

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANA BİLİM DALI



**MOMENTUM UZAYINDA ÇOK ELEKTRONLU SİSTEMLER
İÇİN SCHRÖDİNGER DENKLEMİNİN ÇÖZÜMÜNDE
UYGULANACAK YAKLAŞIMLAR**

Doktora Tezi

Selda ÖZAY

Danışman
Prof. Dr. Emin ÖZTEKİN

SAMSUN
2023

TEZ KABUL VE ONAYI

Selda ÖZAY tarafından, Prof. Dr. Emin ÖZTEKİN danışmanlığında hazırlanan “MOMENTUM UZAYINDA ÇOK ELEKTRONLU SİSTEMLER İÇİN SCHRÖDİNGER DENKLEMİNİN ÇÖZÜMÜNDE UYGULANACAK YAKLAŞIMLAR” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 10.2.2023 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	Sonuç
Başkan	Prof. Dr. Nazan OCAK İSKELELİ Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilgisi Eğitimi Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Prof. Dr. Emin ÖZTEKİN (Danışman) Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Prof. Dr. Yelda BİNGÖL ALPASLAN Giresun Üniversitesi Fizik Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Doç. Dr. Şehriman ATALAY Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Doç. Dr. Selda AKDEMİR Sinop Üniversitesi Fen Bilgisi Eğitimi Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

Prof. Dr. Ahmet TABAK
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Doktora tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

Etik Kurul Gerekli mi?

Evet ☐

Hayır ☒

30/12/2022
Selda ÖZAY

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı: MOMENTUM UZAYINDA ÇOK ELEKTRONLU SİSTEMLER
İÇİN SCHRÖDİNGER DENKLEMİNİN ÇÖZÜMÜNDE UYGULANACAK
YAKLAŞIMLAR

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 30/12/2022 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 12

Tek kaynak oranı : % 4 çıkmıştır.

30 /12 / 2022
Prof. Dr. Emin ÖZTEKİN

ÖZET

MOMENTUM UZAYINDA ÇOK ELEKTRONLU SİSTEMLER İÇİN SCHRÖDİNGER DENKLEMİNİN ÇÖZÜMÜNDE UYGULANACAK YAKLAŞIMLAR

Selda ÖZAY

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Fizik Ana Bilim Dalı

Doktora, Şubat/2023

Danışman: Prof. Dr. Emin ÖZTEKİN

Bu çalışmada, hidrojen veya hidrojen benzeri bir atom düzgün elektrik alan içine bırakıldığında enerji seviyesindeki kaymalar, hidrojen tip orbitallerin Fourier dönüşümü kullanılarak momentum uzayında hesaplanmıştır. Elektrik alan z-yönünde seçilerek hamiltonyen matris elemanlarını oluşturmak için hesaplanan z beklenen değeri momentum uzayında oluşturulmuştur. Beklenen değer ifadesi açısal ve radyal integrallerin çarpımı şeklinde yazılmıştır. Açısal integralleri hesaplamak için özellikle dipol geçişlerinde karşılaşılan küresel harmoniklerin indirgeme bağıntıları ve küresel harmoniklerin açıya göre türev bağıntıları kullanılmıştır. Gegenbauer polinomlarının seri ifadeleri ve tekrarlama bağıntıları yardımıyla radyal integraller analitik olarak hesaplanmıştır.

Bulunan analitik ifadeler sayısal hesaplamalar için oldukça uygundur. Sonuç olarak, hamiltonyen matris elemanları Mathematica programlama dili kullanılarak bulunmuş ve oluşturulan hamiltonