR) denklemleri olarak adlandırılmıştır. Kapalı kabuklu atomlar için bu denklemler baz fonksiyonları χ_q ile aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\sum_q C_{qi}\hat{F}\chi_q = \varepsilon_i \sum_q C_{qi}\chi_q \ , \tag{2.5.5}$$

$$\sum_q (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq})C_{qi} = 0 \, . \tag{2.5.6}$$

Burada S_{pq} (2.5.4) ile tanımlanan χ_p ve χ_q atomik baz fonksiyonları arasındaki örtme integralidir. Atomik orbitallerin üst üste gelen kısmının değerini verir. F_{pq} Fock işlemcisidir ve iki kısımdan oluşur:

$$F_{pq} = H_{pq} + G_{pq} \, , \tag{2.5.7}$$

$$H_{pq} = \int \chi_p^* \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} \right] \chi_q dv \, , \tag{2.5.8}$$

$$G_{pq} = \sum C_{rk}^* C_{sk} (2I_{pq}^{rs} - I_{ps}^{rq}) \, , \tag{2.5.9}$$

$$I_{pq}^{rs} = \iint \chi_p^*(x_1)\chi_r^*(x_2)\frac{1}{r_{21}}\chi_q(x_1)\chi_s(x_2)dv_1 dv_2 \, , \tag{2.5.10}$$

$$I_{ps}^{rq} = \iint \chi_p^*(x_1)\chi_r^*(x_2)\frac{1}{r_{21}}\chi_s(x_1)\chi_q(x_2)dv_1 dv_2 \, . \tag{2.5.11}$$

(2.5.7) ile verilen Fock matrisinin köşegenleştirilmesinden orbital enerjileri bulunur. (2.5.4), (2.5.8), (2.5.10), (2.5.11) ile verilen integraller HFR denkleminde ortaya çıkan çok-merkezli moleküler integraller olarak adlandırılır.

2.6. Hartree-Fock-Roothaan Yönteminde Kullanılan Baz Fonksiyonları

Baz fonksiyonlarının seçiminde dalga fonksiyonunun açısal kısmı küresel harmoniklerle ifade edilir. Radyal kısmın belirlenmesi esas sorunu oluşturan kısımdır. HFR yönteminde tek elektronlu atom ve molekülün orbitallerini bulmak için baz fonksiyonlarının doğrusal kombinasyonlarından faydalanılır. Bu baz fonksiyonlarından en çok tercih edilip kullanılanlar Gaussyen tip fonksiyonlardan [Boys, 1955] ve Eksponansiyel tipli fonksiyonlardan ($e^{-\alpha r}$ çarpanı içeren) oluşturulur. Gauss tipli baz fonksiyonlarına GTO, Eksponansiyel tipli baz fonksiyonlarına da ETO denir.

GTO'ler kullanılarak HFR yönteminde ortaya çıkan çok-merkezli integraller kolayca çözülebilmesine rağmen fiziksel manaları yoktur. Fiziksel anlam taşıyan baz fonksiyonları ETO'lerdir. ETO'ler kullanılarak çok-merkezli integralleri çözmek zordur. Buna rağmen, bu fonksiyonların kullanıldığı atom ve molekül sistemlerinde elektronun çekirdeğe çok yakın ve çok uzak mesafelerdeki asimptotik durumlarda Schrödinger denklemi doğru sonuç verir [Kato, 1957; Agmon, 1982]. Bu sebeple Roothaan [1951, 1960], baz fonksiyonları olarak ETO'lerin kullanılmasını önermiştir. Bu tipli orbitallere örnek olarak hidrojene benzer atomların dalga fonksiyonları verilebilir.

Çok elektronlu atom için seçilen baz fonksiyonlarının başlangıç noktası hidrojen benzeri atomun dalga fonksiyonudur:

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = N_{nl}\left(\frac{2Zr}{n}\right)^{l} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{n}\right) e^{-Zr/n} Y_{lm}(\theta,\varphi)\,. \tag{2.6.1}$$

Burada N_{nl} normalleştirme sabiti, $L_{n+l}^{2l+1}(x)$ Asosiye Laguerre polinomları, $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ ise küresel harmonikler olarak adlandırılır. nlm kuantum sayıları olup, $n>0$, $0\le l\le n-1$, $-l\le m\le l$ biçiminde değer alırlar.

$L_{n+l}^{2l+1}(x)$ Asosiye Laguerre polinomları aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$L_{n+l}^{2l+1}(x) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+1} \frac{[(n+1)!]^2\, x^k}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!}\,. \tag{2.6.2}$$

(2.6.1) denklemi hidrojen atomunda enerjinin negatif ($\varepsilon < 0$) değerleri için bulunmuştur. Ortonormal fonksiyonlar kümesidir. Ayrıca, düğüm kürelerine, noktalarına ve düzlemlerine (dalga fonksiyonunun işaretinin değişmesi ya da radyal fonksiyonun sıfır olduğu nokta) de sahiptirler. Bu düğüm noktaları, küreleri veya düzlemleri elektronun bulunabileceği yerlere getirilen kısıtlamaları belirtir. Ancak $\varepsilon \geq 0$ durumunda (elektronun atomdan koptuğu durum) elektronu temsil etmez.Uygulamada, istenilen özelliklerin hesaplanmasında ortaya çıkan matematiksel güçlükler sebebiyle bu tip polinom içeren fonksiyonlar kullanılmamaktadır. Matris elemanlarının yani integrallerin hesaplanmasındaki karışıklıklardan ve serilerde ortaya çıkan zorluklardan dolayı radyal kısım için basit formda öneriler yapılmıştır.

Guillemin ve Zener [1930], hidrojen dalga fonksiyonuna parametreler dahil ederek çok elektronlu baz fonksiyonları elde etmeye çalışmışlardır. Bu parametreler enerjinin minimumluk şartından bulunur. Elektronların sayısı çok olduğunda bu parametrelerin (sabit katsayılar) sayısı da çoğalır. Enerjinin minimumluk şartında bu sabitleri bulmak zorlaşır. Bu yöntemle Zener, periyodik tablodaki ikinci periyotta olan atomlar için sabitlerin bulunma yöntemini vermiştir. Toplam enerji dikkate alındığında dalga fonksiyonu için düğüm noktalarının öneminin fazla olmadığı ve ihmal edilebileceğini görmüştür.

Slater, Zener'in bu düşüncesini dikkate alarak istenilen atom için (2.2.1.20) ile ifade edilen yeni basit bir radyal fonksiyon önermiştir. Bu dalga fonksiyonu STO olarak adlandırılmıştır. Burada sadece bir tane üstel perdeleme parametresi olarak adlandırılan ζ ($\zeta > 0$) sabiti bulunmaktadır.

Schrödinger dalga fonksiyonunun radyal kısmındaki polinomun en üst dereceli terimin incelenmesinden STO'ler ortaya çıkmıştır:

$$R_{nl}(r) = N_{nl} e^{-x/2} x^l L_{n+l}^{2l+1}(x), \qquad x = \frac{2Z}{n} r \tag{2.6.3}$$

olarak yazılırsa polinomun en üst dereceli terimi

$$x^l L_{n+l}^{2l+1}(x) = \sum_{k=o}^{n-l-1} a_k x^{l+k} \tag{2.6.4}$$

ifadesinde, toplamın en üst sınırı $n-l-1$ yerine konularak

$$R_{nl}(r) \approx r^{n-1} e^{-2Zr/n} \quad , \qquad \frac{2Z}{n} \to \zeta \tag{2.6.5}$$

(2.2.1.20) ile ifade edilen radyal baz fonksiyonu bulunur. $S_{lm}(\theta,\varphi)$ reel küresel harmonikler olmak üzere baz fonksiyonu olarak STO'ler aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\chi_{nlm}(\zeta,\vec{r}) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} S_{lm}(\theta,\varphi). \tag{2.6.6}$$

STO'ler l ve m kuantum sayılarına göre ortonormal ancak baş kuantum sayısı n 'ye göre ortonormal değildirler:

$$\int \chi^{*}_{nlm}(\zeta;\vec{r})\chi_{n'l'm'}(\zeta;\vec{r})dv = \frac{(n+n')!}{\left[(2n)!(2n')!\right]^{1/2}} \delta_{ll'}\delta_{mm'}. \tag{2.6.7}$$

STO'in kullanıldığı atomlar için relativistik ve relativistik olmayan durumlara ait hesaplama verileri literatürde oldukça fazladır. Ancak STO'lerin moleküllere uygulanmasında çok-merkezli integrallerin hesaplanma problemi ortaya çıkar. Bu nedenle, moleküller için uygulamada büyük çoğunlukla GTO'ler tercih edilmektedir.

Çok-merkezli integrallerin hesaplanmasındaki güçlükler STO'lerin kullanımını kısıtladığı için başka ETO'ler de kullanılmaktadır. Steinborn'un, [Steinborn ve Fitler, 1975] önerdiği B-fonksiyonları örnek olarak verilebilir. Bu konuda yapılan incelemeler baz fonksiyonları içerisinde en kolaylık sağlayan ve iyi sonuç vereninin STO'ler olduğunu göstermektedir. Ancak yukarıda sözü edilen baz fonksiyonlarının hiç biri tam fonksiyonlar sistemi değildir. Bilindiği gibi, herhangi bir dalga fonksiyonu gelişigüzel fiziksel büyüklüğün öz fonksiyonlarının serisi şeklinde yazılabilir. Bu özelliğe sahip öz fonksiyonlar sistemine tam (veya kapalı) fonksiyonlar sistemi denir. Bu nedenle, lineer kombinasyonda tam olmayan bu fonksiyonlardan faydalanılması matematiksel açıdan doğru değildir. Fakat, lineer kombinasyon kullanıldığında ortaya çıkan katsayılar varyasyon ilkesinden (toplam enerjinin minimumluğu) faydalanılarak elde edilir. Bu

nedenle, tamlık özelliğine ihtiyaç kalmaz. Yani, sonlu sayıda terimi olan lineer kombinasyon ifadeleri matematiksel olarak yanlış olmaz.

BÖLÜM 3
KULLANILAN YÖNTEM VE TEKNİKLER

3.1. Tam Ortonormal Ψ^{α}-Eksponansiyel Tipli Orbitaller

Kuantum mekaniğinde gözlenebilirlere karşılık gelen operatörlerin doğrusal ve hermityenlik özelliği göstermesi gerekir. Lineer operatörler hermityen olduğunda

$$\hat{H}\psi = \varepsilon\psi \tag{3.1.1}$$

denkleminin $\varepsilon < 0$ ve $\varepsilon \geq 0$ şartlarını sağlayan ψ fonksiyonlar sistemi tam olmalıdır. Yani Hilbert uzayının şartları sağlanmalıdır. Hylleraas, [Hylleraas, 1929] elektronların sayısı iki veya daha fazla olan atomlara ait kuantum sisteminin çözümü için tam ortonormal fonksiyonlar kümesi önermiştir. Hylleraas, helyum atomunu HF yöntemi dışına çıkarak, korelasyonu dikkate almak için, bu fonksiyonlardan yararlanmıştır.

Guseinov, [Guseinov, 2002, 2007] Hylleraas'ın bu tam fonksiyonlar sistemini genelleştirerek Ψ^{α}-eksponansiyel tipli fonksiyonları önermiştir. Guseinov'un önerdiği bu tam ortonormal baz fonksiyonu Ψ^{α}-ETO ($\alpha = 1,0,-1,-2,...$) olarak adlandırılır. Bu fonksiyonlar kümesi tam olduğu için Hilbert uzayının baz fonksiyonları olarak kullanılabilirler.

Ψ^{α}-ETO'ler aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\Psi^{\alpha}_{nlm}(\zeta,\vec{r}) = R^{\alpha}_{nl}(\zeta,r)S_{lm}(\theta,\varphi) \tag{3.1.2}$$

$$R^{\alpha}_{nl}(\zeta,r) = (-1)^{\alpha}\left[\frac{(2\zeta)^3(n-l-1)!}{(2n)^{\alpha}[(n+l+1-\alpha)!]^3}\right]^{1/2}(2\zeta r)^l e^{-\zeta r} L^{2l+2-\alpha}_{n+l+1-\alpha}(2\zeta r)\,. \tag{3.1.3}$$

Burada $S_{lm}(\theta,\varphi)$ normalize kompleks ($S_{lm}(\theta,\varphi) \equiv Y_{lm}(\theta,\varphi)$) veya reel küresel harmoniklerdir. $\alpha = 1,0,-1,-2,...$ değerlerini alır. $L_q^p(x)$ genelleştirilmiş Laguerre polinomlarıdır.

$$L_q^p(x) = \sum_{i=0}^{q-p} (-1)^{p+i} \frac{(q!)^2}{i!(p+i)!(q\text{-}p\text{-}i)!} x^i \quad , \qquad x = 2\zeta\, r \tag{3.1.4}$$

(3.1.2)'deki α 'nın her bir değeri için Ψ^α-ETO tam ortonormal küme yapısındadır. $\alpha = 0$ alındığında Lambda-ETO'ler, $\alpha = 1$ alındığında ise Coulomb Sturmian-ETO'ler elde edilir [Guseinov, 2002; Hylleraas, 1928, 1929; Shull ve Löwdin, 1955; Löwdin ve Shull, 1956].

Ψ^α-eksponansiyel tipli fonksiyonlar [Guseinov, 2007], çekirdeğe çekim potansiyeli ve parçacığın kendisi tarafından üretilen alanın potansiyelini içeren $V^{\alpha nl}(\zeta,r)$ merkezcil simetrik potansiyeli için yazılan Schrödinger denkleminin çözümüdür:

$$[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{\alpha nl}(\zeta,r)]\Psi_{nlm}^{\alpha}(\zeta,\vec{r}) = \varepsilon\, \Psi_{nlm}^{\alpha}(\zeta,\vec{r}) \tag{3.1.5}$$

$$V^{\alpha nl}(\zeta,r) = U^{nl}(\zeta,r) + U^{\alpha nl}(\zeta,r)\,. \tag{3.1.6}$$

Burada $V^{\alpha nl}(\zeta,r)$ toplam potansiyeli, ζ üstel perdeleme parametresine; n , l kuantum sayılarına ve α sürtünme (frictional) kuantum sayılarına bağlıdır [Guseinov, 2007]. $V^{\alpha nl}(\zeta,r)$ potansiyeli

$$U^{nl}(\zeta,r) = -\frac{2\zeta^2}{x} n \qquad , \; x = 2\zeta\, r \tag{3.1.7}$$

çekirdeğe çekim potansiyeli ve

$$U^{\alpha nl}(\zeta,r) = -\frac{2\zeta^2(1-\alpha)}{x}\frac{L_q^{p+1}(x)}{L_q^p(x)} \tag{3.1.8}$$

Lorentz kuantum sürtünme potansiyelinden (yer değiştiren bir noktada parçacığın kendisi tarafından üretilen alanın potansiyeli) oluşmaktadır. (3.1.8)'deki $L_q^p(x)$ genelleştirilmiş Laguerre polinomlarıdır. ζ parametresi ($\zeta > 0$) n ve l kuantum sayılarına ve bölüm 2.2.1'de tanımlanan perdeleme sabitine bağlı üstel parametredir. α, $-\infty < \alpha \leq 1$ aralığında değer alır. $x = 2\zeta r$, $p = 2l + 2 - \alpha$ ve $q = n + l + 1 - \alpha$ şeklindedir.

Kuantum sürtünme kuvvetleri sayesinde sürekli spektrum öz değer ifadesinde içerilmez

$$\varepsilon = -\frac{1}{2}\zeta^2 . \tag{3.1.9}$$

Bu öz değer, parçacığın doğasına göre seçilebilen perdeleme sabitine bağlı üstel parametreye bağlı olmaktadır.

Kuantum sürtünme potansiyelini içeren Schrödinger denklemi, klasik elektrodinamiğin Lorentz denklemine tam benzerlik göstermektedir [Griffiths, 2005]

$$m\ddot{\vec{r}} = e\vec{E} + \frac{2e^2}{3c^3}\dddot{\vec{r}} . \tag{3.1.10}$$

Bu denklemde ortaya çıkan Lorentz sürtünme kuvveti, yükün ivmesinin zamana göre türevine bağlıdır. Böylece, koordinat uzayında belirtilen Ψ^{α}-ETO'in tam ortonormal toplumlarının kökeni Lorentz kuantum sürtünme kuvvetidir. Sürtünme kuvvetlerinin yönü α 'nın değerinden belirlenir. Bu kuvvetler α 'nın değerleri çift ise ($\alpha = 0,-2,-4,..$) çekici, tek ise ($\alpha = -1,-3,-5,..$) iticidir.

Genelde, çekirdek çekim potansiyeli dört-boyutlu dönme grubundaki dönüşümlere göre simetrik değildir. Eğer parçacığın kendisi tarafından üretilen alan hesaba katılırsa α, n, l ve ζ 'nın keyfi değerleriyle, $V^{\alpha nl}(\zeta,r)$ toplam merkezcil

simetrik potansiyeli dört-boyutlu uzaydaki dönmelere göre değişmez (invaryant) kalır. Buna göre, $\Psi^{\alpha}_{nlm}(\zeta,\vec{r})$ öz fonksiyonları tam ortonormal kümeler olur.

Ψ^{α}-ETO'ler $\left(\frac{n'}{\zeta r}\right)^{\alpha}$ ağırlık fonksiyonuna göre ortonormaldirler:

$$I=\int_0^{\infty}\Psi^{\alpha}_{nlm}{}^{*}(\zeta,\vec{r})\left(\frac{n'}{\zeta r}\right)^{\alpha}\Psi^{\alpha}_{n'l'm'}(\zeta,\vec{r})dV=\delta_{nn'}\delta_{ll'}\delta_{mm'} \tag{3.1.11}$$

Burada hacim elemanı $dV=r^2dr\sin\theta d\theta d\varphi=r^2drd\Omega$ dır.

$$I=\int_0^{\infty}dr\,r^2R^{\alpha}_{nl}(\zeta,r)\left(\frac{n'}{\zeta r}\right)^{\alpha}R^{\alpha}_{n'l'}(\zeta,r)\oint d\Omega S^{*}_{lm}(\theta,\varphi)S_{l'm'}(\theta,\varphi)$$

ifadesinde açısal kısım

$$\oint S^{*}_{lm}(\theta,\varphi)S_{l'm'}(\theta,\varphi)d\Omega=\delta_{ll'}\delta_{mm'} \tag{3.1.12}$$

l ve m kuantum sayılarına göre ortonormaldir. Reel kısım da n kuantum sayısına göre ortonormaldir

$$\int_0^{\infty}dr\,r^2R^{\alpha}_{nl}(\zeta,r)\left(\frac{n'}{\zeta r}\right)^{\alpha}R^{\alpha}_{n'l'}(\zeta,r)=\delta_{nn'}. \tag{3.1.13}$$

(3.1.13) ifadesinin doğruluğunu bir örnek ile gösterelim. Öncelikle keyfi olarak, $\alpha=1$, $n=1$, $l=0$ seçelim. Bu durumda (3.1.4) ile verilen Laguerre polinomundaki $p=1$, $q=1$ olmaktadır.

Laguerre polinomu $F_m(n)$ binomial katsayılar cinsinden aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$L^{p}_{q}(x)=\sum_{i=0}^{q-p}\beta^{p}_{qi}x^{i} \tag{3.1.14}$$

$$\beta_{qi}^{p} = (-1)^{p+1}(q-i)!F_i(q)F_{p+i}(q), \tag{3.1.15}$$

burada

$$F_m(n) = \begin{cases} \dfrac{n!}{m!(n-m)!} & 0 \le \text{m} \le \text{n için} \\ 0 & \text{m} < 0 \text{ ve m} > \text{n için.} \end{cases} \tag{3.1.16}$$

Buna göre

$$L_q^p(2\zeta r) = L_1^1(2\zeta r) = (-1)^1 1! = -1$$

olur. (3.1.3) denklemi

$$R_{10}^1(\zeta, r) = \sqrt{\frac{(2\zeta)^3}{2}} e^{-\zeta r}$$

olarak elde edilir. (3.1.13) ifadesi $x = 2\zeta r$ ve $\int_0^\infty x^n e^{-\mu x} dx = \dfrac{n!}{(\mu)^{n+1}}$ integral yapısı kullanılarak

$$\begin{aligned} \int_0^\infty R_{10}^1(\zeta, r)\left(\frac{1}{\zeta r}\right)^1 R_{10}^1(\zeta, r) r^2 dr &= \int_0^\infty \frac{(2\zeta)^3}{2} e^{-2\zeta r} \frac{1}{\zeta r} r^2 dr \\ &= (2\zeta)^2 \int_0^\infty e^{-x} \frac{x}{2\zeta} \frac{dx}{2\zeta} \\ &= \int_0^\infty x e^{-x} dx \\ &= 1 \end{aligned}$$

bulunur.

Bir başka radyal fonksiyon için ise $\alpha = 1$, $n = 2$, $l = 0$ seçelim. Bu seçime göre $p = 1$ $q = 2$ ve $L_2^1(x) = -4 + 2x$ olacaktır. Buna göre (3.1.3) denklemi

$$R_{20}^{1}(\zeta,r)=-\sqrt{\frac{(2\zeta)^{3}1!}{4(2!)^{3}}}e^{-\zeta r}L_{2}^{1}(2\zeta r)$$

olarak elde edilir. $L_{2}^{1}(x)$, $x=2\zeta r$ Asosiye Laguerre polinomunu bulmak için aşağıdaki işlemler yapılır:

$$L_{2}^{1}(x)=\sum_{i=0}^{2-1}\beta_{2i}^{1}x^{i}=\beta_{20}^{1}x^{0}+\beta_{21}^{1}x$$

$$\beta_{20}^{1}=(-1)^{1}(2-0)!\,F_{0}(2)F_{1}(2)$$

$$\beta_{21}^{1}=(-1)^{2}(2-1)!\,F_{1}(2)F_{2}(2)\,.$$

$$F_{0}(2)=1;\quad F_{1}(2)=2.;\quad F_{2}(2)=1$$

$$\beta_{20}^{1}=-4;\ \beta_{21}^{1}=2$$

değerlerine göre

$$L_{2}^{1}(x)=-4+2x$$

olur. Buna göre (3.1.3) denklemi

$$R_{20}^{1}(\zeta,r)=-\sqrt{\frac{(2\zeta)^{3}}{4\times 8}}e^{-\zeta r}(-4+2x)$$

bulunur. (3.1.13) ifadesi

$$\int_0^\infty R_{20}^1(\zeta,r)\left(\frac{2}{\zeta r}\right)^1 R_{20}^1(\zeta,r)r^2dr = \int_0^\infty \frac{(2\zeta)^3}{32}\frac{2}{\zeta r}e^{-2\zeta r}(-4+2x)^2 r^2 dr$$

$$= \frac{(2\zeta)^3}{32}\int_0^\infty \frac{4}{x}\frac{x^2}{(2\zeta)^2}\frac{dx}{2\zeta}e^{-x}(16-16x+4x^2)$$

$$= \frac{16}{8}\int_0^\infty xe^{-x}dx - \frac{16}{8}\int_0^\infty x^2e^{-x}dx + \frac{4}{8}\int_0^\infty x^3e^{-x}dx$$

$$= 2\frac{1!}{(1)^2} - 2\frac{2!}{(1)^3} + \frac{1}{2}\frac{3!}{(1)^4}$$

$$= 2-4+3$$

$$= 1$$

sağlanmış olur. Elde edilen farklı radyal fonksiyonlar için ortonormalliğe bakılırsa

$$\int_0^\infty R_{10}^1(\zeta,r)\left(\frac{2}{\zeta r}\right)^1 R_{20}^1(\zeta,r)r^2dr = -\int_0^\infty \sqrt{\frac{(2\zeta)^3}{2}}e^{-x/2}\frac{4}{x}\sqrt{\frac{(2\zeta)^3}{4\times 8}}e^{-x/2}(-4+2x)\frac{x^2dx}{(2\zeta)^3}$$

$$= \frac{(2\zeta)^3}{8}\int_0^\infty e^{-x}\frac{4}{x}(-4+2x)\frac{x^2dx}{(2\zeta)^3}$$

$$= \int_0^\infty e^{-x}(-2+x)xdx$$

$$= 0$$

elde edilir. Böylece Ψ^α-ETO'lerin ortonormalliği ispatlanmış olur. Diğer α, n, l değerleri için de benzer şekilde işlemler yapıldığında ortonormallik gösterilebilir.

3.2. Tek Bölgeli Toplama Teoremleri

Atomik ve moleküler elektronik yapı hesaplamalarında iki nokta arasındaki uzaklığa bağlı (a ve b veya r_{21}) herhangi bir fonksiyonu, bu noktaların koordinatlarını içeren iki fonksiyonun çarpımı şeklinde ifade etmek için toplama teoremlerinden (addition theorems) yararlanılır. Literatürde toplama teoremlerinin iki önemli çeşidi ortaya çıkmaktadır [Guseinov, 2008, 2005a, 2005b]: Birinci tür toplama teoremleri, Coulomb potansiyelinin Laplace açılımının tipik iki bölgeli şekline sahiptir:

$$\frac{1}{r_{21}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} S_{lm}^*(\theta_2, \varphi_2) S_{lm}(\theta_1, \varphi_1) . \qquad (3.2.1)$$

Burada S_{lm} kompleks ($S_{lm} \equiv Y_{lm}$) ya da reel küresel harmoniklerdir ve $r_< = \min(r_1, r_2)$ $r_> = \max(r_1, r_2)$ 'dir. İkinci tür toplama teoremi ise tek bölgeli toplama teoremleridir. Bu da simetrik ve simetrik olmayan tek bölgeli toplama teoremleri diye iki türe ayrılmaktadır [Guseinov, 2008; Guseinov ve ark. 2010].

Atomik ve moleküler elektronik yapı hesaplamalarının büyük bir çoğunluğunda tek bölgeli toplama teoremleri kullanılır. Bu teorem, iki parçacığın koordinatlarına bağlı olan operatörleri ve dalga fonksiyonlarını dönüştürmek için gereklidir. Tek bölgeli toplama teoremlerinin kullanımı, çok-merkezli integrallerde integralleri basitleştirmek için uygundur. Bu nedenle, tek bölgeli toplama teoremleri iki bölgeli toplama teoremlerine göre daha etkili olmaktadır. Simetrik ve simetrik olmayan tek bölgeli toplama teoremleri açılım katsayılarına göre farklanır. Bunlar sırasıyla, STO'ler ve örtme integralleridir. Biz bu çalışmada STO'lere ait simetrik olmayan tek bölgeli toplama teoremlerini kullanacağız.

3.2.1. STO'ler İçin Tek Bölgeli Toplama Teoremleri

STO'ler için simetrik ve simetrik olmayan tek bölgeli toplama teoremleri Ψ^α-ETO'lerin tam ortonormal kümeleri kullanılarak elde edilmiştir [Guseinov, 1978, 1980, 1985, 2003]. STO'lere ait simetrik olmayan tek bölgeli toplama teoremlerini elde etmek için STO'ler, yer değiştiren bir merkezde Ψ^α-ETO'lerin tam ortonormal kümelerinin terimlerinde seriye açılır:

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}_{a1}) = \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{l'=0}^{n'-1} \sum_{m'=-l'}^{l'} M_{nlm,n'l'm'}^{\alpha *}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) \Psi_{n'l'm'}^{\alpha}(\zeta', \vec{r}_{b1}) \qquad (3.2.1.1)$$

Burada $\vec{R} = \vec{R}_{ab}$ dir ve Ψ^α-ETO'ler için ortonormallik bağıntısı hesaba katılarak elde edilen seri açılım katsayısı

$$M^{\alpha}_{nlm,n'l'm'}(\zeta,\zeta';\vec{R}) = \int \chi^{*}_{nlm}(\zeta,\vec{r}_{a1})\overline{\Psi}^{\alpha}_{n'l'm'}(\zeta',\vec{r}_{b1})dV_1 \qquad (3.2.1.2)$$

şeklindedir. STO'lerin terimlerinde (3.2.1.1) denkleminin sağ yanı Guseinov'un önerdiği metot [Guseinov, 1978] yardımıyla, $N_{\max} < \infty$ olmak üzere, (3.2.1.1)'de yeniden yazılır:

$$\chi_{nlm}(\zeta,\vec{r}_{a1}) = \lim_{N\to N_{\max}} \sum_{n'=1}^{N}\sum_{l'=0}^{n'-1}\sum_{m'=-l'}^{l'} M^{\alpha}_{nlm,n'l'm'}{}^{*}(\zeta,\zeta';\vec{R})\Psi^{\alpha}_{n'l'm'}(\zeta',\vec{r}_{b1})\,. \qquad (3.2.1.3)$$

Burada

$$\Psi^{\alpha}_{nlm}(\zeta,\vec{r}) = \sum_{n'=l+1}^{n} \omega^{\alpha l}_{nn'}\chi_{n'lm}(\zeta,\vec{r}) \qquad (3.2.1.4)$$

ve $\omega^{\alpha l}_{nn'}$ katsayılarının

$$\omega^{\alpha l}_{nn'} = (-1)^{n'-l-1}\left[\frac{(n'+l+1)!}{(2n)^{\alpha}(n'+l+1-\alpha)!}F_{n'+l+1-\alpha}(n+l+1-\alpha)F_{n'-l-1}(n-l-1)F_{n'-l-1}(2n')\right]^{1/2} \qquad (3.2.1.5)$$

karakteristiği kullanılarak $1 \le N < \infty$ için

$$\sum_{n'=1}^{N}\sum_{l'=0}^{n'-1}\sum_{m'=-l'}^{l'} M^{\alpha*}_{nlm,n'l'm'}(\zeta,\zeta';\vec{R})\Psi^{\alpha}_{n'l'm'}(\zeta',\vec{r}_{b1}) = \sum_{n'=1}^{N}\sum_{l'=0}^{n'-1}\sum_{m'=-l'}^{l'}\left(\sum_{n''=n'}^{N}\omega^{\alpha l'}_{n''n'}M^{\alpha*}_{nlm,n''l'm'}(\zeta,\zeta';\vec{R})\right)\chi_{n'l'm'}(\zeta',\vec{r}_{b1}) \qquad (3.2.1.6)$$

yazılabilir. (3.2.1.2) ve (3.2.1.6)'da (3.2.1.4) dikkate alındığında STO'lere ait simetrik olmayan tek bölgeli toplama teoremleri aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$\chi_{nlm}(\zeta,\vec{r}_{a1}) = \lim_{N\to N_{\max}} \sum_{n'=1}^{N}\sum_{l'=0}^{n'-1}\sum_{m'=-l'}^{l'} V^{\alpha N*}_{nlm,n'l'm'}(\zeta,\zeta';\vec{R}_{ab})\chi_{n'l'm'}(\zeta',\vec{r}_{b1}) \qquad (3.2.1.7)$$

Burada STO'lerin dönüşümü için $V^{\alpha N}$ açılım katsayıları

$$V^{\alpha N}_{nlm,n'l'm'}(\zeta,\zeta';\vec{R}) = \sum_{n''=l'+1}^{N} \Omega^{\alpha l'}_{n'n''}(N) S_{nlm,n''-\alpha l'm'}(\zeta,\zeta';\vec{R}), \qquad (3.2.1.8)$$

burada

$$\Omega^{\alpha l}_{n\kappa}(N) = \left[\frac{[2(k-\alpha)]!}{(2\kappa)!}\right]^{1/2} \sum_{n'=\max(n,\kappa)}^{N} (2n')^{\alpha}\, \omega^{\alpha l}_{n'n}\, \omega^{\alpha l}_{n'\kappa}, \qquad (3.2.1.9)$$

olarak tanımlıdır. $S_{nlm,n'l'm'}$ niceliği ise normalize STO'ler arasındaki örtme integralleridir:

$$S_{nlm,n''-\alpha l'm'}(\zeta,\zeta';\vec{R}) = \int \chi^{*}_{nlm}(\zeta,\vec{r}_a)\chi_{n'l'm'}(\zeta',\vec{r}_b)dV. \qquad (3.2.1.10)$$

Denklem (3.2.1.7) ve (3.2.1.8)'den de görüldüğü gibi STO'lerin simetrik olmayan tek bölgeli toplama teoremleri için açılım katsayıları STO'ler arasındaki örtme integralleri vasıtasıyla ifade edilmektedir.

BÖLÜM 4
SLATER TİPLİ ORBİTALLER ÜZERİNDEN TEK ELEKTRONLU BİR- VE İKİ-MERKEZLİ ÇEKİRDEĞE ÇEKİM SPİN-SPİN İNTEGRALLERİNİN ANALİTİK HESABI

Ağır atomlarda çekirdeğe yakın olan $1s$, $2s$ gibi seviyelerde bulunan elektronların hızı relativistik hız bölgesindedir. Bu tür atomların özellikleri incelenirken elektronların relativistik etkileri göz önüne alınır. Relativistik etkilere ait etkileşmelerden biri de tek elektronlu çekirdeğe çekim spin-spin etkileşmesidir.

4.1. Tanımlamalar ve Temel Formüller

Bu kısımda tek bölgeli toplama teoremi ve tam ortonormal Ψ^{α}-ETO'lerden yararlanarak STO'ler üzerinden tek elektronlu çok-merkezli çekirdeğe çekim spin-spin integrallerini inceleyeceğiz. Bunun için gerekli tanımlamaları ve analitik yapıları sunacağız.

Bir atomun STO'ler üzerinden iki merkezli çekirdeğe çekim spin-spin etkileşme integralleri aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$ {}^{ij}U_{pp'}^{aa,b}(\zeta,\zeta') = \frac{\partial^2}{\partial X^i \partial X^j} U_{pp'}^{aa,b}(\zeta,\zeta') \qquad (4.1.1a)$$

$$ {}^{ij}U_{pp'}^{aa,b}(\zeta,\zeta') = \int \chi_p^*(\zeta,\vec{r}_{a1})\chi_{p'}(\zeta',\vec{r}_{a1})O^{ij}(\vec{r}_{b1})dV_1. \qquad (4.1.1b)$$

Burada $p \equiv nlm$, $p' \equiv n'l'm'$ olmak üzere

$$ U_{pp'}^{aa,b}(\zeta,\zeta') = \int \chi_p^*(\zeta,\vec{r}_{a1})\chi_{p'}(\zeta',\vec{r}_{a1})\frac{1}{r_{b1}}dV_1, \qquad (4.1.2)$$

iki merkezli çekirdeğe çekim integralleri [Guseinov ve Ark., 2010] ve

$$O^{ij}(\vec{r}_{b1}) = \left[\frac{3x_{b1}^{i}x_{b1}^{j} - \delta_{ij}r_{b1}^{2}}{r_{b1}^{5}} - \frac{4\pi}{3}\delta_{ij}\delta(\vec{r}_{b1}) \right]. \tag{4.1.3}$$

çekirdeğe çekim spin-spin etkileşim potansiyelleridir. Bu denklemlerdeki $x^{1} = x,\ x^{-1} = y,\ x^{0} = z$ ve $X^{1} = X,\ X^{-1} = Y,\ X^{0} = Z$ nicelikleri sırasıyla, elektronun ve b çekirdeğinin kartezyen koordinatları, $\delta(\vec{r})$ ise Dirac delta fonksiyonudur. Bir-merkezli çekirdeğe çekim spin-spin integralleri $U_{pp'}^{aa,b}(\zeta,\zeta')$ (4.1.2) integralinin $R_{ab} = 0$ olduğundaki özel durumudur. $\chi_{nlm}(\zeta,\vec{r}_{a1})$ ve $\chi_{n'l'm'}(\zeta',\vec{r}_{a1})$ ise a çekirdeği üzerinde merkezlenen reel STO'lerdir:

$$\chi_{nlm}(\zeta,\vec{r}) = (2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}[(2n)!]^{-1/2} r^{n-1}e^{-\zeta r}S_{lm}(\theta,\varphi). \tag{4.1.4}$$

Burada reel küresel harmonikler $S_{lm}(\theta,\varphi)$ aşağıdaki gibi tanımlanırlar:

$$S_{lm}(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[Y_{l|m|}(\theta,\varphi) + Y_{l-|m|}(\theta,\varphi)\right], \tag{4.1.5}$$

$$S_{l-m}(\theta,\varphi) = \frac{1}{i\sqrt{2}}\left[Y_{l|m|}(\theta,\varphi) - Y_{l-|m|}(\theta,\varphi)\right], \tag{4.1.6}$$

$$S_{l0}(\theta,\varphi) = Y_{l0}(\theta,\varphi). \tag{4.1.7}$$

Kompleks küresel harmonikler $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ ise

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}P_{lm}(\cos\theta)e^{im\varphi}, \qquad Y_{l-m}(\theta,\varphi) = Y_{lm}^{*}(\theta,\varphi) \tag{4.1.8}$$

eşitlikleri ile tanımlanırlar. Bu çalışmada kompleks küresel harmonikler için kullanılan fazların tanımlaması, $Y_{lm}^{*}(\theta,\varphi) = Y_{l-m}(\theta,\varphi)$ [Guseinov, 1970], $(-1)^{m}$ işaret faktörü ile

Condon-Shortley fazından [Condon ve Shortley, 1970] farklıdır. $P_{lm}(x)$ ile gösterilen normalleştirilmiş Asosiye Legendre fonksiyonları [Gradshteyn ve Ryzhik, 1980] ise

$$P_{lm}(x)=\frac{1}{2^l l!}\left[\frac{2l+1}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{1/2}(1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}\frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}}(x^2-1)^l \tag{4.1.9}$$

şeklinde gösterilir. Ayrıca denklem (4.1.5)

$$S_{lm}(\theta,\varphi)=\frac{1}{\sqrt{\pi(1+\delta_{m0})}}P_{l|m|}(\cos\theta)\begin{cases}\cos|m|\varphi & m\geq 0\,için\\ \sin|m|\varphi & m<0\,için\end{cases}. \tag{4.1.10}$$

Asosiye Legendre fonksiyonları cinsinden de yazılabilir. Küresel fonksiyonların önemli bir özelliği de ortonormallik bağıntısıdır:

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}S^*_{lm}(\theta,\varphi)S_{l'm'}(\theta,\varphi)d\Omega=\delta_{ll'}\delta_{mm'}. \tag{4.1.11}$$

Burada $d\Omega=\sin\theta\, d\varphi\, d\theta$ olarak tanımlanır, m kuantum sayısının sınırları $-l\leq m\leq l$ ile belirlenir.

4.2. Simetrik Olmayan Tek Bölgeli Toplama Teoremlerinin Kullanımı

Çok-merkezli integralleri çözmek için kullanılan metotlardan en iyisi tam ortonormal fonksiyonlardan faydalanmaktır. Çok-merkezli integrallerde farklı merkezler ortaya çıkar. Farklı merkezleri tam ortonormal fonksiyonlar kümesi kullanarak tek merkeze taşımak mümkündür [Guseinov, 2007].

İki merkezli çekirdeğe çekim spin-spin integrallerini hesaplayabilmek için bir- ve iki-merkezli elektron yük yoğunluğu açılım formüllerinden yararlanılır. Bu yük yoğunlukları STO'lerin terimlerinde yazılan tam ortonormal $\Psi^{\alpha}-$ETO'lerin yardımıyla elde edilir.

Tek merkezli duruma ait yük yoğunluğu için yapı şöyledir:

$$\chi^{*}_{p_1}(\zeta_1,\vec{r}_1)\chi_{p_1'}(\zeta_1',\vec{r}_1)=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sum_{\upsilon=|l_1-l_1'|}^{l_1+l_1'}\sum_{\sigma=-\upsilon}^{\upsilon}W_{p_1p_1'q}(\zeta_1,\zeta_1',z)\chi^{*}_{q}(z,\vec{r}_1)\,. \tag{4.2.1}$$

Burada $p\equiv nlm,\ \ p'\equiv n'l'm',\ \ q=\mu\upsilon\sigma,\ \ \mu=n_1+n_1'-1,\ \ z=\zeta_1+\zeta_1'$ olmak üzere $W_{p_1p_1'q}(\zeta_1,\zeta_1',z)$ açılım katsayısı

$$W_{pp'q}(\zeta,\zeta',z)=\frac{z^{3/2}}{2^{\mu+\frac{1}{2}}}\sqrt{\frac{(2\mu)!}{(2n)!(2n')!}}\sqrt{2\upsilon+1}C^{\upsilon|\sigma|}(lm,l'm')A^{M}_{mm'}(1+t)^{n+\frac{1}{2}}(1-t)^{n'+\frac{1}{2}}\delta_{\mu,n+n'-1} \tag{4.2.2}$$

olarak tanımlıdır. (4.2.2)'deki $C^{\upsilon|\sigma|}(lm,l'm')$ iki küresel fonksiyonun çarpımının lineerleştirilmesinde ortaya çıkan genelleştirilmiş Gaunt katsayısıdır:

$$\mathrm{C}^{L|M|}(lm,l'm')=\begin{cases}\mathrm{C}^{L}(lm,l'm') & |M|=|m-m'| \text{ için}\\ \mathrm{C}^{L}(lm,l'-m') & |M|=|m+m'| \text{ için}\end{cases} \tag{4.2.3}$$

$$\begin{aligned}\mathrm{C}^{L}(lm,l'm')=\delta_{M,m-m'}(-1)^{g-(l'-m')+(|m|+|m'|+|M|)/2}&\frac{F_{g-l}(2g-l-l')F_L(g)}{(2g+1)F_{2L}(2g)}\\ &\times\left[\frac{(2l+1)(2l'+1)F_{l+m}(l+l'+M)F_{l+l'+M}(2L+l+l'+M)}{F_{l-m}(l+l'-M)F_{l+l'-M}(l+l'+2L+M)F_{L-M}(2L)F_{L+M}(2L+2M)}\right]^{1/2}\\ &\times\sum_t(-1)^t\frac{F_t(l+m+t)F_{l-m-t}(l+l'-L)F_{l+l'-L}(l+l'+M)F_{L-M-t}(l'-m'+L-M-t)}{F_{l+m}(l+l'+M)},\end{aligned} \tag{4.2.4}$$

burada $g=(l+l'+L)/2$ olarak ifade edilir, toplam ifadesindeki t değişkeni ise $\max(0,L-m-l')\le t\le\min(l-|m|,L-M,L-m+l')$ sınırları arasında değer alır. $F_k(n)$ (3.1.16) ile tanımlanan binomial katsayılardır

ve $A_{mm'}^{M}$ katsayısı

$$\mathrm{A}_{mm'}^{M}=\begin{cases}\dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(2-\left|\eta_{mm'}^{m-m'}\right|\right)^{1/2}\delta_{M,\varepsilon|m-m'|}+\dfrac{1}{\sqrt{2}}\eta_{mm'}^{m+m'}\delta_{M,\varepsilon|m+m'|} & \text{reel STOs için}\\ \delta_{M,m-m'} & \text{kompleks STOs için}\end{cases} \tag{4.2.5}$$

yapısına sahiptir. $C^{\upsilon|\sigma|}(lm,l'm')$ Gaunt katsayısı ve $A_{mm'}^{M}$ katsayısı hakkında daha ayrıntılı bilgi Kısım: EK.1'de verilmiştir.

İki merkezli duruma ait yük yoğunluğu için yapı ise aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\chi_{p}^{*}(\zeta,\vec{r}_a)\chi_{p'}(\zeta',\vec{r}_b)=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\lim_{N\to\infty}\sum_{\mu=1}^{\mathrm{N}}\sum_{\nu=0}^{\mu-1}\sum_{\sigma=-\nu}^{\nu}\mathrm{W}_{\mathrm{pp'q}}^{\alpha\mathrm{N}}\left(\zeta,\zeta',z;0,\vec{R}_{ab}\right)\chi_{q}^{*}(z,\vec{r}_b) \tag{4.2.6a}$$

$$\chi_{p}^{*}(\zeta,\vec{r}_a)\chi_{p'}(\zeta',\vec{r}_c)=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\lim_{N\to\infty}\sum_{\mu=1}^{\mathrm{N}}\sum_{\nu=0}^{\mu-1}\sum_{\sigma=-\nu}^{\nu}\mathrm{W}_{\mathrm{pp'q}}^{\alpha\mathrm{N}}\left(\zeta,\zeta',z;\vec{R}_{ca},0\right)\chi_{q}^{*}(z,\vec{r}_a) \tag{4.2.6b}$$

Burada $\alpha=1,0,-1,-2,\ldots$, $p\equiv nlm$, $p'\equiv n'l'm'$, $q\equiv\mu\nu\sigma$ ve $z=\zeta+\zeta'$ dır. $\chi_{nlm}(\zeta,\vec{r}_a)$ ve $\chi_{n'l'm'}(\zeta',\vec{r}_b)$ ile belirtilen STO'ler a ve b çekirdeklerinde merkezlenen normalize reel veya kompleks STO'lerdir. Denklem (4.2.6)'daki iki merkezli yük yoğunluğu açılım katsayıları

$$\mathrm{W}_{\mathrm{pp'q}}^{\alpha\mathrm{N}}\left(\zeta,\zeta',z;0,\vec{R}_{ab}\right)=\sum_{\nu'=|l-l'|}^{\mu'-1}\sum_{\sigma'=-\nu'}^{\nu'}\mathrm{W}_{\mathrm{pq'q}}^{\alpha\mathrm{N}}(\zeta,\zeta',z)\,\mathrm{V}_{\mathrm{q'q}}^{\alpha\mathrm{N}}\left(z,z;\vec{R}_{ab}\right) \tag{4.2.7a}$$

$$\mathrm{W}_{\mathrm{pp'q}}^{\alpha\mathrm{N}}\left(\zeta,\zeta',z;\vec{R}_{ca},0\right)=\lim_{N'\to\infty}\sum_{\mu'=1}^{\mathrm{N}}\sum_{\nu'=0}^{\mu'-1}\sum_{\sigma'=-\nu'}^{\nu'}\mathrm{W}_{\mathrm{pq'q}}^{\alpha\mathrm{N}}\left(\zeta,\zeta',z;0,0\right)\,\mathrm{V}_{\mathrm{p'q'}}^{\alpha\mathrm{N}'}\left(\zeta',\zeta';\vec{R}_{ca}\right) \tag{4.2.7b}$$

yapısında ifade edilir. Burada $q' \equiv \mu'\nu'\sigma'$, $q^* \equiv k^*\nu\sigma$, $k^* = n + n' - 1$, $t = \dfrac{\zeta - \zeta'}{\zeta + \zeta'}$ olmak üzere

$$\mathrm{W}_{\mathrm{pp'q}}^{\alpha\mathrm{N}}(\zeta, \zeta', z; 0, 0) = \mathrm{W}_{\mathrm{pp'q}}^{\alpha\mathrm{N}}(\zeta, \zeta', z)\, V_{k^*\nu, \mu\nu}^{\alpha N} \tag{4.2.8}$$

$$V_{\mu l, nl}^{\alpha N} = \begin{cases} 1 & \mu = n,\ N \geq n \quad \text{için} \\ 0 & \mu \neq n,\ N \geq n \quad \text{için} \end{cases} \tag{4.2.9}$$

olarak tanımlanır. Denklem (4.2.7a) ve (4.2.7b)'deki $\mathrm{V}_{\mathrm{q'q}}^{\alpha\mathrm{N}}\left(z, z; \vec{R}_{ab}\right)$ ve $\mathrm{V}_{\mathrm{p'q'}}^{\alpha N}\left(\zeta', \zeta'; \vec{R}_{ca}\right)$ katsayıları (3.2.19) ifadesi dikkate alınarak aynı perdeleme parametreli örtme integrallerinin yardımıyla belirlenir:

$$\mathrm{V}_{\mathrm{nlm},\mu\nu\sigma}^{\alpha\mathrm{N}}\left(\zeta, \zeta; \vec{R}_{ca}\right) = \sum_{\mu'=\nu+1}^{N} \Omega_{\mu\mu'}^{\alpha l}(N)\, S_{\mathrm{nlm},\mu'\text{-}\alpha\nu\sigma}\left(\zeta, \zeta; \vec{R}_{ca}\right), \tag{4.2.10}$$

Burada $S_{\mathrm{nlm},\mu\nu\sigma}\left(\zeta, \zeta; \vec{R}_{ca}\right)$ STO'ler için iki merkezli örtme integralidir:

$$S_{\mathrm{nlm},n'l'm'}\left(\zeta, \zeta; \vec{R}_{ca}\right) = \int \chi_{nlm}^{*}(\zeta, \vec{r}_c)\, \chi_{n'l'm'}(\zeta, \vec{r}_a)\, dV. \tag{4.2.11}$$

Ayrıntılı bilgi için Kısım: EK.2'ye bakılabilir.

(4.1.1b) denkleminde (4.2.6) ile verilen yük yoğunlukları dikkate alındığında iki-merkezli çekirdeğe çekim spin-spin integralleri için seri açılım formülleri elde edilir:

$${}^{ij}U_{pp'}^{aa,b}(\zeta, \zeta') = \sum_{\nu=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{pp'q}(\zeta, \zeta', z)\, J_{\mu\nu\sigma}^{ij}\left(z, \vec{R}_{ab}\right), \tag{4.2.12a}$$

$${}^{ij}U_{pp'}^{ab,b}(\zeta, \zeta') = \lim_{N\to\infty} \sum_{\mu=1}^{N} \sum_{\nu=0}^{\mu-1} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; 0, \vec{R}_{ab})\, J_{\mu\nu\sigma}^{ij}(z, 0), \tag{4.2.12b}$$

$$ {}^{ij}U_{pp'}^{ac,a}(\zeta,\zeta') = \lim_{N\to\infty}\sum_{\mu=1}^{N}\sum_{\nu=0}^{\mu-1}\sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta,\zeta',z;\vec{R}_{ca},0) J_{\mu\nu\sigma}^{ij}(z,0), \qquad (4.2.12c) $$

burada $\vec{R} = \vec{R}_{ab} = \vec{R}_b - \vec{R}_a$, $X_{ab}^i = X_b^i - X_a^i$, $X_{ab}^i \equiv X^i$ olarak tanımlanır.

$\vec{R}_{ab} \to 0$ limiti durumunda (4.2.12a) denkleminde $a = b$ alınırsa bir merkezli çekirdeğe çekim spin-spin integrali için seri açılım formülü elde edilmiş olur:

$$ {}^{ij}U_{pp'}(\zeta,\zeta';0,0) = \lim_{N\to\infty}\sum_{\mu=1}^{N}\sum_{\nu=0}^{\mu-1}\sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta,\zeta',z;0,0) J_{\mu\nu\sigma}^{ij}(z,0). \qquad (4.2.13) $$

Denklem (4.2.12a)'daki $J_{\mu\nu\sigma}^{ij}(z,\vec{R}_{ab})$ iki-merkezli temel çekirdeğe çekim spin–spin integralleri

$$ \begin{aligned} J_{nlm}^{ij}(\zeta,\vec{R}_{ab}) &= \frac{\partial^2}{\partial X^i \partial X^j} J_{nlm}(\zeta,\vec{R}_{ab}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int \chi_{\mathrm{nlm}}^{*}(\zeta,\vec{r}_{a1}) \left[\frac{3x_{b1}^i x_{b1}^j - \delta_{ij} r_{b1}^2}{r_{b1}^5} - \frac{4\pi}{3}\delta_{ij}\delta(\vec{r}_{b1}) \right] dV_1 \end{aligned} \qquad (4.2.14) $$

yapısındadır. Denklem (4.2.14)'deki $J_{nlm}(\zeta,\vec{R})$ iki-merkezli temel çekirdeğe çekim integralini, Guseinov [2004] $U_{nlm,n'l'm'}(\zeta,\zeta';0,\vec{R}) = U_{nlm,100}(\zeta,\zeta';0,\vec{R})$ iki-merkezli çekirdeğe çekim integrali yardımıyla aşağıdaki gibi tanımlamıştır:

$$ \begin{aligned} J_{nlm}(\zeta,\vec{R}) &= \lim_{\zeta'\to 0} \sqrt{8\pi}(2\zeta')^{-3/2} U_{nlm,100}(\zeta,\zeta';0,\vec{R}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int \chi_{nlm}^{*}(\zeta,\vec{r}_{a1}) \frac{1}{r_{b1}} dV_1 \\ &= \frac{2^{n+1}(n+l+1)!}{\left[(2l+1)(2n)!(2\zeta)\right]^{1/2}(\zeta R)^{l+1}} \left(1 - e^{-\zeta R} \sum_{\sigma=0}^{n+l} \gamma_\sigma^l(n)(\zeta R)^\sigma \right) \overline{S}_{lm}^{*}(\theta,\varphi) . \end{aligned} \qquad (4.2.15) $$

Burada

$$\bar{S}_{lm}(\theta,\varphi)=\left(\frac{4\pi}{2l+1}\right)^{1/2}S_{lm}(\theta,\varphi), \tag{4.2.16}$$

$$\gamma_{\sigma}^{l}(n)=\frac{1}{\sigma!}-\frac{(n-l)!}{(n+l+1)!(\sigma-2l-1)!} \tag{4.2.17}$$

yapısını alır. (4.2.17)'de $\sigma<0$ ve $\sigma>n+l$ için $\gamma_{\sigma}^{l}(n)=0$ koşulu geçerlidir.

Denklem (4.2.15)'in doğruluğunu gösterebilmek için $U_{nlm,n'l'm'}(\zeta,\zeta';0,\vec{R})=U_{nlm,100}(\zeta,\zeta';0,\vec{R})$ ifadesinin analitik yapısını bulmak gerekir. İki-merkezli çekirdeğe çekim integrali

$$U_{pp'}^{aa,b}(\zeta,\zeta')=\int\chi_{p}^{*}(\zeta,\vec{r}_{a1})\chi_{p'}(\zeta',\vec{r}_{a1})\frac{1}{r_{b1}}dV_{1} \tag{4.1.2}$$

olarak tanımlanmaktaydı. Bu ifade elektron ile çekirdek arasındaki çekirdeğe çekim integralini belirtmektedir. (4.1.2) integrali küresel koordinatlarda $1/r_{b1}$'in Laplace açılımından veya eliptik koordinatlarda Neumann açılımından faydalanarak hesaplanabilir. Denklem (4.1.2)'deki STO'ler

$$\begin{aligned}\chi_{nlm}(\zeta,\vec{r}_{a1}) &= R_{n}(\zeta,\vec{r}_{a1})S_{lm}(\theta,\varphi)\\ &=\frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}}r^{n-1}e^{-\zeta r}S_{lm}(\theta,\varphi)\end{aligned} \tag{4.2.18}$$

yapısındadır. Denklem (4.2.18), denklem (4.1.2)'de yerine yazıldığında aşağıdaki yapı elde edilir:

$$U_{nlm,n'l'm'}(\zeta,\zeta';\vec{R}_{ab})=\int R_{n}(\zeta,\vec{r}_{a1})S_{lm}^{*}(\theta,\varphi)R_{n'}(\zeta',\vec{r}_{a1})S_{l'm'}(\theta,\varphi)\frac{1}{r_{b1}}dV_{1}. \tag{4.2.19}$$

Burada iki bölgeli toplama teorime göre $\frac{1}{r_{b1}}$ 'in küresel koordinatlardaki Laplace açılımı kullanılır:

$$\frac{1}{r_{b1}} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} \frac{4\pi}{2\upsilon+1} \frac{r_<^{\upsilon}}{r_>^{\upsilon+1}} S_{\upsilon\sigma}(\theta_{a1},\varphi_{a1}) S^*_{\upsilon\sigma}(\theta_b,\varphi_b)\,. \tag{4.2.20}$$

Görüldüğü gibi, Laplace açılımı uzayı iki bölgeye ayırmaktadır. Dolayısıyla, (4.2.19) denklemi (4.2.20) denklemi ile aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\begin{aligned} U_{nlm,n'l'm'}(\zeta,\zeta';\vec{R}_{ab}) = \int R_n(\zeta,\vec{r}_{a1}) S^*_{lm}(\theta,\varphi) R_{n'}(\zeta',\vec{r}_{a1}) S_{l'm'}(\theta,\varphi) \\ \times \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} \frac{4\pi}{2\upsilon+1} \frac{r_<^{\upsilon}}{r_>^{\upsilon+1}} S_{\upsilon\sigma}(\theta_{a1},\varphi_{a1}) S^*_{\upsilon\sigma}(\theta_b,\varphi_b) dV_1. \end{aligned} \tag{4.2.21}$$

Denklem (4.2.21)'deki $S^*_{lm}(\theta,\varphi)$ ve $S_{lm}(\theta,\varphi)$ küresel harmoniklerinin çarpımı için (Ek.1.25) denklemi kullanılırsa aşağıdaki yapı bulunur:

$$\begin{aligned} U_{nlm,n'l'm'}(\zeta,\zeta';\vec{R}_{ab}) = {\sum_{L=|l-l'|}^{l+l'}}' \sum_{M=-L}^{L} \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} C^{L|M|}(lm,l'm') A^M_{mm'} S^*_{LM}(\theta_{a1},\varphi_{a1}) \\ \times \int R_n(\zeta,\vec{r}_{a1}) R_{n'}(\zeta',\vec{r}_{a1}) \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} \frac{4\pi}{2\upsilon+1} \frac{r_<^{\upsilon}}{r_>^{\upsilon+1}} S_{\upsilon\sigma}(\theta_{a1},\varphi_{a1}) S^*_{\upsilon\sigma}(\theta_b,\varphi_b) r_{a1}^2 dr_{a1} d\Omega\,. \end{aligned} \tag{4.2.22}$$

Küresel harmoniklerin ortonormallik özelliği

$$\int S^*_{LM}(\theta_{a1},\varphi_{a1}) S_{\upsilon\sigma}(\theta_{a1},\varphi_{a1}) d\Omega = \delta_{\upsilon L}\delta_{\sigma M} \tag{4.2.23}$$

yapısı ile verilir. Burada $\delta_{\upsilon L}\delta_{\sigma M}$ 'nin özelliğinden dolayı ν ve σ indisleri L ve M indislerine dönüşür. Böylece denklem (4.2.23)

$$U_{nlm,n'l'm'}(\zeta,\zeta';\vec{R}_{ab}) = \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'}{}' \sum_{M=-L}^{L} \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} C^{L|M|}(lm,l'm') A^{M}_{mm'} S^{*}_{LM}(\theta_b,\varphi_b) \times \underbrace{\times \int_0^{\infty} R_n(\zeta,\vec{r}_{a1}) R'_n(\zeta',\vec{r}_{a1}) \frac{r_<^L}{r_>^{L+1}} r_{a1}^2 dr_{a1}}_{A} \tag{4.2.24}$$

biçiminde yazılır. (4.2.24) denkleminde A ile belirtilen kısım düzenlenirse

$$A = \int_0^{\infty} R_n(\zeta,\vec{r}_{a1}) R'_n(\zeta',\vec{r}_{a1}) \frac{r_<^L}{r_>^{L+1}} r_{a1}^2 dr_{a1}$$

$$A = \int_0^{r_b} R_n(\zeta,\vec{r}_{a1}) R'_n(\zeta',\vec{r}_{a1}) \frac{r_{a1}^L}{r_b^{L+1}} r_{a1}^2 dr_{a1} + \int_{r_b}^{\infty} R_n(\zeta,\vec{r}_{a1}) R'_n(\zeta',\vec{r}_{a1}) \frac{r_b^L}{r_{a1}^{L+1}} r_{a1}^2 dr_{a1} \tag{4.2.25}$$

$$A = \frac{1}{r_b^{L+1}} \underbrace{\int_0^{\infty} R_n(\zeta,\vec{r}_{a1}) R'_n(\zeta',\vec{r}_{a1}) r_{a1}^{L+2} dr_{a1}}_{D} - \frac{1}{r_b^{L+1}} \underbrace{\int_{r_b}^{\infty} R_n(\zeta,\vec{r}_{a1}) R'_n(\zeta',\vec{r}_{a1}) r_{a1}^{L+2} dr_{a1}}_{E} +$$

$$+ r_b^L \underbrace{\int_{r_b}^{\infty} R_n(\zeta,\vec{r}_{a1}) R'_n(\zeta',\vec{r}_{a1}) \frac{1}{r_{a1}^{L-1}} dr_{a1}}_{F} \tag{4.2.26}$$

elde edilir. Denklem (4.2.26)'da belirtilen D, E ve F integrallerinin hesaplanması için STO'lerin radyal kısmı olan

$$R_n(r,\zeta) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} \tag{2.2.1.20}$$

ifadesi yerlerine yazılıp düzenleme yapıldığında (4.2.26)'nın ilk terimi olan D için aşağıdaki yapı elde edilir:

$$D = N_{nn'}(1,t)(\zeta+\zeta')^{-L}(n+n'+L)!, \tag{4.2.27}$$

burada $t = \dfrac{\zeta - \zeta'}{\zeta + \zeta'}$ ve

$$N_{nn'}(1,t) = \frac{(1+t)^{n+\frac{1}{2}}(1-t)^{n'+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!(2n')!}} \tag{4.2.28}$$

olarak tanımlanır. (4.2.26)'nın ikinci terimi olan E için de yukarıda ifade edilen benzer işlem ve düzenlemeler yapılabilir :

$$E = N_{nn'}(1,t)(\zeta + \zeta')^{n+n'+1} \int_{r_b}^{\infty} r_{a1}^{n+n'+L} e^{-(\zeta+\zeta')r_{a1}} dr_{a1} . \tag{4.2.29}$$

Bu aşamada, aşağıda tanımı verilen $A_n(p)$ yardımcı fonksiyonlarından yararlanılırsa

$$A_n(p) = \int_1^{\infty} \mu^n e^{-p\mu} d\mu \tag{4.2.30}$$

$$A_n(p) = \frac{e^{-p} n!}{p^{n+1}} \sum_{s=0}^{n} \frac{p^s}{s!} \tag{4.2.31}$$

ve $r_{a1} = r_{ab} x$ değişken dönüşümü yapılırsa

$$E = N_{nn'}(1,t)(\zeta + \zeta')^{n+n'+1} \int_1^{\infty} (r_{ab} x)^{n+n'+L} e^{-(\zeta+\zeta')r_{ab}x} r_{ab} dx$$

$$E = r_{ab}^{n+n'+L+1} N_{nn'}(1,t)(\zeta + \zeta')^{n+n'+1} \frac{e^{-(\zeta+\zeta')r_{ab}}(n+n'+L)!}{[(\zeta+\zeta')r_{ab}]^{n+n'+L+1}} \sum_{s=0}^{n+n'+L} \frac{[(\zeta+\zeta')r_{ab}]^s}{s!} \tag{4.2.32}$$

ifadesi elde edilir. (4.2.26)'nın üçüncü terimi olan F için de $A_n(p)$ yardımcı fonksiyonlarından yararlanıp, $r_{a1} = r_{ab}x$ değişken dönüşümü yapılırsa benzer işlemler ve düzenlemeler yapılabilir :

$$F = r_{ab}^{n+n'-L} N_{nn'}(1,t)(\zeta+\zeta')^{n+n'+1} \frac{e^{-(\zeta+\zeta')r_{ab}}(n+n'-L-1)!}{[(\zeta+\zeta')r_{ab}]^{n+n'-L}} \sum_{s=0}^{n+n'-L-1} \frac{[(\zeta+\zeta')r_{ab}]^s}{s!}. \tag{4.2.33}$$

Bulunan D, E ve F integralleri denklem (4.2.26)'da yerlerine yazılır ve gerekli düzenlemeler yapılırsa

$$A = \frac{N_{nn'}(1,t)(\zeta+\zeta')(n+n'+L)!}{[(\zeta+\zeta')r_{ab}]^{L+1}} \left\{ 1 - e^{-(\zeta+\zeta')r_{ab}} \sum_{s=0}^{n+n'+L} \frac{[(\zeta+\zeta')r_{ab}]^s}{s!} \right.$$

$$\left. + [(\zeta+\zeta')r_{ab}]^{2L+1} \frac{(n+n'-L-1)!}{(n+n'+L)!} e^{-(\zeta+\zeta')r_{ab}} \sum_{s=0}^{n+n'-L-1} \frac{[(\zeta+\zeta')r_{ab}]^s}{s!} \right\}$$

(4.2.34)

elde edilir. (4.2.34) denkleminde $p = \frac{r_{ab}}{2}(\zeta+\zeta')$, $\omega = n+n'-1$, $\zeta+\zeta' = 2\overline{\zeta}$ tanımları kullanılırsa

$$A = \frac{N_{nn'}(1,t)2\overline{\zeta}(n+n'+L)!}{(2p)^{L+1}} \left\{ 1 - e^{-2p} \sum_{s=0}^{\omega+L+1} \frac{(2p)^s}{s!} + (2p)^{2L+1} \frac{(\omega-L)!e^{-2p}}{(\omega+L+1)!} \sum_{s=0}^{\omega-L} \frac{(2p)^s}{s!} \right\} \tag{4.2.35}$$

bulunur. (4.2.35) denklemindeki son terimde $s' = s+2L+1$ değişken dönüşümü yapılıp gerekli düzenlemelerden sonra aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\frac{(\omega-L)!}{(\omega+L+1)!} e^{-2p} \sum_{s'=2L+1}^{\omega+L+1} \frac{(2p)^{s'}}{(s'-2L-1)!} = \frac{(\omega-L)!}{(\omega+L+1)!} e^{-2p} \sum_{s=0}^{\omega+L+1} \frac{(2p)^s}{(s-2L-1)!}. \tag{4.2.36}$$

Elde edilen bu yapı (4.2.35) denkleminde yerine yazılıp seri toplamlar üzerinde düzenleme yapıldığında

$$A=\frac{N_{nn'}(1,t)2\overline{\zeta}(n+n'+L)!}{(2p)^{L+1}}\left\{1-e^{-2p}\sum_{s=0}^{\omega+L}\left(\frac{(2p)^s}{s!}-\frac{(\omega-L)!}{(\omega+L+1)!}\frac{(2p)^s}{(s-2L-1)!}\right)\right\} \tag{4.2.37}$$

bulunur. Burada

$$\gamma_S^L(\omega)=\frac{1}{s!}-\frac{(\omega-L)!}{(\omega+L+1)!(s-2L-1)!}\ ,\ s\geq 2L+1\ \text{için} \tag{4.2.38}$$

eşitliği göz önüne alındığında (4.2.37) denklemi aşağıdaki gibi yazılmış olur:

$$A=\frac{N_{nn'}(1,t)2\overline{\zeta}(n+n'+L)!}{(2p)^{L+1}}\left\{1-e^{-2p}\sum_{s=0}^{\omega+L}(2p)^s\gamma_S^L(\omega)\right\}. \tag{4.2.39}$$

Elde edilen (4.2.39) ifadesi denklem (4.2.24)'de yerine koyulup $2p=2\overline{\zeta}r_{ab}$ eşitliğinden yararlanılırsa iki-merkezli çekirdeğe çekim integrali

$$\begin{aligned}U_{nlm,n'l'm'}(\zeta,\zeta';\vec{R}_{ab})=&\sum_{L=|l-l'|}^{l+l'}{}'\sum_{M=-L}^{L}\sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}}C^{L|M|}(lm,l'm')A_{mm'}^{M}S_{LM}^{*}(\theta_b,\varphi_b)\\&\times\frac{N_{nn'}(1,t)(n+n'+L)!}{R_{ab}(2p)^L}\left\{1-e^{-2p}\sum_{s=0}^{\omega+L}(2p)^s\gamma_S^L(\omega)\right\}\end{aligned} \tag{4.2.40}$$

olarak bulunur.

(4.2.15) bağıntısını elde etmek için (4.2.40) denkleminde $n'=1,\ l'=0,\ m'=0$ ve (4.2.28) ifadesi dikkate alınırsa yapı aşağıdaki gibidir:

$$U_{nlm,100}(\zeta,\zeta';0,\vec{R}_{ab}) = \frac{\sqrt{4\pi}}{2l+1} S^{*}_{lm}(\theta,\varphi) \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}} (2\zeta')^{3/2}}{\sqrt{(2n)!2}(\zeta+\zeta')^{n+2}} \frac{1}{R} \frac{(n+l+1)!}{(2p)^{l}} \times \left\{ 1 - e^{-2p} \sum_{s=0}^{\omega+l} (2p)^{s} \gamma_{s}^{l}(\omega) \right\}. \tag{4.2.41}$$

Denklem (4.2.41) (4.2.15)'de yerine yazılıp, $\zeta' \to 0$ iken limit işlemi yapılarak, gerekli düzenlemeler sonunda temel çekirdeğe çekim integrali istenen biçimde aşağıdaki yapıda elde edilir:

$$J_{nlm}(\zeta,\vec{R}_{ab}) = \frac{2^{n+1}}{\sqrt{(2l+1)(2n)!2\zeta}} \frac{(n+l+1)!}{(\zeta R)^{l+1}} \left\{ 1 - e^{-\zeta R} \sum_{s=0}^{\eta+l} (\zeta R)^{s} \gamma_{s}^{l}(\eta) \right\} \overline{S}_{lm}(\theta,\varphi) . \tag{4.2.42}$$

Burada $\overline{S}_{lm}(\theta,\varphi)$ (4.2.16) ile ve $\gamma_{\sigma}^{l}(n)$ (4.2.17) ile tanımlıdır.

İki-merkezli temel çekirdeğe çekim spin-spin integralleri (4.2.14) denklemini bulmak için $M_{lm}(x,y,z)$ kompleks ya da reel katı (solid) küresel harmoniklerden faydalanılır:

$$M_{lm}(x,y,z) = r^{l} \overline{S}_{lm}(\theta,\varphi) . \tag{4.2.43}$$

(4.2.42) denkleminde (4.2.43) eşitliği göz önüne alınırsa temel çekirdeğe çekim integrali

$$J_{nlm}(\zeta,\vec{R}_{ab}) = \frac{2^{n+1}\,\zeta^{l}\,(n+l+1)!}{\sqrt{(2l+1)(2n)!2\zeta}} \frac{1}{(\zeta R)^{2l+1}} \left\{ 1 - e^{-\zeta R} \sum_{s=0}^{\eta+l} (\zeta R)^{s} \gamma_{s}^{l}(\eta) \right\} M_{lm}(x,y,z) \tag{4.2.44}$$

yapısını alır. Bu ifade aşağıdaki biçimde kısımlara ayrılabilir:

$$J_{nlm}(\zeta,\vec{R}_{ab}) = K\, f(R)\, M_{lm}(x,y,z) . \tag{4.2.45}$$

Burada K ve $f(R)$

$$K = \frac{2^{n+1}\zeta^{l}(n+l+1)!}{\sqrt{(2l+1)(2n)!2\zeta}} \tag{4.2.46}$$

$$f(R) = \frac{1}{(\zeta R)^{2l+1}}\left\{1 - e^{-\zeta R}\sum_{s=0}^{\eta+l}(\zeta R)^{s}\gamma_{s}^{l}(\eta)\right\} \tag{4.2.47}$$

olarak tanımlanır.

(4.2.14) denkleminden de görüldüğü gibi (4.2.45) yapısının çekirdeğin koordinatlarına göre ikinci mertebeden türevi alınmalıdır. Bu işlem yapılırken $M_{lm}(x,y,z)$ ve $f(r)$ fonksiyonlarının çarpım türevlerinden yararlanılır:

$$\frac{\partial(M_{lm}f)}{\partial x_i} = \frac{\partial M_{lm}}{\partial x_i}f + M_{lm}x_i\left(\frac{1}{r}\frac{\partial f}{\partial r}\right) \tag{4.2.48}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2(M_{lm}f)}{\partial x_i\partial x_j} &= \frac{\partial^2 M_{lm}}{\partial x_i\partial x_j}f + \frac{\partial M_{lm}}{\partial x_i}x_j\left(\frac{1}{r}\frac{\partial f}{\partial r}\right) + \frac{\partial M_{lm}}{\partial x_j}x_i\left(\frac{1}{r}\frac{\partial f}{\partial r}\right)\\ &\quad + M_{lm}\left[\delta_{ij}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial f}{\partial r}\right) + x_i x_j\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial f}{\partial r}\right)\right].\end{aligned} \tag{4.2.49}$$

Burada $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ dir.

Birinci mertebeden türev alınırken

$$\frac{\partial f(R)}{\partial x_i} = \frac{\partial f(R)}{\partial R}\frac{\partial R}{\partial x_i} = \frac{x_i}{R}\frac{\partial f(R)}{\partial R} \tag{4.2.50}$$

ifadesi dikkate alınarak

$$\frac{\partial J_{nlm}(\zeta,\vec{R})}{\partial x_i} = K\left[\frac{\partial M_{lm}(x,y,z)}{\partial x_i} f(R) + M_{lm}(x,y,z)x_i\left(\frac{1}{R}\frac{\partial f(R)}{\partial R}\right)\right] \tag{4.2.51}$$

bulunur. İkinci mertebeden türev:

$$J^{ij}_{nlm}(\zeta,\vec{R}) = \frac{\partial^2 J_{nlm}(\zeta,\vec{R})}{\partial x_i \partial x_j}$$

$$J^{ij}_{nlm}(\zeta,\vec{R}) = K\left\{\frac{\partial^2 M_{lm}(x,y,z)}{\partial x_i \partial x_j} f(R) + \left[\frac{\partial M_{lm}(x,y,z)}{\partial x_i} x_j + \frac{\partial M_{lm}(x,y,z)}{\partial x_j} x_i + M_{lm}(x,y,z)\delta_{ij}\right] \times\left(\frac{1}{R}\frac{\partial f(R)}{\partial R}\right) + M_{lm}(x,y,z)x_i x_j\left(-\frac{1}{R^3}\frac{\partial f(R)}{\partial R} + \frac{1}{R^2}\frac{\partial^2 f(R)}{\partial R^2}\right)\right\} \tag{4.2.52}$$

yapısını alır.

Denklem (4.2.52)'de (4.2.47)'deki $f(R)$ ifadesinin birinci ve ikinci mertebeden türevleri gerekmektedir:

$$\frac{\partial f(R)}{\partial R} = -\frac{(2l+1)}{(\zeta R)^{2l+1} R}\left[1 - e^{-\zeta R}\sum_{s=0}^{\eta+l}(\zeta R)^s \gamma_s^l(\eta)\right] + \frac{\zeta e^{-\zeta R}}{(\zeta R)^{2l+1}}\sum_{s=0}^{\eta+l}(\zeta R)^s \gamma_s^l(\eta) - \frac{e^{-\zeta R}}{(\zeta R)^{2l+1}}\sum_{s=0}^{\eta+l}\frac{s}{R}(\zeta R)^s \gamma_s^l(\eta) \tag{4.2.53}$$

$$\frac{\partial^2 f(R)}{\partial R^2} = \frac{(2l+1)(2l+2)}{(\zeta R)^{2l+1} R^2}\left[1 - e^{-\zeta R}\sum_{s=0}^{\eta+l}(\zeta R)^s \gamma_s^l(\eta)\right] - \frac{2\zeta(2l+1)}{(\zeta R)^{2l+1} R} e^{-\zeta R}\sum_{s=0}^{\eta+l}(\zeta R)^s \gamma_s^l(\eta) + \frac{2(2l+1)}{(\zeta R)^{2l+1} R} e^{-\zeta R}\sum_{s=0}^{\eta+l}\frac{s}{R}(\zeta R)^s \gamma_s^l(\eta) - \frac{\zeta^2 e^{-\zeta R}}{(\zeta R)^{2l+1}}\sum_{s=0}^{\eta+l}(\zeta R)^s \gamma_s^l(\eta) + \frac{2\zeta e^{-\zeta R}}{(\zeta R)^{2l+1}}\sum_{s=0}^{\eta+l}\frac{s}{R}(\zeta R)^s \gamma_s^l(\eta) - \frac{e^{-\zeta R}}{(\zeta R)^{2l+1}}\sum_{s=0}^{\eta+l}\frac{s(s-1)}{R^2}(\zeta R)^s \gamma_s^l(\eta). \tag{4.2.54}$$

Ayrıca küresel harmoniklerin iyi bilinen özelliklerinin yardımı ile denklem (4.2.52)'de denklem (4.2.43)'ün $M_{l-1,m}$'nin terimlerinde ifade edilebilen kartezyen koordinatlara göre türevlerine [Guseinov, 2004] de ihtiyaç vardır:

$$\frac{\partial M_{lm}}{\partial x_i} = \sum_{m'=-(l-1)}^{l-1} a^i_{lm,m'} M_{l-1m'} = \sum_{m'=-(l-1)}^{l-1} a^i_{lm,m'} r^{l-1} \overline{S}_{l-1,m'}(\theta,\varphi) \tag{4.2.55}$$

$$\frac{\partial^2 M_{lm}}{\partial x_i \partial x_j} = \sum_{m'=-(l-2)}^{l-2} a^{ij}_{lm,m'} M_{l-2m'} = \sum_{m'=-(l-2)}^{l-2} a^{ij}_{lm,m'} r^{l-2} \overline{S}_{l-2,m'}(\theta,\varphi)\,. \tag{4.2.56}$$

$a^i_{lm,m'}$ ve $a^{ij}_{lm,m'}$ katsayılarının özellikleri aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$a^i_{lm,m'} \equiv 0 \qquad l = 0 \text{ için}$$

$$a^{ij}_{lm,m'} \equiv 0 \qquad l = 0,\ 1 \text{ için}$$

$a^i_{lm,m'}$ katsayısı $i = 1,\ 0,\ -1$ değerleri için:

$$\begin{aligned} a^1_{lm,m'} = -\frac{\varepsilon_m}{2} \Big\{ & \left[(1+\delta_{m0})(1-\delta_{m,-1})(l-m)(l-m-1)\right]^{1/2} \delta_{m',m+1} \\ & - \left[(1-\delta_{m0})(1+\delta_{m1})(l+m)(l+m-1)\right]^{1/2} \delta_{m',m-1} \Big\} \end{aligned} \tag{4.2.57}$$

$$\begin{aligned} a^{-1}_{lm,m'} = -\frac{\varepsilon_m}{2} \Big\{ & \left[(1+\delta_{m0})(1+\delta_{m,-1})(l-m)(l-m-1)\right]^{1/2} \delta_{m',-m-1} \\ & + \left[(1-\delta_{m0})(1-\delta_{m1})(l+m)(l+m-1)\right]^{1/2} \delta_{m',-m+1} \Big\} \end{aligned} \tag{4.2.58}$$

$$a^0_{lm,m'} = \left[(l+m)(l-m)\right]^{1/2} \delta_{m'm} \qquad l \geq 1 \text{ için} \tag{4.2.59}$$

$$a^{ij}_{lm,m'} = a^{ji}_{lm,m'} = \sum_{m''=-(l-1)}^{l-1} a^j_{lm,m''} a^i_{l-1m'',m'} \qquad l \geq 2 \text{ için.} \tag{4.2.60}$$

Burada $\varepsilon_m = \pm 1$ 'dir. ε_m sembolünün işareti m'nin işareti ile belirtilmektedir. $m \geq 0$ için $\varepsilon_m = +1$ ve $m < 0$ için $\varepsilon_m = -1$ 'dir.

Denklem (4.2.52)'de (4.2.55), (4.2.56), (4.2.57), (4.2.47), (4.2.53) ve (4.2.54) denklemleri dikkate alınırsa aşağıdaki yapı elde edilir:

$$J_{nlm}^{ij}(\zeta,R)=\frac{2^{n+1}\zeta^l(n+l+1)!}{\sqrt{(2l+1)(2n)!2\zeta}}\Bigg\{\sum_{m'=-(l-2)}^{l-2}a_{lm,m'}^{ij}R^{l-2}\overline{S}_{l-2,m'}(\theta,\varphi)\frac{1}{(\zeta R)^{2l+1}}\left[1-e^{-\zeta R}\sum_{s=0}^{\eta+l}(\zeta R)^s\gamma_s^l(\eta)\right]$$

$$+\left(\sum_{m'=-(l-1)}^{l-1}a_{lm,m'}^{i}R^{l-1}\overline{S}_{l-1,m'}(\theta,\varphi)x_j+\sum_{m'=-(l-1)}^{l-1}a_{lm,m'}^{j}R^{l-1}\overline{S}_{l-1,m'}(\theta,\varphi)x_i+R^l\overline{S}_{lm}(\theta,\varphi)\delta_{ij}\right)$$

$$\times\Bigg(-\frac{(2l+1)}{(\zeta R)^{2l+1}R^2}\left[1-e^{-\zeta R}\sum_{s=0}^{\eta+l}(\zeta R)^s\gamma_s^l(\eta)\right]+\frac{\zeta e^{-\zeta R}}{(\zeta R)^{2l+1}R}\sum_{s=0}^{\eta+l}(\zeta R)^s\gamma_s^l(\eta)$$

$$-\frac{e^{\zeta R}}{(\zeta R)^{2l+1}R}\sum_{s=0}^{\eta+l}\frac{s}{R}(\zeta R)^s\gamma_s^l(\eta)\Bigg)+R^l\overline{S}_{lm}(\theta,\varphi)x_ix_j$$

$$\times\Bigg\{\Bigg(\frac{(2l+1)}{(\zeta R)^{2l+1}R^4}\left[1-e^{-\zeta R}\sum_{s=0}^{\eta+l}(\zeta R)^s\gamma_s^l(\eta)\right]-\frac{\zeta e^{-\zeta R}}{(\zeta R)^{2l+1}R^3}\sum_{s=0}^{\eta+l}(\zeta R)^s\gamma_s^l(\eta)$$

$$+\frac{e^{-\zeta R}}{(\zeta R)^{2l+1}R^3}\sum_{s=0}^{\eta+l}\frac{s}{R}(\zeta R)^s\gamma_s^l(\eta)\Bigg)+\frac{(2l+1)(2l+2)}{(\zeta R)^{2l+1}R^4}\left[1-e^{-\zeta R}\sum_{s=0}^{\eta+l}(\zeta R)^s\gamma_s^l(\eta)\right]$$

$$-\frac{2\zeta(2l+1)}{(\zeta R)^{2l+1}R^3}e^{-\zeta R}\sum_{s=0}^{\eta+l}(\zeta R)^s\gamma_s^l(\eta)+\frac{2(2l+1)e^{-\zeta R}}{(\zeta R)^{2l+1}R^3}\sum_{s=0}^{\eta+l}\frac{s}{R}(\zeta R)^s\gamma_s^l(\eta)$$

$$-\frac{\zeta^2e^{-\zeta R}}{(\zeta R)^{2l+1}R^2}\sum_{s=0}^{\eta+l}(\zeta R)^s\gamma_s^l(\eta)+\frac{2\zeta e^{-\zeta R}}{(\zeta R)^{2l+1}R^2}\sum_{s=0}^{\eta+l}\frac{s}{R}(\zeta R)^s\gamma_s^l(\eta)$$

$$-\frac{e^{-\zeta R}}{(\zeta R)^{2l+1}R^2}\sum_{s=0}^{\eta+l}\frac{s(s-1)}{R^2}(\zeta R)^s\gamma_s^l(\eta)\Bigg\}-\frac{\sqrt{4\pi}}{3}\delta_{ij}\chi_{nlm}^{*}(\zeta,\vec{R})\Bigg\}\,. \tag{4.2.61}$$

Bu denklem daha sade biçimde yazılabilir. Bu amaçla, (4.2.61) denklemi I, II, III diye adlanan üç kısma ayrılarak ayrı ayrı düzenlenir:

$$\mathrm{I}=\frac{2^{n+1}\zeta^{l}(n+l+1)!}{\sqrt{(2l+1)(2n)!2\zeta}}\sum_{m'=-(l-2)}^{l-2}a_{lm,m'}^{ij}R^{l-2}\overline{S}_{l-2,m'}(\theta,\varphi)\frac{1}{(\zeta R)^{2l+1}}\left[1-e^{-\zeta R}\sum_{s=0}^{\eta+l}(\zeta R)^{s}\gamma_{s}^{l}(\eta)\right]$$

(4.2.62)

$$\mathrm{II}=\frac{2^{n+1}\zeta^{l}(n+l+1)!}{\sqrt{(2l+1)(2n)!2\zeta}}\left\{\left(\sum_{m'=-(l-1)}^{l-1}a_{lm,m'}^{i}R^{l-1}\overline{S}_{l-1,m'}(\theta,\varphi)x_{j}+\sum_{m'=-(l-1)}^{l-1}a_{lm,m'}^{j}R^{l-1}\overline{S}_{l-1,m'}(\theta,\varphi)x_{i}+R^{l}\overline{S}_{lm}(\theta,\varphi)\delta_{ij}\right)\right.$$

$$\left.\times\left(-\frac{(2l+1)}{(\zeta R)^{2l+1}R^{2}}\left[1-e^{-\zeta R}\sum_{s=0}^{\eta+l}(\zeta R)^{s}\gamma_{s}^{l}(\eta)\right]+\frac{\zeta e^{-\zeta R}}{(\zeta R)^{2l+1}R}\sum_{s=0}^{\eta+l}(\zeta R)^{s}\gamma_{s}^{l}(\eta)-\frac{e^{-\zeta R}}{(\zeta R)^{2l+1}R}\sum_{s=0}^{\eta+l}\frac{s}{R}(\zeta R)^{s}\gamma_{s}^{l}(\eta)\right)\right\}$$

(4.2.63)

$$\mathrm{III}=\frac{2^{n+1}\zeta^{l}(n+l+1)!}{\sqrt{(2l+1)(2n)!2\zeta}}\left\{R^{l}\overline{S}_{lm}(\theta,\varphi)X^{i}X^{j}\left\{\left(\frac{(2l+1)}{(\zeta R)^{2l+1}R^{4}}\left[1-e^{-\zeta R}\sum_{s=0}^{\eta+l}(\zeta R)^{s}\gamma_{s}^{l}(\eta)\right]\right.\right.$$

$$\left.-\frac{\zeta e^{-\zeta R}}{(\zeta R)^{2l+1}R^{3}}\sum_{s=0}^{\eta+l}(\zeta R)^{s}\gamma_{s}^{l}(\eta)+\frac{e^{-\zeta R}}{(\zeta R)^{2l+1}R^{3}}\sum_{s=0}^{\eta+l}\frac{s}{R}(\zeta R)^{s}\gamma_{s}^{l}(\eta)\right)+\frac{(2l+1)(2l+2)}{(\zeta R)^{2l+1}R^{4}}$$

$$\times\left[1-e^{-\zeta R}\sum_{s=0}^{\eta+l}(\zeta R)^{s}\gamma_{s}^{l}(\eta)\right]-\frac{2\zeta(2l+1)}{(\zeta R)^{2l+1}R^{3}}e^{-\zeta R}\sum_{s=0}^{\eta+l}(\zeta R)^{s}\gamma_{s}^{l}(\eta)+\frac{2(2l+1)e^{-\zeta R}}{(\zeta R)^{2l+1}R^{3}}$$

$$\times\sum_{s=0}^{\eta+l}\frac{s}{R}(\zeta R)^{s}\gamma_{s}^{l}(\eta)-\frac{\zeta^{2}e^{-\zeta R}}{(\zeta R)^{2l+1}R^{2}}\sum_{s=0}^{\eta+l}(\zeta R)^{s}\gamma_{s}^{l}(\eta)\quad+\frac{2\zeta e^{-\zeta R}}{(\zeta R)^{2l+1}R^{2}}$$

$$\left.\left.\times\sum_{s=0}^{\eta+l}\frac{s}{R}(\zeta R)^{s}\gamma_{s}^{l}(\eta)-\frac{e^{-\zeta R}}{(\zeta R)^{2l+1}R^{2}}\sum_{s=0}^{\eta+l}\frac{s(s-1)}{R^{2}}(\zeta R)^{s}\gamma_{s}^{l}(\eta)\right\}\right\}.$$

(4.2.64)

Birinci kısmı ifade eden (4.2.62) denklemi aşağıdaki gibi $f^{20}_{nl,l-2m'}(\zeta,\vec{R})$ potansiyel fonksiyonları cinsinden yazılabilir:

$$\mathrm{I}=\sum_{m'=-(l-2)}^{l-2} a^{ij}_{lm,m'} f^{20}_{nl,l-2m'}(\zeta,\vec{R})\,. \tag{4.2.65}$$

Burada

$$f^{20}_{nl,l-2m'}(\zeta,\vec{R})=\frac{2^{n-1}(n+l+1)!}{(\zeta R)^{l+3}}\sqrt{\frac{(2\zeta)^3}{(2l+1)(2n)!}}\left(1-e^{-\zeta R}\sum_{\sigma=0}^{n+l}\gamma^{l}_{\sigma}(n)(\zeta R)^{\sigma}\right)\overline{S}_{l-2,m'}(\theta,\varphi) \tag{4.2.66}$$

olur. Bu ifadenin doğruluğunun kontrolü, Guseinov'un [2004] verdiği $f^{20}_{nl,l-2m'}(\zeta,\vec{R})$ potansiyel fonksiyonlarının yapısına dair aşağıdaki formüllerden yararlanılarak da elde edilebilir:

$$f^{20}_{nl,l-2m'}(\zeta,\vec{R})=f^{20}_{nl}(\zeta,\vec{R})\overline{S}_{l-2,m'}(\theta,\varphi)$$

$$f^{20}_{nl}(\zeta,\vec{R})=\frac{N^2_{nl}(2\zeta)}{(\zeta R)^{l+2+1}}\left(1-e^{-\zeta R}\sum_{\sigma=0}^{n+l+0}\gamma^{l0}_{\sigma}(n)(\zeta R)^{\sigma}\right) \tag{4.2.67}$$

$$N^2_{nl}(2\zeta)=2^{n-2+1}(n+l+1)!\left[\frac{(2\zeta)^3}{(2l+1)(2n)!}\right]^{1/2}.$$

İkinci kısmı ifade eden (4.2.63) denklemi aşağıdaki gibi $f^{21}_{nl,l-1m'}(\zeta,\vec{R})$ ve $f^{21}_{nl,lm}(\zeta,\vec{R})$ potansiyel fonksiyonlarının terimlerinde yazılabilir:

$$\mathrm{II}=-(2l+1)\sum_{m'=-(l-1)}^{l-1}\left[a^{i}_{lm,m'}\frac{X^j}{R}+a^{j}_{lm,m'}\frac{X^i}{R}\right]f^{21}_{nl,l-1m'}(\zeta,\vec{R})-(2l+1)\delta_{ij}f^{21}_{nl,lm}(\zeta,\vec{R})\,. \tag{4.2.68}$$

Burada $f^{21}_{nl,l-1m'}(\zeta,\vec{R})$ ve $f^{21}_{nl,lm}(\zeta,\vec{R})$ potansiyel fonksiyonları

$$f^{21}_{nl,l-1m'}(\zeta,\vec{R})=\frac{2^{n-1}(n+l+1)!}{(\zeta R)^{l+3}}\sqrt{\frac{(2\zeta)^3}{(2l+1)(2n)!}}\Bigg(1-e^{-\zeta R}\sum_{\sigma=0}^{n+l}(\zeta R)^{\sigma}\gamma^{l}_{\sigma}(n)$$

$$+e^{-\zeta R}\sum_{\sigma=0}^{n+l}\frac{(\zeta R)^{\sigma}}{2l+1}\sigma\gamma^{l}_{\sigma}(n)-e^{-\zeta R}\sum_{\sigma=0}^{n+l}\frac{\zeta R(\zeta R)^{\sigma}}{2l+1}\gamma^{l}_{\sigma}(n)\Bigg)\overline{S}_{l-1,m'}(\theta,\varphi), \tag{4.2.69}$$

$$f^{21}_{nl,lm}(\zeta,\vec{R})=\frac{2^{n-1}(n+l+1)!}{(\zeta R)^{l+3}}\sqrt{\frac{(2\zeta)^3}{(2l+1)(2n)!}}\Bigg(1-e^{-\zeta R}\sum_{\sigma=0}^{n+l}\gamma^{l}_{\sigma}(n)(\zeta R)^{\sigma}$$

$$+e^{-\zeta R}\sum_{\sigma=0}^{n+l}\frac{\sigma}{2l+1}\gamma^{l}_{\sigma}(n)(\zeta R)^{\sigma}-e^{-\zeta R}\sum_{\sigma=0}^{n+l}\frac{\zeta R(\zeta R)^{\sigma}}{2l+1}\gamma^{l}_{\sigma}(n)\Bigg)\overline{S}_{lm}(\theta,\varphi), \tag{4.2.70}$$

yapısındadır. Bu ifadenin doğruluğu da Guseinov'un [2004] verdiği $f^{21}_{nl,l-1m'}(\zeta,\vec{R})$ ve $f^{21}_{nl,lm}(\zeta,\vec{R})$ potansiyel fonksiyonlarının yapısına dair aşağıdaki formüllerden yararlanılarak kontrol edilebilir:

$$f^{21}_{nl,l-1m'}(\zeta,\vec{R})=f^{21}_{nl}(\zeta,R)\overline{S}_{l-1,m'}(\theta,\varphi)$$

$$f^{21}_{nl}(\zeta,R)=\frac{N^2_{nl}(2\zeta)}{(\zeta R)^{l+2+1}}\Bigg(1-e^{-\zeta R}\sum_{\sigma=0}^{n+l+1}\gamma^{l1}_{\sigma}(n)(\zeta R)^{\sigma}\Bigg) \tag{4.2.71}$$

$$N^2_{nl}(2\zeta)=2^{n-2+1}(n+l+1)!\left[\frac{(2\zeta)^3}{(2l+1)(2n)!}\right]^{1/2}$$

$$f^{21}_{nl,lm}(\zeta,\vec{R})=f^{21}_{nl}(\zeta,R)\overline{S}_{lm}(\theta,\varphi)$$

$$f_{nl}^{21}(\zeta,R)=\frac{N_{nl}^{2}(2\zeta)}{(\zeta R)^{l+3}}\left(1-e^{-\zeta R}\sum_{\sigma=0}^{n+l+1}\gamma_{\sigma}^{l1}(n)(\zeta R)^{\sigma}\right)$$

$$N_{nl}^{2}(2\zeta)=2^{n-1}(n+l+1)!\left[\frac{(2\zeta)^{3}}{(2l+1)(2n)!}\right]^{1/2} \tag{4.2.72}$$

$$\gamma_{\sigma}^{l1}(n)=\frac{1}{2l+1}\left[(2l+1-\sigma)\gamma_{\sigma}^{l}(n)+\gamma_{\sigma-1}^{l}(n)\right]. \tag{4.2.73}$$

Üçüncü kısmı ifade eden (4.2.64) denklemi aşağıdaki gibi $f_{nl,lm}^{22}(\zeta,\vec{R})$ potansiyel fonksiyonunun cinsinden yazılabilir:

$$\mathrm{III}=(2l+1)(2l+3)\frac{X^{i}}{R}\frac{X^{j}}{R}f_{nl,lm}^{22}(\zeta,\vec{R}) \tag{4.2.74}$$

Burada

$$f_{nl,lm}^{22}(\zeta,\vec{R})=\frac{2^{n-1}(n+l+1)!}{(\zeta R)^{l+3}}\sqrt{\frac{(2\zeta)^{3}}{(2l+1)(2n)!}}$$

$$\times\left(1-e^{-\zeta R}\sum_{\sigma=0}^{n+l}(\zeta R)^{\sigma}\gamma_{\sigma}^{l}(n)\overline{S}_{lm}(\theta,\varphi)+e^{-\zeta R}\sum_{\sigma=0}^{n+l}\frac{(4l+4)\sigma\gamma_{\sigma}^{l}(n)(\zeta R)^{\sigma}}{(2l+1)(2l+3)}\overline{S}_{lm}(\theta,\varphi)\right.$$

$$-e^{-\zeta R}\sum_{\sigma=0}^{n+l}\frac{\sigma^{2}\gamma_{\sigma}^{l}(n)(\zeta R)^{\sigma}}{(2l+1)(2l+3)}\overline{S}_{lm}(\theta,\varphi)-e^{-\zeta R}\sum_{\sigma=0}^{n+l}\frac{(4l+3)\gamma_{\sigma}^{l}(n)(\zeta R)^{\sigma+1}}{(2l+1)(2l+3)}\overline{S}_{lm}(\theta,\varphi)$$

$$\left.+2e^{-\zeta R}\sum_{\sigma=0}^{n+l}\frac{\sigma\gamma_{\sigma}^{l}(n)(\zeta R)^{\sigma+1}}{(2l+1)(2l+3)}\overline{S}_{lm}(\theta,\varphi)-e^{-\zeta R}\sum_{\sigma=0}^{n+l}\frac{(\zeta R)^{\sigma+2}\gamma_{\sigma}^{l}(n)}{(2l+1)(2l+3)}\overline{S}_{lm}(\theta,\varphi)\right) \tag{4.2.75}$$

biçimindedir. Bu ifadenin doğruluğunun kontrolü de, Guseinov'un [2004] verdiği $f^{22}_{nl,lm}(\zeta,\vec{R})$ potansiyel fonksiyonunun yapısına dair aşağıdaki formüllerden yararlanılarak yapılabilir:

$$f^{22}_{nl,lm}(\zeta,\vec{R}) = f^{22}_{nl}(\zeta,R)\overline{S}_{lm}(\theta,\varphi)$$

$$f^{22}_{nl}(\zeta,R) = \frac{N^2_{nl}(2\zeta)}{(\zeta R)^{l+3}}\left(1 - e^{-\zeta R}\sum_{\sigma=0}^{n+l+2}\gamma^{l2}_{\sigma}(n)(\zeta R)^{\sigma}\right)$$

$$N^2_{nl}(2\zeta) = 2^{n-1}(n+l+1)!\left[\frac{(2\zeta)^3}{(2l+1)(2n)!}\right]^{1/2}$$

(4.2.76)

$$\gamma^{l2}_{\sigma}(n) = \frac{1}{(2l+1)(2l+3)}\left[(2l+1-\sigma)(2l+3-\sigma)\gamma^{l}_{\sigma}(n) + (4l+5-2\sigma)\gamma^{l}_{\sigma-1}(n) + \gamma^{l}_{\sigma-2}(n)\right].$$

(4.2.77)

Böylece, iki-merkezli temel çekirdeğe çekim spin-spin integrali (4.2.61) denkleminde I. kısım (4.2.65), II. Kısım (4.2.68) ve III. Kısım (4.2.74) yerlerine yazılıp düzenlenirse aşağıdaki yapı elde edilmiş olur:

$$J^{ij}_{nlm}(\zeta,\vec{R}) = \sum_{m'=-(l-2)}^{l-2} a^{ij}_{lm,m'}\, f^{20}_{nl,l-2m'}(\zeta,\vec{R}) - (2l+1)\sum_{m'=-(l-1)}^{l-1}\left[a^{i}_{lm,m'}\left(\frac{X^j}{R}\right) + a^{j}_{lm,m'}\left(\frac{X^i}{R}\right)\right] f^{21}_{nl,l-1m'}(\zeta,\vec{R})$$

$$-(2l+1)\delta_{ij}\, f^{21}_{nl,lm}(\zeta,\vec{R}) + (2l+1)(2l+3)\left(\frac{X^j}{R}\right)\left(\frac{X^j}{R}\right) f^{22}_{nl,lm}(\zeta,\vec{R}) - \frac{\sqrt{4\pi}}{3}\delta_{ij}\chi^{*}_{nlm}(\zeta,\vec{R}).$$

(4.2.78)

Burada $X^1 = X$, $X^{-1} = Y$, $X^0 = Z$ dir ve $f^{20}_{nl,l-2m'}(\zeta,\vec{R})$, $f^{21}_{nl,l-1m'}(\zeta,\vec{R})$, $f^{21}_{nl,lm}(\zeta,\vec{R})$ ve $f^{22}_{nl,lm}(\zeta,\vec{R})$ potansiyel fonksiyonları sırasıyla, (4.2.66), (4.2.69), (4.2.70) ve (4.2.76) ile tanımlanır. Böylece, (4.2.12a)'da kullanılan iki merkezli temel çekirdeğe

çekim spin-spin integralinin analitik yapısı (4.2.78) ile belirlenmiş oldu. Elde edilen bu bağıntı [Guseinov, 2004] ile uyumludur.

Tek merkezli temel çekirdeğe çekim spin-spin integrallerin hesabının yapılabilmesi için (4.2.78) denkleminde $R \to 0$ limitine gidilmelidir. Bu durumda tek merkezli spin-spin çekirdeğe çekim integralleri için hesaplama şöyledir:

Denklem (4.2.12b), (4.2.12c) ve denklem (4.2.13)'de bulunan tek-merkezli temel çekirdeğe çekim spin-spin integrallerini bulmak için (4.2.67), (4.2.72), (4.2.72) ve (4.2.76) denklemlerinin özel durum olarak ortaya çıktığı $f_{nl}^{tk}(\zeta,\vec{R})$ potansiyel fonksiyonu aşağıdaki gibidir:

$$f_{nl}^{tk}(\zeta,R) = N_{nl}^{t}(2\zeta)\left[\frac{1}{x^{l+t+1}}\left(1-e^{-x}\sum_{\sigma=0}^{l+t}\frac{x^{\sigma}}{\sigma!}\right)+\frac{e^{-x}}{x^{l+t+1}}\sum_{\sigma=0}^{l+t}\left(\frac{1}{\sigma!}-\gamma_{\sigma}^{lk}(n)\right)x^{\sigma}\right.$$
$$\left.-e^{-x}\sum_{\sigma=l+t+1}^{n+l+k}\gamma_{\sigma}^{lk}(n)x^{\sigma-(l+t+1)}\right]. \tag{4.2.79}$$

Burada $x=\zeta R$ ile tanımlanır, t=0, 1, 2 ve k $0\le k\le t$ aralığında değer alır. (4.2.17) ile verilen $\gamma_{\sigma}^{l}(n)$ katsayılarının karakteristikleri kullanıldığında $0\le\sigma\le l+t$ ve $l\ge t\delta_{k0}$ için

$$\frac{1}{\sigma!}-\gamma_{\sigma}^{lk}(n)=0 \tag{4.2.80}$$

olur. Böylece denklem (4.2.80), denklem (4.2.79)'da kullanılırsa

$$f_{nl}^{tk}(\zeta,R) = N_{nl}^{t}(2\zeta)\left[\frac{1}{x^{l+t+1}}\left(1-e^{-x}\sum_{\sigma=0}^{l+t}\frac{x^{\sigma}}{\sigma!}\right)-e^{-x}\sum_{\sigma=l+t+1}^{n+l+k}\gamma_{\sigma}^{lk}(n)x^{\sigma-(l+t+1)}\right] \tag{4.2.81}$$

elde edilir. Buradan görüldüğü gibi $f_{nl}^{tk}(\zeta,R)$ potansiyel fonksiyonu, $x=\zeta R$ parametresinin küçük değerlerinde sayısal olarak kararsızdır. Bu durumda

$$\frac{1}{x^n}\left(1-e^{-x}\sum_{\sigma=0}^{n-1}\frac{x^\sigma}{\sigma!}\right)=\sum_{\sigma=0}^{\infty}\frac{(-x)^\sigma}{(n-1)!\,\sigma!\,(n+\sigma)} \tag{4.2.82}$$

bağıntısı kullanılır. (4.2.82) ifadesi (4.2.81)'de göz önüne alınırsa

$$f_{nl}^{tk}(\zeta,R)=N_{nl}^{t}(2\zeta)\left[\sum_{\sigma=0}^{\infty}\frac{(-x)^\sigma}{(l+t)!\,\sigma!\,(l+t+\sigma+1)}-e^{-x}\sum_{\sigma=l+t+1}^{n+l+k}\gamma_\sigma^{lk}(n)x^{\sigma-(l+t+1)}\right] \tag{4.2.83}$$

seri açılım ifadesi elde edilir. Tek merkezli potansiyel fonksiyonlarının hesabı için denklem (4.2.83)'de $x\to 0$ limitine gidilirse

$$\lim_{x\to 0}\frac{1}{x^n}\left(1-e^{-x}\sum_{\sigma=0}^{n-1}\frac{x^\sigma}{\sigma!}\right)=\frac{1}{n!} \tag{4.2.84}$$

ifadesi kullanılır.

Tek merkezli temel çekirdeğe çekim spin-spin integrallerini bulmak için (4.2.83) bağıntısında ilk olarak $l\geq 2$ ve $k=0$ durumu göz önüne alınır:

$$f_{nl}^{20}(\zeta,R)=\frac{N_{nl}^{t}(2\zeta)}{x^{l+3}}\left(1-e^{-x}\sum_{\sigma=0}^{n+l}\gamma_\sigma^{l}(n)x^\sigma\right). \tag{4.2.85}$$

Sadece x'e bağlı terimler ele alınıp $x\to 0$ limitine gidilirse

$$\lim_{x\to 0}f_{nl}^{20}(\zeta,R)=\lim_{x\to 0}\left[\frac{1}{x^{l+3}}\left(1-e^{-x}\sum_{\sigma=0}^{l+2}\frac{x^\sigma}{\sigma!}\right)-e^{-x}\sum_{\sigma=l+3}^{n+l}x^{\sigma-(l+3)}\gamma_\sigma^{l}(n)\right] \tag{4.2.86}$$

elde edilir. Bu ifade aşağıdaki gibi iki kısımda incelenir:

$$A=\lim_{x\to 0}\frac{1}{x^{l+3}}\left(1-e^{-x}\sum_{\sigma=0}^{l+2}\frac{x^{\sigma}}{\sigma!}\right)=\frac{1}{(l+3)!}$$

$$B=\lim_{x\to 0}\left(e^{-x}\sum_{\sigma=l+3}^{n+l}x^{\sigma-(l+3)}\gamma_{\sigma}^{l}(n)\right)=\gamma_{l+3}^{l}(n). \tag{4.2.87}$$

B eşitliğinde denklem (4.2.38) kullanılarak

$$\lim_{x\to 0}f_{nl}^{20}(\zeta,R)=\frac{1}{(l+3)!}-\frac{1}{(l+3)!}+\frac{(n-l)!}{(n+l+1)!(2-l)!} \tag{4.2.88}$$

elde edilir. $l\geq 2$ için aşağıdaki yapı bulunur:

$$\lim_{x\to 0}f_{nl}^{20}(\zeta,R)=\frac{(n-2)!}{(n+3)!}\delta_{l2}. \tag{4.2.89}$$

Benzer işlem $l\geq 1$ ve $k=1$ durumu için yapılır. Böylece x 'e bağlı terim

$$f_{nl}^{21}(\zeta,R)=\frac{1}{x^{l+3}}\left(1-e^{-x}\sum_{\sigma=0}^{n+l+1}\gamma_{\sigma}^{l1}(n)x^{\sigma}\right) \tag{4.2.90}$$

olacaktır. $x\to 0$ limitine göre düzenlemelerle birlikte yazılırsa yukarıdaki ifade

$$\lim_{x\to 0}f_{nl}^{21}(\zeta,R)=\lim_{x\to 0}\left[\frac{1}{x^{l+3}}\left(1-e^{-x}\sum_{\sigma=0}^{l+2}x^{\sigma}\gamma_{\sigma}^{l1}(n)\right)-e^{-x}\sum_{\sigma=l+3}^{n+l+1}x^{\sigma-(l+3)}\gamma_{\sigma}^{l1}(n)\right] \tag{4.2.91}$$

olur. Bu ifade de aşağıdaki gibi iki kısımda incelenir:

$$C=\lim_{x\to 0}\frac{1}{x^{l+3}}\left(1-e^{-x}\sum_{\sigma=0}^{l+2}x^{\sigma}\gamma_{\sigma}^{l1}(n)\right)$$

$$D=\lim_{x\to 0}\left(e^{-x}\sum_{\sigma=l+3}^{n+l+1}x^{\sigma-(l+3)}\gamma_{\sigma}^{l1}(n)\right)=\gamma_{l+3}^{l1}(n).$$

C ve D eşitliğinde denklem (4.2.38) kullanılarak

$$\lim_{x\to 0} f_{nl}^{21}(\zeta,R)=\frac{1}{(l+3)!}-\frac{1}{(l+3)!}=0 \tag{4.2.92}$$

bulunur. $l\geq 1$ ve $k=2$ durumu için de benzer işlemler yapılır. Potansiyel fonksiyonundaki x 'e bağlı terimler

$$f_{nl}^{22}(\zeta,R)=\frac{1}{x^{l+3}}\left(1-e^{-x}\sum_{\sigma=0}^{n+l+2}\gamma_{\sigma}^{l2}(n)x^{\sigma}\right) \tag{4.2.93}$$

olur. (4.2.93) denklemi $x\to 0$ limitine göre düzenlenip yazılır

$$\lim_{x\to 0} f_{nl}^{22}(\zeta,R)=\lim_{x\to 0}\left[\frac{1}{x^{l+3}}\left(1-e^{-x}\sum_{\sigma=0}^{l+2}x^{\sigma}\gamma_{\sigma}^{l2}(n)\right)-e^{-x}\sum_{\sigma=l+3}^{n+l+2}x^{\sigma-(l+3)}\gamma_{\sigma}^{l2}(n)\right] \tag{4.2.94}$$

ve aşağıdaki gibi iki kısımda incelenir:

$$\begin{aligned} E&=\frac{(2l+1)(2l+3)}{(2l+1)(2l+3)}\lim_{x\to 0}\frac{1}{x^{l+3}}\left(1-e^{-x}\sum_{\sigma=0}^{l+2}x^{\sigma}\gamma_{\sigma}^{l2}(n)\right)\\ F&=\frac{(2l+1)(2l+3)}{(2l+1)(2l+3)}\lim_{x\to 0}\left(e^{-x}\sum_{\sigma=l+3}^{n+l+2}x^{\sigma-(l+3)}\gamma_{\sigma}^{l2}(n)\right). \end{aligned} \tag{4.2.95}$$

E ve F eşitliklerinde de denklem (4.2.38) kullanılarak

$$\lim_{x\to 0} f_{nl}^{22}(\zeta,R)=\frac{1}{(l+3)!}-\frac{1}{(l+3)!}=0 \tag{4.2.96}$$

bulunur. Son olarak (4.2.78) iki-merkezli temel çekirdeğe çekim spin-spin integralinde (4.2.18) ile verilen $\chi_{nlm}(\zeta,\vec{R})$ $n=1$, $l=0$ ve $m=0$ durumunda $R\to 0$ limiti alınırsa

$$\lim_{R\to 0}\chi_{100}(\zeta,\vec{R})=\frac{(2\zeta)^{3/2}}{\sqrt{2}\sqrt{4\pi}} \tag{4.2.97}$$

bulunur.

Bulunan potansiyel fonksiyonlarının limit değerleri ((4.2.89), (4.2.92), (4.2.96) denklemleri) ve denklem (4.2.97), denklem (4.2.78)'in limit durumunda yerlerine yazılıp gerekli düzenlemeler yapılırsa (4.2.12b), (4.2.12c) ve (4.2.13)'de kullanılan tek-merkezli temel çekirdeğe çekim spin-spin integralinin analitik ifadesi aşağıdaki gibi belirlenmiş olur:

$$J^{ij}_{nlm}(\zeta)=\frac{(n-2)!}{(n+3)!}N^2_{n2}(2\zeta)a^{ij}_{2m,0}\delta_{l2}-\frac{\sqrt{2}}{6}(2\zeta)^{3/2}\delta_{ij}\delta_{n1}\delta_{l0}\delta_{m0}\,. \tag{4.2.98}$$

Elde edilen bu bağıntı [Guseinov, 2004] ile uyumludur.

BÖLÜM 5
TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tezde, tek elektronlu bir- ve iki-merkezli çekirdeğe çekim spin-spin etkileşme integralleri ((4.2.13), (4.2.12a), (4.2.12b), (4.2.12c) denklemlerinde görüleceği gibi) analitik olarak yeniden elde edildi. Yapılan hesaplamalarda, STO'ler üzerinden tam ortonormal Ψ^{α}-ETO ($\alpha = 1,0,-1,-2$) kümelerinden yararlanıldı. Yük yoğunluğu açılım ifadesi aracılığı ile elde edilen STO'ler üzerinden bir- ve iki-merkezli duruma ait elektron dağılımının analitik formülleri kullanıldı [Guseinov 2002, 2007].

Yük yoğunluğu açılım formülü, tam ortonormal fonksiyonlar kümeleri üzerinden, tek bölgeli toplama teoremleri kullanılarak elde edilir [Guseinov 2005b, 2008, 2010]. Tek bölgeli toplama teoreminin seri açılımında ortaya çıkan katsayılar (4.2.11) denkleminde verildiği gibi örtme integralleri cinsinden yazılır [Guseinov ve Mamedov, 2007]. Örtme integrallerinin ifadelerinde (Kısım Ek.2) yardımcı fonksiyonlar kullanılır. Bu ifadelerin bulunmasında tam ortonormal fonksiyonların özelliklerinden faydalanılır.

(4.2.13) ve (4.2.12a), (4.2.12b) ve (4.2.12c) denklemleri ile belirtilen analitik yapının integrallerinin hesaplamaları için bilgisayar programlarında hesaplama algoritmaları Mathematica 7.0 yazılımı kullanılarak oluşturuldu. Bu integraller, aynı perdeleme sabitine sahip iki-merkezli örtme integrali ve potansiyel fonksiyonu denklem (4.2.79) kullanılarak hesaplandı. Bu hesaplamalar yapılırken yalnızca merkezlerin kartezyen koordinatları, kuantum sayıları ve perdeleme sabitlerine ihtiyaç duyuldu. Çizelge 1'de bir merkezli çekirdeğe çekim spin-spin integralleri denklem (4.2.13)'ün sayısal sonuçları verildi. Bu sonuçlar kuantum sayıları ve perdeleme sabitlerinin yer değişimine göre hermityendirler. Bulunan sonuçlar [Matsuoka, 1971] ile uyumludur.

Perdeleme sabitlerinin, kuantum sayılarının ve orbitallerin keyfi değerleri göz önüne alınarak iki-merkezli çekirdeğe çekim spin-spin integrallerinden elde edilen denklem (4.2.12a)'nın sonuçları Çizelge 2'de sunuldu. Bu sonuçlardan merkezlerin yer

değişimine göre hermityenlik özelliğinin sağlandığı görüldü. Tek bölgeli toplama teoreminin seri açılımında ortaya çıkan katsayılar (4.2.10) denklemi ile ve örtme integralleri (4.2.11) denklemi ile ifade edilmektedir. Lineer ve lineer olmayan örtme integral sonuçları Çizelge 3'de sunuldu. Örtme integral sonuçlarının da merkezlerin yer değiştirmesine göre hermityen olduğu görüldü. Sonuçlar [Rico ve Ark., 1988; Mamedov ve Koç, 2008; Tanak, 2005] ile uyumludur. ETO'lerin Ψ_{nlm}^{1}, Ψ_{nlm}^{0}, Ψ_{nlm}^{-1}, Ψ_{nlm}^{-2} tam ortonormal kümelerinin yardımıyla bulunan iki-merkezli çekirdeğe çekim spin-spin integralleri denklem (4.2.12b) ile tanımlananı Çizelge 4'de, denklem (4.2.12c)'nin sonuçları ise Çizelge 5'de verildi. Çizelge 4'deki sonuçlardan Ψ_{nlm}^{1}, Ψ_{nlm}^{0}, Ψ_{nlm}^{-1}, Ψ_{nlm}^{-2} tam ortonormal küme değişimlerine göre hermityenliğin sağlandığı görüldü. Çizelge 5'deki sonuçlar ise [Guseinov ve Seçkin Görgün, 2011] ile uyumludur.

Denklem (4.2.12b)'deki serinin ne kadar hızlı yakınsadığı Çizelge 6, Çizelge 7, Şekil 1 ve Şekil 2'den görülebilir. Toplama indislerinden N için 4'den 15'e kadar hesap sonuçları Çizelge 6 ve 7'de verildi. Bu çizelgelerden ve şekillerden görüldüğü gibi Ψ_{nlm}^{1}, Ψ_{nlm}^{0}, Ψ_{nlm}^{-1}, Ψ_{nlm}^{-2} tam ortonormal küme değişimlerine göre hesap sonuçlarının doğruluğu tatmin edicidir. Ψ_{nlm}^{1}, Ψ_{nlm}^{0} tam ortonormal küme değişimlerine göre denklem (4.2.12b) ile verilen iki-merkezli çekirdeğe çekim spin-spin integrallerinin Θ ve Φ açılarına göre değişimlerinin incelenmesi yapıldı. $0^\circ \le \Theta_{ab} \le 180^\circ$'ye göre değişimleri Şekil 3a-Şekil 4a'da; $0^\circ \le \Phi_{ab} \le 360^\circ$'ye göre değişimleri ise Şekil 3b-Şekil 4b'de verildi. Açı değişimlerine göre de Ψ_{nlm}^{1}, Ψ_{nlm}^{0} tam ortonormal kümelerin davranışının uyumlu olduğunu söyleyebiliriz.

Bu hesaplamalardan bir- ve iki-merkezli çekirdeğe çekim spin-spin integrallerinin kabul edilebilir bir şekilde hesaplanmasının mümkün olduğu görüldü. Bu integrallerin hesaplanması ağır atomların özelliklerinin incelenmesinde yol gösterici olacaktır. Bilindiği gibi, ağır atomların çekirdeğe yakın olan $1s$, $2s$ gibi seviyelerinde bulunan elektronların hızları ışık hızına yakındır. Yapılan bu çalışma, yüksek hızlara (ışık hızına yakın) sahip elektronu olan ağır atomların özelliklerinin incelenmesinde faydalı olacaktır.

Çizelge 1: Denklem (4.2.13) ile verilen STO'ler üzerinden bir merkezli çekirdeğe çekim spin-spin integrallerinin değerleri.

i	j	n	l	m	ζ	n'	l'	m'	ζ'	${}^{ij}U_{nlm,n'l'm'}(\zeta,\zeta';0,0)$	${}^{ij}U_{n'l'm',nlm}(\zeta',\zeta;0,0)$
-1	-1	1	0	0	3.4	3	2	0	1.8	-0.6841466209	-0.6841466209
-1	0	4	3	2	6.3	2	1	-1	0.8	-0.3526197353	-0.3526197353
0	-1	4	3	2	6.3	2	1	-1	0.8	-0.3526197353	-0.3526197353
0	0	2	0	0	0.5	3	2	0	1.3	0.0661290559	0.0661290559
1	1	4	3	3	6.5	3	1	1	2.7	1.5816183749	1.5816183749
1	-1	2	0	0	3.5	3	2	-2	1.6	0.5229604827	0.5229604827
-1	-1	2	1	-1	2.1	2	1	-1	1.2	0.9874206281	0.9874206281
1	1	4	2	2	1.3	3	2	0	7.4	-0.0406421918	-0.0406421918
-1	-1	3	2	0	1.7	3	2	-1	1.1	-0.0443378037	-0.0443378037
0	0	2	1	0	1.0	2	1	0	1.0	0.2666666667	0.2666666667
0	0	2	1	0	1.0	3	1	0	1.0	0.09737289911	0.09737289911
0	0	3	0	0	1.0	3	2	0	1.0	0.05962847940	0.05962847940
0	0	3	1	0	1.0	3	1	0	1.0	0.05333333333	0.05333333333
0	0	3	2	0	1.0	3	2	0	1.0	0.03809523810	0.03809523810
1	-1	2	1	1	2.1	3	1	-1	4.3	4.7857434631	4.7857434631
-1	-1	3	1	1	6.2	2	1	1	7.3	-13.5261702656	-13.5261702656
-1	-1	2	1	0	3.5	4	3	2	2.5	-0.4323920679	-0.4323920679
-1	-1	3	1	-1	1.1	3	1	-1	1.5	0.1077504577	0.1077504577
1	-1	3	2	-2	2.6	2	0	0	4.2	2.4576324433	2.4576324433
-1	-1	4	1	0	8.9	3	1	0	9.1	-10.2712208141	-10.2712208141
-1	-1	2	1	0	1.5	4	3	2	2.5	-0.2632090340	-0.2632090340
0	-1	3	2	0	3.5	3	2	-1	1.7	0.1854758271	0.1854758271
1	1	2	1	0	1.4	4	3	2	2.4	0.2263178770	0.2263178770
1	1	4	3	2	2.4	2	1	0	1.4	0.2263178770	0.2263178770

Çizelge 2: Denklem (4.2.12a) ile verilen STO'ler üzerinden iki merkezli çekirdeğe çekim spin-spin integrallerinin değerleri.

i	j	n	l	m	ζ	n'	l'	m'	ζ'	R_{ab}	Θ_{ab}	Φ_{ab}	${}^{ij}U^{aa,b}_{nlm,n'l'm'}(\zeta,\zeta')$	${}^{ij}U^{aa,b}_{n'l'm',nlm'}(\zeta',\zeta)$
-1	1	1	0	0	3.5	2	1	0	4.5	1.3	45	65	0.1849280117	0.1849280117
-1	1	2	1	0	4.5	1	0	0	3.5	1.3	45	65	0.1849280117	0.1849280117
1	-1	1	1	0	3.5	2	1	0	4.5	1.3	45	65	0.3484249725	0.3484249725
1	-1	2	1	0	4.5	1	1	0	3.5	1.3	45	65	0.3484249725	0.3484249725
1	1	2	1	0	4.5	3	2	0	3.5	1.3	45	65	-0.1309288040	-0.1309288040
1	1	3	2	0	3.5	2	1	0	4.5	1.3	45	65	-0.1309288040	-0.1309288040
1	0	2	1	0	2.5	3	2	0	3.5	1.3	45	65	0.0267006744	0.0267006744
1	0	3	2	0	3.5	2	1	0	2.5	1.3	45	65	0.0267006744	0.0267006744
1	-1	2	1	0	3.5	4	3	0	2.5	1.5	55	45	0.0567845777	0.0567845777
0	0	2	1	0	4.5	3	2	0	3.5	2.1	55	45	-0.0388477901	-0.0388477901
0	0	4	3	1	2.5	4	3	2	1.5	1.2	75	25	0.1307566574	0.1307566574
-1	0	2	1	0	4.5	3	2	1	6.5	2.3	85	35	0.0039187941	0.0039187941
-1	0	4	3	-1	6.5	3	1	0	2.5	2.5	75	55	-0.0039700675	-0.0039700675
-1	0	4	3	2	7.5	2	1	0	4.5	3.2	65	75	-0.0014797090	-0.0014797090
-1	0	4	3	2	4.5	3	1	0	3.5	1.5	65	75	-0.0256393939	-0.0256393939
1	-1	5	4	-2	2.6	4	3	0	3.6	1.8	45	85	-0.0124337211	-0.0124337211
0	0	6	5	-2	5.5	2	1	0	7.5	3.8	35	55	0.0000240523	0.0000240523
0	-1	3	2	-1	6.5	5	4	-1	5.5	1.3	75	35	-0.0240223472	-0.0240223472
0	1	2	1	-1	1.2	1	0	0	2.2	3.4	48	68	0.0050833860	0.0050833860
1	0	1	0	0	5.2	1	0	0	2.2	1.2	42	62	0.3024512126	0.3024512126

Çizelge 3: STO'ler üzerinden iki merkezli lineer ve lineer olmayan örtme integrallerinin hermityenliği.

n	l	m	n'	l'	m'	p	t	θ	φ	$S_{nlm,n'l'm'}\left(\zeta,\zeta';\vec{R}_{ab}\right)$	$S_{n'l'm',nlm}\left(\zeta',\zeta;\vec{R}_{ba}\right)$
1	0	0	1	0	0	3.7	0.189	0	0	0.231371105832753	0.231371105832753
1	0	0	1	0	0	7	0.571	0	0	0.0591259386089337	0.0591259386089337
1	0	0	1	0	0	11.4	0.736	0	4	0.0238363496998914	0.0238363496998914
2	1	0	2	1	0	25	0.5	60	120	-2.01912763169782	-2.01912763169782
2	1	-1	2	1	1	25	-0.2	0	0	$8.38344285006808\times10^{-8}$	$8.38344285006808\times10^{-8}$
5	4	2	5	4	0	150	0.7	45	210	-2.27511176683283	-2.27511176683283
7	4	1	5	3	1	200	0.7	45	210	-2.00183868910395	-2.00183868910395
14	11	7	13	10	-6	12	-0.6	15	10	4.480321900106317	4.480321900106317
19	9	8	14	13	7	15	0.8	18	300	2.18261954539413	2.18261954539413
20	13	5	20	9	5	40	-0.5	120	225	1.70386203431244	1.70386203431244
46	2	1	14	1	-1	10	0.5	15	24	3.16442030563724	3.16442030563724
50	4	-4	50	4	4	22	0.7	45	210	1.41805173022101	1.41805173022101
1	0	0	2	1	0	8.4	0.666	0	0	-0.11741378968662	-0.11741378968662
2	1	0	2	1	0	3.625	-0.586	0	0	-0.017657674187482	-0.017657674187482
3	2	1	3	2	1	5.95	0.529	0	0	-0.095957753440883	-0.095957753440883
4	0	0	4	1	0	0.63	0.111	0	0	-0.12303508689423	-0.12303508689423
5	0	0	5	0	0	2	0	0	0	0.99963718941038	0.99963718941038
7	4	4	7	4	4	1	0.5	0	0	0.11011047776497	0.11011047776497
10	0	0	10	9	0	5.25	0.428	0	0	0.000018299253777829	0.000018299253777829
18	17	17	18	17	17	12	0	0	0	0.15697381291729	0.15697381291729

Çizelge 4: Denklem (4.2.12b) ile verilen STO'ler üzerinden iki merkezli çekirdeğe çekim spin-spin integralleri. N=15

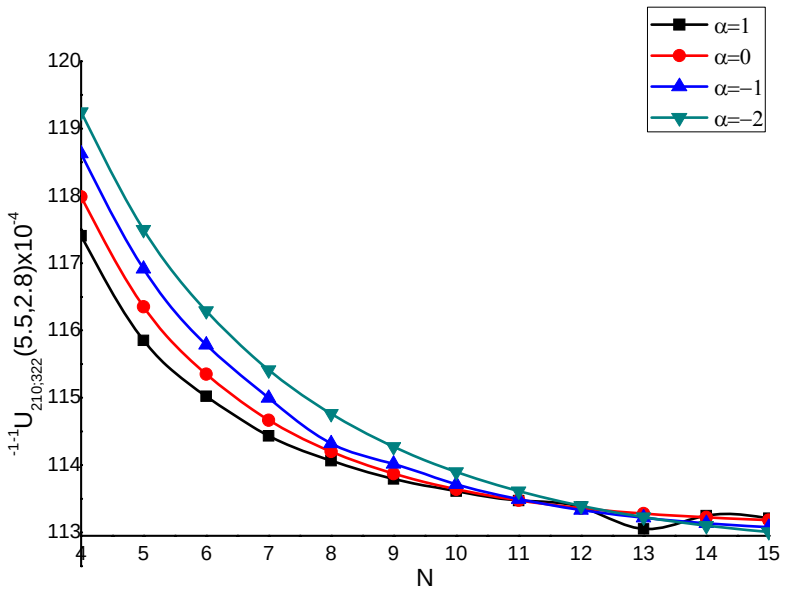
i	j	n	l	m	ζ	n'	l'	m'	ζ'	R_{ab}	Θ_{ab}	Φ_{ab}	${}^{ij}U^{ab,b}_{nlm,n'l'm'}(\zeta,\zeta')$ ve ${}^{ij}U^{ba,b}_{n'l'm',nlm}(\zeta',\zeta)$			
													$\alpha=1$	$\alpha=0$	$\alpha=-1$	$\alpha=-2$
1	1	1	0	0	1.4	3	2	0	0.5	0.3	50	150	-0.0122463532	-0.0122253777	-0.0122514249	-0.0123298253
1	0	3	0	0	1.7	3	2	1	0.7	0.2	30	30	0.0455783533	0.0455859204	0.0455954470	0.0456062032
1	-1	3	1	0	1.3	4	2	-2	0.6	0.3	50	150	0.0010103405	0.0010106062	0.0010109447	0.0010113312
0	1	2	1	0	0.9	2	1	1	0.4	0.4	45	45	0.0309743852	0.0309642815	0.0309855951	0.0310408437
0	0	2	1	0	1.4	3	2	0	0.7	0.2	40	110	0.0192402358	0.0192495231	0.0192648857	0.0192954211
0	-1	2	1	-1	1.6	3	2	0	0.4	0.3	40	70	0.0041447809	0.0041446346	0.0041482208	0.0041559786
-1	1	2	1	-1	1.3	3	2	2	0.5	0.5	40	70	-0.0031088991	-0.0031081882	-0.0031096499	-0.0031137975
-1	0	1	0	0	1.4	3	2	0	0.5	0.3	50	150	-0.0005118619	-0.0005194162	-0.0005248100	-0.0005266082
-1	-1	2	1	0	1.2	3	2	2	0.8	0.2	140	70	0.0113209164	0.0113185863	0.0113080833	0.0113009389
1	1	1	0	0	1.4	3	2	0	0.5	0.3	50	150	-0.0122463532	-0.0122253777	-0.0122514249	-0.0123298253
1	0	3	0	0	1.7	3	2	1	0.7	0.2	30	30	0.0455783533	0.0455859204	0.0455954470	0.0456062032

Çizelge 5: Denklem (4.2.12c) ile verilen STO'ler üzerinden iki merkezli çekirdeğe çekim spin-spin integralleri. N=15

i	j	n	l	m	ζ	n'	l'	m'	ζ'	R_{ca}	θ_{ca}	φ_{ca}	${}^{ij}U^{ac,a}_{nlm,n'l'm'}(\zeta,\zeta')$			
													$\alpha=1$	$\alpha=0$	$\alpha=-1$	$\alpha=-2$
1	0	2	1	1	0.6	2	1	0	0.4	0.2	100	135	0.0224711589	0.02247825091	0.0224848772	0.0224908588
0	0	2	1	-1	1.2	2	1	-1	0.8	0.2	60	36	-0.1171759470	-0.1173503161	-0.1175406413	-0.1177247692
-1	0	3	2	1	3.4	3	1	1	3.5	0.8	100	120	-0.1659053609	-0.1659959031	-0.1652134846	-0.1613047051
0	-1	3	1	0	1.4	2	1	1	1.1	0.5	126	200	0.1260307594	0.1260175144	0.12600280703	0.1260955728

Çizelge 6: $R_{ab}=1.2,\Theta_{ab}=45^{\circ},\Phi_{ab}=60^{\circ}$ ve N toplam limitinin bir fonksiyonu olarak ${}^{-1-1}U_{210,322}(5.5,2.8)$ iki merkezli çekirdeğe çekim spin-spin integrali için (4.2.12b) denkleminin seri açılımının yakınsaması.

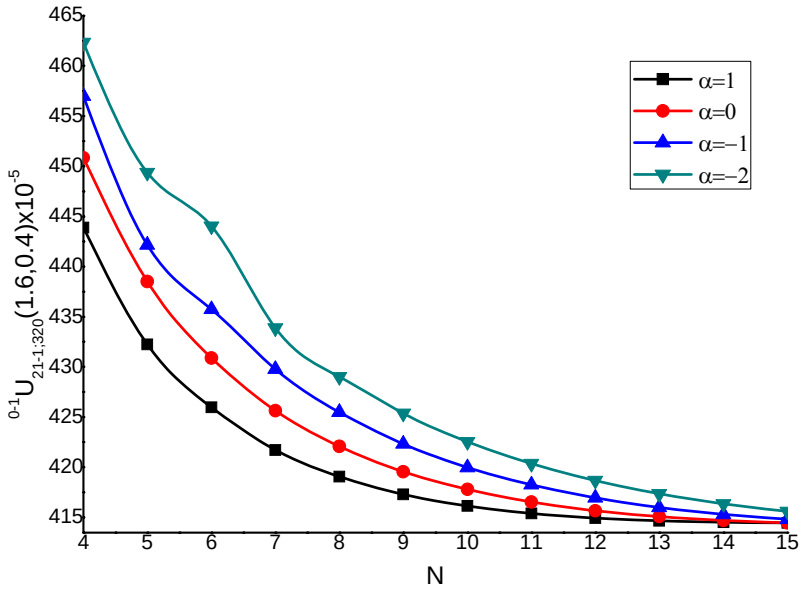
N	${}^{-1-1}U_{210,322}(5.5,2.8)$			
	$\alpha=1$	$\alpha=0$	$\alpha=-1$	$\alpha=-2$
4	0.0117407433	0.0117987147	0.0118626764	0.0119244595
5	0.0115851069	0.0116351261	0.0116916107	0.0117497530
6	0.0115023995	0.0115351329	0.0115789077	0.0116290101
7	0.0114433814	0.0114666025	0.0114997155	0.0115414621
8	0.0114066256	0.0114202332	0.0114319835	0.0114765055
9	0.0113794970	0.0113873220	0.0114019394	0.0114274045
10	0.0113612996	0.0113642792	0.0113717389	0.0113899635
11	0.0113475686	0.0113477998	0.0113495475	0.0113612754
12	0.0113379316	0.0113362245	0.0113333385	0.0113393295
13	0.0113052484	0.0113280499	0.0113217541	0.0113226458
14	0.0113251386	0.0113224237	0.0113135951	0.0113101298
15	0.0113209164	0.0113185863	0.0113080833	0.0113009389



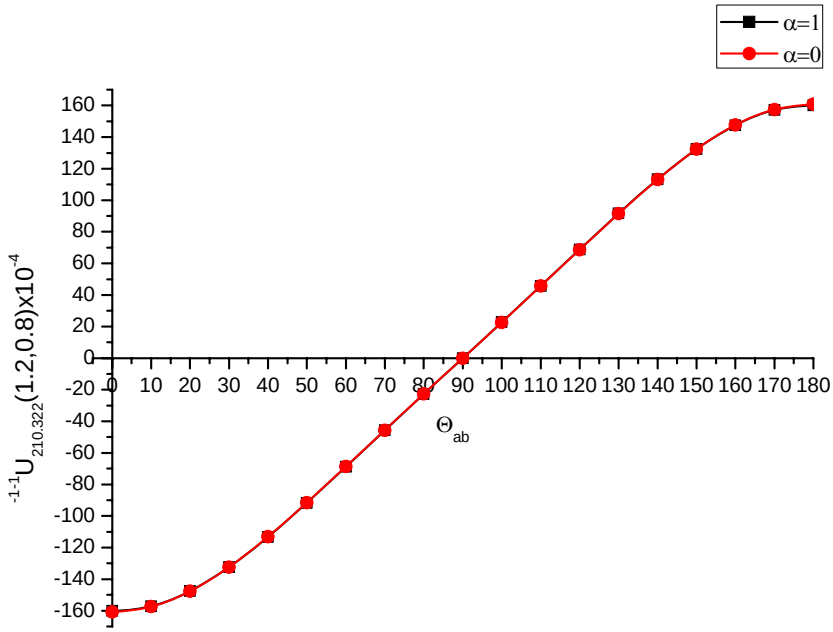
Şekil 3: $R_{ab}=1.2,\Theta_{ab}=45^{\circ},\Phi_{ab}=60^{\circ}$ ve N toplam limitinin bir fonksiyonu olarak ${}^{-1-1}U_{210,322}(5.5,2.8)$ iki merkezli çekirdeğe çekim spin-spin integrali için (4.2.12b) denkleminin seri açılımının yakınsaması.

Çizelge 7: $R_{ab}=0.3,\Theta_{ab}=40^{\circ},\Phi_{ab}=70^{\circ}$ ve N toplam limitinin bir fonksiyonu olarak ${}^{0-1}U_{21-1,320}(1.6,0.4)$ iki merkezli çekirdeğe çekim spin-spin integrali için (4.2.12b) denkleminin seri açılımının yakınsaması.

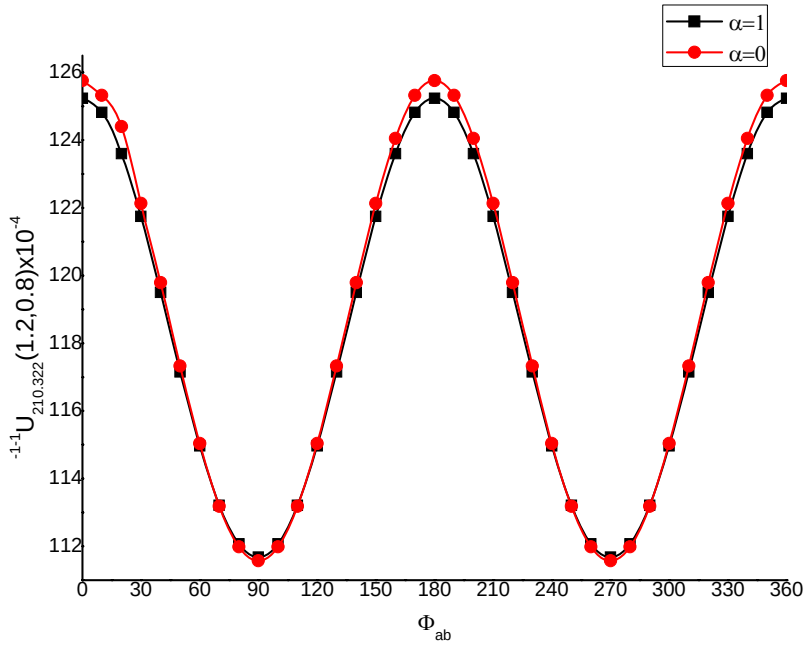
N	${}^{0-1}U_{21-1,320}(1.6,0.4)$			
	$\alpha=1$	$\alpha=0$	$\alpha=-1$	$\alpha=-2$
4	0.0044386066	0.0045083105	0.0045699721	0.0046232246
5	0.0043224333	0.0043849874	0.0044216629	0.0044935518
6	0.0042598793	0.0043087489	0.0043575312	0.0044403857
7	0.0042171184	0.0042564821	0.0042978216	0.0043387591
8	0.0041908760	0.0042208445	0.0042548968	0.0042903411
9	0.0041728948	0.0041956206	0.0042233162	0.0042536066
10	0.0041615319	0.0041779426	0.0041999341	0.0042254276
11	0.0041540103	0.0041654474	0.0041825178	0.0042036484
12	0.0041494355	0.0041567884	0.0041695909	0.0041867745
13	0.0041467045	0.0041508796	0.0041600584	0.0041737121
14	0.0041453128	0.0041470148	0.0041531354	0.0041636528
15	0.0041447809	0.0041446346	0.0041482208	0.0041559786



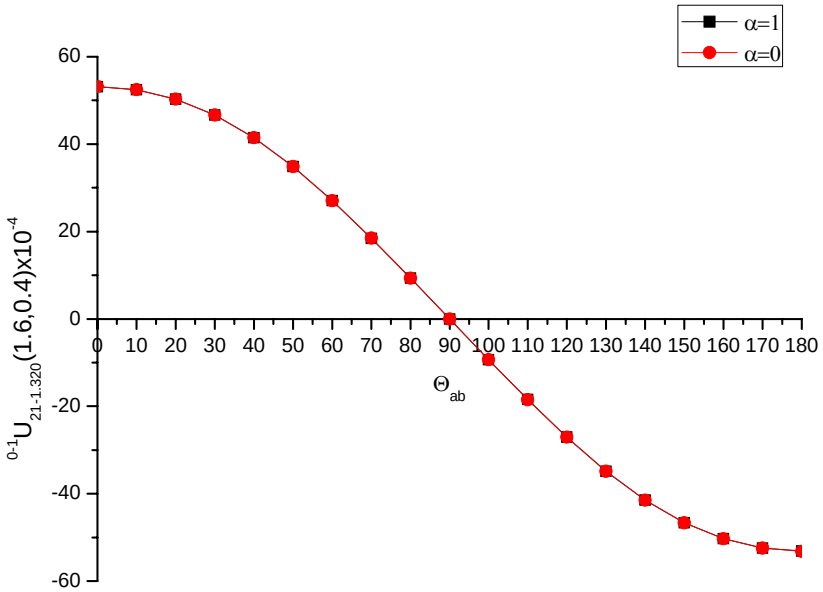
Şekil 4: $R_{ab}=0.3,\Theta_{ab}=40^{\circ},\Phi_{ab}=70^{\circ}$ ve N toplam limitinin bir fonksiyonu olarak ${}^{0-1}U_{21-1,320}(1.6,0.4)$ iki merkezli çekirdeğe çekim spin-spin integrali için (4.2.12b) denkleminin seri açılımının yakınsaması.



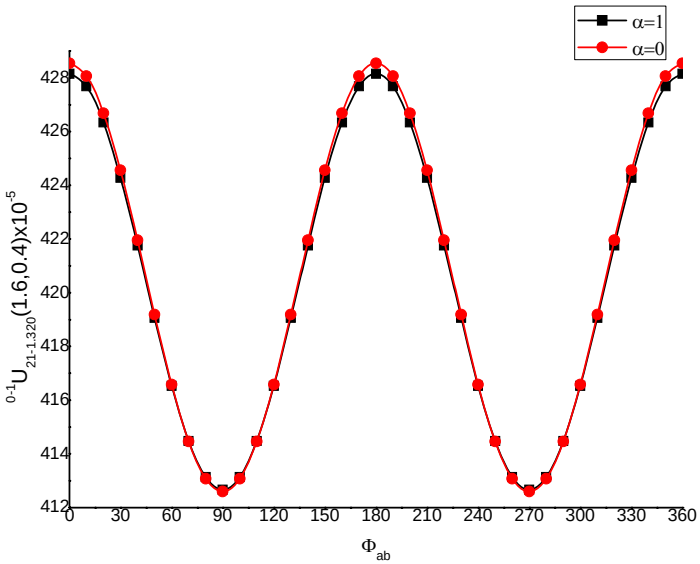
Şekil 5a: İki merkezli çekirdeğe çekim spin-spin integrallerinin (4.2.12b) ${}^{-1-1}U_{210,322}(1.2,0.8)$ $R_{ab}=0.2$ iken $0\le\Theta_{ab}\le 180$ 'ye göre incelenmesi.



Şekil 5b: İki merkezli çekirdeğe çekim spin-spin integrallerinin (4.2.12b) ${}^{-1-1}U_{210,322}(1.2,0.8)$ $R_{ab}=0.2$ iken $0\le\Phi_{ab}\le 360$ 'ye göre incelenmesi.



Şekil 6a. : İki merkezli çekirdeğe çekim spin-spin integrallerinin (4.2.12b) ${}^{0-1}U_{21-1,320}(1.6,0.4)$ $R_{ab}=0.3$ iken $0\le\Theta_{ab}\le 180$ 'ye göre incelenmesi.



Şekil 6b: İki merkezli çekirdeğe çekim spin-spin integrallerinin (4.2.12b) ${}^{0-1}U_{21-1,320}(1.6,0.4)$ $R_{ab}=0.3$ iken $0\le\Phi_{ab}\le 360$ 'ye göre incelenmesi.

KAYNAKLAR

Agmon S., 1982, Lectures on Exponential Decay of Solutions of Second-Order Elliptic Equations: Bound on Eigenfunctions of N-Body Schrödinger Operators, Princeton: Princeton University Pres.

Andıç Z., 2010, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

Atkins, 2005, Fizikokimya, 2. Baskı, çeviri editörleri Prof. Dr. Salih Yıldız, Hamza Yılmaz, Esma Kılıç, Bilim Yayıncılık, Ankara.

Barnett M. P. and Coulson C. A., 1951, Phil. Trans. R. Soc., 243, 221-249.

Barnett M. P., 2000, Int. J. Quantum Chem., 76, 464-472.

Bessis N and Bessis G., 1981, J. Chem. Phys., 74 (6), 3628-3630.

Bethe H. A. and Salpeter E. E., 2008, Quantum Mechanics of One-and Two Electron Atoms, Mineola, New York, Dover Publications, Inc.

Bouferguene A., Fares M., Hoggan P. E., 1996, Int.J. Quantum Chem., 57, 801-810.

Bouferguene A., 2005, J. Phys., A., 38, 2899-2916.

Boorstein S. A. and Goutermann M., 1963, J. Chem. Phys., 41, 2776-2781.

Boys S. F., 1955, Proc. Roy. Soc. Lond. A, 200, 542-544.

Breit G., 1929, Phys. Rev., 34, 553-573; 1930, 36, 383-397; 1932, 39, 616-624.

Chiu Y. N., 1963, J. Chem. Phys., 39, 2739-2749.

Clementi E. and Raimondi D. L., 1963, J. Chem. Phys., 38, 2686-2690.

Condon E.U., Shortley G.H., 1970, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Pres, Cambridge.

Coolidge A. S., 1932, Phys. Rev., 42, 189-209.

Çınar Z., 1994, Kuantum Kimyası, Çağlayan Kitabevi, Çağlayan Basımevi, İstanbul.

Ertürk M., 2011, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

Fitler E. and Steinborn E. D., 1980, J. Math. Phys. , 21, 2725.

Fock V., Physik Z., 1930, 61,126-148.

Fontana P. and Meath W., 1968, Journal of Mathematical Physic, 9, 9, 1357.

Gaunt J. A., 1929, Philos. Trans. Roy. Soc. (London) Ser. A., 228:151-196.

Geller M., 1963, J. Chem. Phys., 39, 853-855.

Geller M., and Griffith R. W., 1964, J. Chem. Phys., 40, 2309-2326.

Griffiths, D. J., 2005, Elektromanyetik Teori, Çeviren Basri Ünal, Gazi Kitabevi, Ankara.

Guillemin Jr. V. ve Zener C., 1930, Zeits. F. Physik., 61:199-205.

Guseinov I.I., 1970, J. Phys. B., 3:1399-1412.

Guseinov I. I. and Imamov E. M., 1978, J. Phys. B: Atom Molec. Phys., Printed in Great Britain, 11, L475-L478.

Guseinov I. I., 1978, J. Chem. Phys., 69, 4990-4995.

Guseinov I. I., 1980, Phys. Rev. A. Gen. Phys., 22, 369-371.

Guseinov I. I., 1985, Phys. Rev. A. Gen. Phys., 31, 2851-2853.

Guseinov I. I., 1995, J. Mol. Struct. (Theochem), 336, 17-20.

Guseinov I. I., 2002, Int. J. Quantum Chem., 90, 114-118.

Guseinov I. I., 2003, J. Mol. Model, 9, 190.

Guseinov I. I., 2004, J. Phys. A: Math. Gen., 37, 957-964.

Guseinov I. I. ve Mamedov B. A., 2005, J. Mol. Struct. (Theochem), 715, 177-181.

Guseinov I. I., 2005a, J. Mol. Struct. Theochem, 757, 165-169.

Guseinov I. I., 2005b, Chem. Phys., 309, 209-213.

Guseinov I. I., 2007, J. Math. Chem., 42, 415-422.

Guseinov I. I., Mamedov B. A., 2007, Naturforsch Z., 62a, 467.

Guseinov I. I., 2008, J. Theor. Comput Chem., 7, 257-262.

Guseinov I. I., Görgün N., Zaim N., 2010, Chin. Phys. B,19, 043101-1-043101-5.

Guseinov I. I., Görgün N. S., 2011, J. Mol. Model, 17, 1517-1524.

Gradshteyn I. S., Ryzhik I.M., 1980, Tables of integrals, sums, series and products, 4th edn. Academic, New York.

Haris F. E. and Michels H. H., 1966, J. Chem. Phys., 45, 116-124.

Hartree D. R., 1928, Proc. Cambridge Philos., Soc., 24, 89-110.

Hartree D. R., 1957, The Calculation of Atomic Structures, Wiley, New York, 181.

Hylleraas E. A., 1928, Z. Phys., 48, 469-494.

Hylleraas E. A., 1929, Z. Phys., 54, 347-366.

Kato T., 1957, Commun. Pure Appl. Math., 10, 151-177.

Kern C. W. and Karplus M., 1965, J. Chem. Phys., 43, 415.

Köksal F. ve Gümüş H., 1999, Atom ve Molekül Fiziği, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun.

Löwdin P. O., 1947, Mat. Fys. Astron. A., 35,9.

Löwdin P. O. and Shull H., 1956, Phys. Rev., 101, 1730.

Magnasco V. and Rapollo A., 2000, Int. J. Quantum Chem., 79, 91-100.

Mamedov B. A. ve Koç H., 2008, J. Math. Chem., 44, 365-372.

Matcha R. L., Kern C. W. and Schrader D. M., 1969, J. Chem. Phys., 51, 2152.

Matcha R. L., Molli G. and Milleur M. B., 1972, J. Chem. Phys., 56, 5982-5990.

Milleur M. B. and Matcha R. L., 1972, J. Chem. Phys., 57, 3029-3035.

Matsuoka O., 1971, Int. Quant. Chem. 1, 1-11.

Mekelleche S. M. and Baba-Ahmet A., 2000, Theor Chem. Acc., 103, 463-468.

Özkar S., 2005, Anorganik Kimya, 5. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.

Rico J. F., Lopez R. and Ramirez G., 1988, 9, 790-797.

Rico J. F., Lopez R., Aguado A., Ema I. and Ramirez G., 1998, J. Comput Chem., 19, 1284-1293.

Rico J. F., Ema I., Lopez R. and Ramirez G., 2000, Three-Center One- Electron Integrals Involving Cartesian GTO, STO and BTO, Int. J. Quantum Chem., 78, 83-93.

Rico J. F., Fernandez J. J., Ema I., Lopez R., Ramirez G., 2001a, Int. J. Quantum Chem., 81, 16-28.

Rico J. F., Lopez R., Aguado A., Ema I., Ramirez G., 2001b, Int. Quant. Chem., 81, 148-153.

Rico J. F., Lopez R., Ema I., Ramirez G., 2005, J. Comput Chem., 26, 846-855.

Roothaan C. C., 1951, Rev. Mod. Phys., 23: 69-89.

Roothaan C. C., 1960, Rev. Mod. Phys., 32 (2): 179-185.

Shavitt I. and Karplus M., 1965, J. Chem. Phys., 43, 398-415.

Shull H. and Löwdin P. O., 1955, J. Chem. Phys., 23, 1362-1363.

Slater J. C., 1929, Phys. Rev., 34 (10): 1293-1322.

Slater J. C., 1930a, Atomic Shielding Constans, Phys. Rev., 36, 57-64.

Slater J. C., 1930b, Phys. Rev., 35, 509-529.

Steinborn E. D. and Fitler E., 1975, Theor. Chem. Acta., 38, 247.

Trivedi H. P. and Steinborn E. D., 1983, Phys. Rev. A., 27, 670-679.

Tanak H., 2005, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

EK.1. $C^{\upsilon|\sigma|}(lm,l'm')$ Gaunt Katsayısı ve $A^{M}_{mm'}$ Katsayısı

İki küresel harmonik fonksiyonun çarpımı için Gaunt açılımından [Gaunt, 1929] faydalanılır [Ertürk, 2011]. Gaunt açılımı kompleks küresel harmonikler ve reel küresel harmonikler için ayrı ayrı yazılabilir.
Kompleks küresel harmonikler için açılım aşağıdaki gibi gösterilir:

$$Y^{*}_{lm}(\theta,\varphi)Y_{l'm'}(\theta,\varphi)=\sum_{L=0}^{\infty}\sum_{M=-L}^{L}g^{LM}(lm,l'm')Y^{*}_{LM}(\theta,\varphi) \tag{Ek.1.1}$$

Burada $g^{LM}(lm,l'm')$ ile gösterilen açılım katsayısı

$$g^{LM}(lm,l'm')=\oint Y^{*}_{lm}(\theta,\varphi)Y_{l'm'}(\theta,\varphi)y_{LM}(\theta,\varphi)d\Omega \tag{Ek.1.2}$$

integrali ile belirlenir. $d\Omega=\sin\theta\,\mathrm{d}\varphi\,d\theta$ olduğundan

$$\int_{0}^{2\pi}e^{i(-m+m'+M)}d\varphi=2\pi\delta_{M,m-m'} \tag{Ek.1.3}$$

integrali yardımı ile $g^{LM}(lm,l'm')$ katsayısı

$$g^{LM}(lm,l'm')=\sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}}C^{L}(lm,l'm')\delta_{M,m-m'} \tag{Ek.1.4}$$

denklemindeki gibi $C^{L}(lm,l'm')$ ile gösterilen Gaunt katsayıları cinsinden elde edilir. Gaunt katsayılarının ifadesi ise aşağıdaki gibidir.

$$C^{L}(lm,l'm')=\sqrt{\frac{2}{2L+1}}\int_{-1}^{1}P_{l|m|}(x)P_{l'|m'|}(x)P_{L|m-m'|}(x)dx\,. \tag{Ek.1.5}$$

$C^L(lm,l'm')$ katsayılarının faktöriyellerle analitik ifadeleri

$$C^L(lm,l'm') = \delta_{M,m-m'} \frac{(-1)^{g-(l'-m')+\frac{1}{2}\{|m|+|m'|+|m-m'|\}}(2g-2L)!g!}{(g-l)!(g-l')!(g-L)!(2g+1)!} \times \left\{ \frac{(2l+1)(2l'+1)(l-m)!(l'+m')!\left[L-(m-m')\right]!\left[L+(m-m')\right]!}{(l+m')!(l'-m')!} \right\}^{1/2} \times \sum_t \frac{(-1)^t (l+m+t)!\left[(l'-m')+L-(m-m')-t\right]!}{(l-m-t)!\left[(l'+m')-L+(m-m')+t\right]!\left[L-(m-m')-t\right]!t!} \quad \text{(Ek.1.6)}$$

şeklindedir. Burada $g=(l+l'+L)/2$ olarak tanımlanmıştır ve t ile gösterilen toplamın indisi için $maks(0,L-m-l') \le t \le \min(l-|m|, L-M, L-m+l')$ şeklinde alt ve üst sınırlar tanımlanır. Literatürde [Condon ve Shortley, 1970] kompleks küresel harmonikler için Gaunt katsayıları Condon-Shortley fazında, yani $Y_{lm}^* = (-1)^m Y_{l-m}$, tanımlanmıştır. Bu tez çalışmasında ise Guseinov [1970] tarafından önerilen faz, $Y_{lm}^* = Y_{l-m}$, kullanılmıştır. m, m' ve $m-m'$ değerlerinin pozitif tek sayıları durumlarına göre $(-1)^m$ faz farkından dolayı literatürle karşılaştırmada işaret farkı ortaya çıkacaktır. (Ek.1.6) ifadesi faktöriyeller içermektedir. Fakat uygulamada faktöriyellerle çalışmak hesaplama açısından avantajlı olmamaktadır. Binomial katsayılarla çalışmak daha kullanışlı olduğu için Gaunt katsayısı, Gusinov [1995] tarafından aşağıdaki şekilde binomial katsayıları ile verilmiştir:

$$C^L(lm,l'm') = \delta_{M,m-m'} \frac{(-1)^{g-(l'-m')+\frac{1}{2}\{|m|+|m'|+|m-m'|\}} F_{g-l}(2g-l-l')F_L(g)}{(2g+1)F_{2L}(2g)} \times \left\{ \frac{(2l+1)(2l'+1)F_{l+m}(l+l'+M)\,F_{l+l'+M}(2L+l+l'+M)}{F_{l-m}(l+l'-M)F_{l+l'-M}(l+l'+2L+M)F_{L-M}(2L)F_{L+M}(2L+2M)} \right\}^{1/2} \times \sum_t \frac{(-1)^t F_t(l+m+t)\,F_{l-m-t}(l+l'-L)F_{l+l'-L}(l+l'+M)F_{L-M-t}(l'-m'+L-M-t)}{F_{l+m}(l+l'+M)}. \quad \text{(Ek.1.7)}$$

Burada g katsayısı ve t'nin toplamdaki sınırları (Ek.1.6) eşitliğindeki gibidir. Binomial katsayısı ise

$$F_k(n)=\begin{cases}\dfrac{n!}{k!(n-k)!} & 0\le k\le n \text{ için}\\ 0 & k<0 \text{ ve } k>n \text{ için}\end{cases} \qquad \text{(Ek.1.8)}$$

ile ifade edilir. Guseinov ve Mamedov [2005] tarafından yapılan düzenleme ile yalnızca sıfırdan farklı Gaunt katsayılarının hesaplanması için kuantum sayılarının üzerine kısıtlamalar getirilmiştir:

$$l=0,1,2,3,\ldots,\quad 0\le m\le l,\quad 0\le l'\le l,\quad -l'\le m'\le l' \ . \qquad \text{(Ek.1.9)}$$

Bu kuantum sayılarındaki kısıtlamalara ek olarak açısal momentumun vektör toplam kuralından aşağıdaki şartlar dikkate alınmalıdır:

$$|l-l'|\le L\le l+l' \qquad l+l'+L=\text{tam ve çift sayı olmalidir},\quad |m-m'|\le L. \qquad \text{(Ek.1.10)}$$

Hesaplamalarda Gaunt katsayısının simetri özelliklerini dikkate almak hesaplama zamanı ve bilgisayar hafıza kapasitesi için oldukça önemlidir. Bu simetri özellikleri aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$C^L(lm,l'm')=C^L(l'm',lm) \qquad \text{(Ek.1.11)}$$

$$C^L(lm,l'm')=C^L(l-m,l'-m'). \qquad \text{(Ek.1.12)}$$

Yukarıdaki kısıtlamalar ve simetri özellikleri dikkate alındığında programlama aşamasında hesaplama için aşağıdaki gibi bağıntılar çıkarılmıştır:

$$C^L(lm,l'm') = \begin{cases} l \geq l', \quad m \geq 0, \quad m' \geq 0 \quad \text{ise} \quad C^L(lm,l'm') \\ l \geq l', \quad m \geq 0, \quad m' < 0 \quad \text{ise} \quad \sqrt{\dfrac{2l+1}{2L+1}} C^l(Lm-m',l'-m') \\ l \geq l', \quad m < 0, \quad m' \geq 0 \quad \text{ise} \quad C^L(l'm',lm) \\ l \geq l', \quad m < 0, \quad m' < 0 \quad \text{ise} \quad C^L(l-m,l'-m') \\ l < l', \quad m \geq 0, \quad m' \geq 0 \quad \text{ise} \quad C^L(l'm',lm) \\ l < l', \quad m \geq 0, \quad m' < 0 \quad \text{ise} \quad \sqrt{\dfrac{2l+1}{2L+1}} C^l(Lm-m',l'-m') \\ l < l', \quad m < 0, \quad m' \geq 0 \quad \text{ise} \quad C^L(l'm',lm) \\ l < l', \quad m < 0, \quad m' < 0 \quad \text{ise} \quad C^L(l-m,l'-m'). \end{cases}$$

(Ek.1.13)

Bu formüller Gaunt katsayısının simetri ve kısıtlamalar içeren sıfırdan farklı değerleri için elde edilmiştir. Dolayısıyla Gaunt katsayılarının tüm indislerine göre ve aynı değerlerinin tekrar ederek hesaplanmasına gerek kalmadan, indislerin yer değiştirmesiyle hesaplama açısından kullanışlı formüllerdir. Hafızada sadece sıfırdan farklı ve bir defa hesaplanmış değer (tekrar hesaplanmadan) kaydedilmektedir.

Reel küresel harmonikler için açılım ise aşağıdaki gibi gösterilir $S^*_{lm}(\theta,\varphi) = S_{lm}(\theta,\varphi)$:

$$S^*_{lm}(\theta,\varphi) S_{l'm'}(\theta,\varphi) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^{L} d^{LM}(lm,l'm') S^*_{LM}(\theta,\varphi).$$

(Ek.1.14)

Burada

$$d^{LM}(lm,l'm') = \oint S^*_{lm}(\theta,\varphi) S_{l'm'}(\theta,\varphi) S_{LM}(\theta,\varphi) d\Omega \qquad \text{(Ek.1.15)}$$

integrali ile belirlenir. $d^{LM}(lm,l'm')$ katsayısı aşağıdaki şekilde bulunabilir:

$$d^{LM}(lm,l'm') = \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} C^{L|M|}(lm,l'm') \frac{\sqrt{2}}{\pi} \int_0^{2\pi} \begin{Bmatrix} \cos|m|\varphi \\ \sin|m|\varphi \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \cos|m'|\varphi \\ \sin|m'|\varphi \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \cos|M|\varphi \\ \sin|M|\varphi \end{Bmatrix} d\varphi$$

(Ek.1.16)

Burada $C^{L|M|}(lm,l'm')$ ile gösterilen genelleştirilmiş Gaunt katsayılarının ifadesi ise aşağıdaki gibidir:

$$C^{L|M|}(lm,l'm') = \sqrt{\frac{2}{2L+1}} \int_{-1}^{1} P_{l|m|}(x) P_{l'|m'|}(x) P_{L|M|}(x) dx \,. \qquad \text{(Ek.1.17)}$$

Aşağıdaki bağıntılar yardımıyla hem kompleks hem de reel küresel harmonikler için ifade birleşik olarak yazılmıştır:

$p,q \neq 0$ ise

$$\frac{1}{\pi} \int_{0}^{2\pi} \cos p\varphi \cos q\varphi d\varphi = \frac{1}{\pi} \int_{0}^{2\pi} \sin p\varphi \sin q\varphi d\varphi = \delta_{pq} \qquad \text{(Ek.1.18)}$$

p ve q keyfi değerler aldığı durumlarda ise

$$\frac{1}{\pi} \int_{0}^{2\pi} \cos p\varphi \sin q\varphi d\varphi = 0 \,. \qquad \text{(Ek.1.19)}$$

Bu formüller aracılığı ile 3 indisli $A^{M}_{mm'}$ katsayısı önerilmiştir. Bu katsayı aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$A^{M}_{mm'} = \frac{1}{\sqrt{2}} (2 - \left|\eta^{m-m'}_{mm'}\right|)^{1/2} \delta_{M,\varepsilon|m-m'|} + \frac{1}{\sqrt{2}} \eta^{m+m'}_{mm'} \delta_{M,\varepsilon|m+m'|} \,. \qquad \text{(Ek.1.20)}$$

$A^{M}_{mm'}$ katsayısının belirlenmesi için aşağıdaki özellikler dikkate alınmalıdır:

$$\varepsilon \equiv \begin{cases} \pm 1 & m \times m' \text{ çarpimi pozitif ise } +, \text{ negatif ise - isaretlidir.} \\ +1 & m \times m' \text{ çarpimi sıfır ise} \end{cases} \qquad \text{(Ek.1.21a)}$$

$$\eta_{mm'}^{m\pm m'} \equiv \begin{cases} 0 & \text{Eger, m, m' veya m} \pm \text{m' indislerinden biri sıfır ise} \\ \pm 1 & \text{Eger, } m, m' \text{ ve m} \pm \text{m' indisleri sıfırdan farklı ise} \end{cases} \qquad \text{(Ek.1.21b)}$$

ve $\eta_{mm'}^{m\pm m'}$ sembolünün sıfırdan farklı olan işareti m, m' ve $m \pm m'$ indislerinin çarpımının işaretini alır. Örneğin $l=2$, $m=1$, $l'=2$, $m'=-1$ durumunda

$$\varepsilon_{mm'} = \varepsilon_{1-1} = -1, \eta_{mm'}^{m-m'} = \eta_{1-1}^{2} = -1, \eta_{mm'}^{m+m'} = \eta_{1-1}^{0} = 0 \qquad \text{(Ek.1.22)}$$

$$\begin{aligned} A_{mm'}^{M} = A_{1-1}^{M} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2-\left|\eta_{1-1}^{2'}\right|)^{1/2}\delta_{M,-2} + \frac{1}{\sqrt{2}}\eta_{1-1}^{0}\delta_{M,-1\times(0)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\delta_{M,-2} \end{aligned} \qquad \text{(Ek.1.23)}$$

olarak belirlenir. Burada $|M| = |m - m'|$ olmaktadır. $C^{L|M|}(lm, l'm')$ katsayısı ise

$$C^{L|M|}(lm,l'm') = C^{L}(21,2-1) = \begin{cases} 0 & \text{L} = 0 \\ \dfrac{\sqrt{6}}{7} & \text{L} = 2 \\ \dfrac{\sqrt{40}}{21} & \text{L} = 4 \end{cases}. \qquad \text{(Ek.1.24)}$$

L ile ilgili 0, 2 ve 4 değerleri toplamın çift olarak artmasından, yani (Ek.1.10) şartından kaynaklanmaktadır. Tüm şartlar ve $A_{mm'}^{M}$ katsayısının özellikleri dikkate alındığında kompleks ve reel harmonikler için formüller birleştirilerek aşağıdaki gibi tek bir formül önerilmiştir [Guseinov, 1970]:

$$S_{lm}^{*}(\theta,\varphi)S_{l'm'}(\theta,\varphi) = \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'}{}' \sum_{M=-L}^{L}\left(\frac{2L+1}{4\pi}\right)C^{L|M|}(lm,l'm')A_{mm'}^{M}S_{LM}^{*}(\theta,\varphi). \qquad \text{(Ek.1.25)}$$

Burada L üzerinden olan toplamdaki (‘) işareti toplamın çift olarak yapılacağını belirtmektedir. $A_{mm'}^{M}$ katsayısı aşağıdaki gibi hem kompleks hem de reel küresel harmonikler için geçerli olan katsayıdır:

$$A_{mm'}^{M}=\begin{cases}\delta_{M,m-m'} & \text{kompleks küresel fonksiyon}\\ \frac{1}{\sqrt{2}}(2-\left|\eta_{mm'}^{m-m'}\right|)^{1/2}\delta_{M,\varepsilon|m-m'|}+\frac{1}{\sqrt{2}}\eta_{mm'}^{m+m'}\delta_{M,\varepsilon|m+m'|} & \text{reel küresel fonksiyon.}\end{cases}$$

(Ek.1.26)

$C^{L|M|}(lm,l'm')$ ile gösterilen genelleştirilmiş Gaunt katsayılarının ifadesi literatürdeki (Ek.1.6) veya (Ek.1.7) ile verilen Gaunt katsayıları cinsinden yazılabilir:

$$C^{L|M|}(lm,l'm')=\begin{cases}C^{L}(lm,l'm') & |M|=|m-m'| \text{ ise}\\ C^{L}(lm,l'-m') & |M|=|m+m'| \text{ ise}\end{cases} \quad . \qquad \text{(Ek.1.27)}$$

EK.2. STO'ler Üzerinden Örtme İntegralleri

Çok merkezli integrallere dahil olan Slater tipli orbital bazındaki lineer olmayan örtmenin integral ifadesi aşağıdaki gibidir [Andıç, 2010]:

$$S_{\mathrm{nlm},n'l'm'}(p,t;\theta,\varphi)=\int \chi^{*}_{nlm}(\zeta,\vec{r}_a)\chi_{n'l'm'}(\zeta',\vec{r}_b)dV\,. \tag{Ek.2.1}$$

Burada $p=\frac{R}{2}(\zeta+\zeta')$, $t=\frac{\zeta-\zeta'}{\zeta+\zeta'}$, $\vec{R}\equiv\vec{R}_{ab}=\vec{r}_a-\vec{r}_b$, $\chi^{*}_{nlm}(\zeta,\vec{r}_a)$ ve $\chi_{n'l'm'}(\zeta',\vec{r}_b)$ a ve b çekirdeklerine ait normal STO baz fonksiyonlarıdır.

$$\chi_{nlm}(\zeta,\vec{r})=(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}[(2n)!]^{-\frac{1}{2}}r^{n-1}e^{-\zeta r}S_{lm}(\theta,\varphi). \tag{Ek.2.2}$$

(Ek.2.1)'de $\theta=0$ ve $\varphi=0$ alınırsa $S_{nl\lambda,n'l'\lambda}(\zeta,\zeta';R)$ lineer örtme ifadesi elde edilir.

$$S_{nl\lambda,n'l'\lambda}(p,t;0,0)=S_{nl\lambda,n'l'\lambda}(p,t)=\int \chi^{*}_{nl\lambda}(\zeta,\vec{r}_a)\chi_{n'l'\lambda}(\zeta',\vec{r}_b)dV \tag{Ek.2.3}$$

Burada $\lambda=|m|=|m'|$ olmaktadır. (Ek.2.3) denkleminin eliptik koordinat sisteminden ve yardımcı fonksiyonlardan faydalanılarak analitik ifadesi aşağıdaki gibi elde edilmektedir:

$$\begin{aligned}S_{nl\lambda,n'l'\lambda}(p,t)=N_{nn'}(p,t)\sum_{\alpha=-\lambda}^{l}{}^{(2)}\sum_{\beta=\lambda}^{l'}{}^{(2)}g^{q}_{\alpha\beta}(l\lambda,l'\lambda)\sum_{q=0}^{\alpha+\beta}F_q(\alpha+\lambda,\beta-\lambda)\times\\ \times\sum_{m=0}^{n+n'-\alpha-\beta}F_m(n-\alpha,n'-\beta)A_{n+n'-\alpha-\beta-m-q}(p)B_{m+q}(pt)\ .\end{aligned} \tag{Ek.2.4}$$

(Ek.2.4) denklemindeki $A_n(p)$ ve $B_n(pt)$ yardımcı fonksiyonlardır [Guseinov ve Mamedov, 2005].

$$A_n(p) = \int_1^{\infty} \zeta^n e^{-p\zeta} d\zeta = \frac{n! e^{-p}}{p^{n+1}} \sum_{s=0}^{n} \frac{p^s}{s!} \tag{Ek.2.5}$$

$$B_n(pt) = \int_1^{-1} \eta^n e^{-pt\eta} d\eta = \begin{cases} \dfrac{1+(-1)^n}{n+1} & t = 0 \\ (-1)^{n+1} A_n(-pt) - A_n(pt) & t > 0 \end{cases} \tag{Ek.2.6}$$

$$N_{nn'}(p,t) = \frac{(p(1+t))^{n+\frac{1}{2}} (p(1-t))^{n'+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!(2n')!}} \tag{Ek.2.7}$$

$$F_k(n,s) = \sum_{\sigma=0}^{s} (-1)^{\sigma} F_{k-\sigma}(n) F_{\sigma}(s) \tag{Ek.2.8}$$

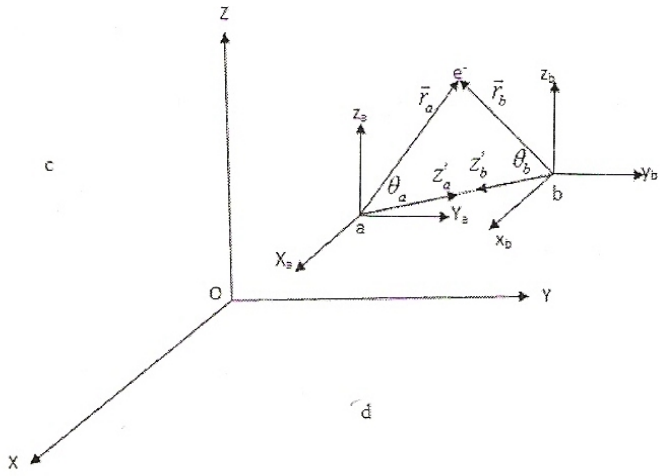
$g^q_{\alpha\beta}(l\lambda, l'\lambda)$ katsayısı ise eliptik koordinatlarda normalleştirilmiş iki Legendre polinomunun çarpımını ifade eden açılım katsayısıdır.

$$g^q_{\alpha\beta}(l\lambda, l'\lambda) = \left(\sum_{i=0}^{\lambda} (-1)^i F_i(\lambda) D^{l\lambda}_{\alpha+2\lambda-2i} \right) D^{l'\lambda}_{\beta} \tag{Ek.2.9}$$

$$D^{l\lambda}_{\beta} = \frac{(-1)^{\frac{l-\beta}{2}}}{2^l} \left(\sqrt{\frac{(2l+1)F_l(l+\lambda)}{2F_{\lambda}(l)}} \right) F_{\frac{l-\beta}{2}}(l) F_{\beta-\lambda}(l+\beta) \tag{Ek.2.10}$$

(Ek.2.1) denklemindeki lineer olmayan örtme ile lineer örtme arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$S_{nlm,n'l'm'}(p,t;\vec{R}) = \sum_{\lambda=0}^{\min(l,l')} T^{*\lambda}_{lm,l'm'}(\theta,\varphi) S_{nl\lambda,n'l'\lambda}(p,t;R). \qquad \text{(Ek.2.11)}$$



Şekil 7. Molekülü oluşturan a , b , c ve d çekirdekleri

Molekülü oluşturan *abcd* çekirdekleri *OXYZ* moleküler koordinat sistemindedirler. $x_a y_a z_a$ ve $x_b y_b z_b$ koordinat sisteminde a ve b çekirdek sistemlerini (sol ve sağ koordinat sistemler) göstermektedir. Bu koordinat sistemlerinin eksenleri moleküler koordinat eksene paralel sistemdir. Böyle sistemlere lineer olmayan koordinat sistemleri denir. Matematiksel açıdan a ve b çekirdek sistemleri birbirlerine paralel olan sağ ve sol sistemlerdir. Fizik açısından ise a ve b çekirdeklerinin z eksenlerinin (z_a ve z_b) birbiri ardına olması gerekir. Lineer olmayan koordinat sistemlerini hesaplamak için eliptik koordinatlar sisteminden faydalanılır. Bu yüzden a

ve b çekirdekleri etrafındaki elektronun hareketi Şekil 7'de eliptik koordinatlar ile gösterilmiştir. Lineer olmayan örtmenin $T^{*\lambda}_{lm,l'm'}(\theta,\varphi)$ katsayısı yardımıyla döndürülmesi gerekir. Kompleks fonksiyonlar için dönme katsayısı aşağıdaki gibidir:

$$T^{*\lambda}_{lm,l'm'}(\theta,\varphi)=\frac{2}{1+\delta_{\lambda 0}}\sum_{L=|l-l'|}^{l+l'}{}^{(2)}C^{ll'L}_{m,-m',m-m'}C^{ll'L}_{\lambda,-\lambda,0}\left(\frac{4\pi}{2L+1}\right)^{1/2}Y_{L,m-m'}(\theta,\varphi), \qquad \text{(Ek.2.12)}$$

Gerçek fonksiyonlar için dönme katsayısının ifadesi

$$\begin{aligned}T^{\lambda}_{lm,l'm'}(\theta,\varphi)=&\frac{2(-1)^{\gamma+\gamma'}}{(1+\delta_{\lambda 0})[(1+\delta_{m0})(1+\delta_{m'0})]^{1/2}}\sum_{i=-1}^{1}{}^{(2)}\sum_{L=|l-l'|}^{l+l'}{}^{(2)}(\varepsilon_{m0})^{\delta_{l,\varepsilon_{mm'}}}\times\\&\times C^{ll'L}_{i\gamma,\gamma',i\gamma+\gamma'}C^{ll'L}_{\lambda,-\lambda,0}\left[\frac{2\pi(1+\delta_{M_i0})}{2L+1}\right]^{1/2}S_{LM_i}(\theta,\varphi).\end{aligned} \qquad \text{(Ek.2.13)}$$

Burada $\gamma=|m|$, $\gamma'=|m'|$, $M_i=\varepsilon_{mm'}|i\gamma+\gamma'|$ ve $\varepsilon_{mm'}=\pm 1$ biçimindedir. Eğer $m\times m'\geq 0$ ise $\varepsilon_{mm'}=-1$ olmaktadır. m ve m' değerleri sıfıra eşit ise pozitif sayı kabul edilecektir. $\sum^{(2)}$ toplamın ikişer ikişer arttığını göstermektedir. (Ek.2.12) ve (Ek.2.13) denklemlerindeki $C^{ll'L}$ katsayıları Clebsch-Gordan katsayılarıdır [Guseinov ve Mamedov, 2005].

$T^{\lambda}_{lm,l'm'}(\theta,\varphi)$ katsayısının özellikleri aşağıdaki gibidir.

$$T^{\lambda}_{lm,l'm'}(\theta,\varphi)=\delta_{mm'}\delta_{\lambda|m'|}\begin{cases}1 & \theta=0,\ \varphi=0 \quad için\\ & \\ (-1)^{l+l'} & \theta=\pi,\ \varphi=0 \quad için\end{cases}, \qquad \text{(Ek.2.14)}$$

$$\sum_{m=-l}^{l} T^{\lambda}_{lm,l'm'}(\theta,\varphi) = \frac{2}{1+\delta_{\lambda 0}}, \qquad \text{(Ek.2.15)}$$

$$\sum_{\lambda=0}^{l} T^{\lambda}_{lm,l'm'}(\theta,\varphi) = \delta_{mm'}\ , \qquad \text{(Ek.2.16)}$$

$$\sum_{m=-l}^{l}\sum_{m'=-l'}^{l'} T^{*\lambda}_{lm,l'm'}(\theta,\varphi) T^{\lambda'}_{lm,l'm'}(\theta,\varphi) = \frac{2}{1+\delta_{\lambda 0}}\delta_{\lambda\lambda'}. \qquad \text{(Ek.2.17)}$$

$T^{\lambda}_{lm,l'm'}(\theta,\varphi)$ dönme katsayısının matrisleri Hermityendir.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Edirne'de doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Edirne'de tamamladıktan sonra 2004 yılında Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünü kazandım ve 2008 yılında buradan mezun oldum. Yine aynı yıl içerisinde Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimime başladım.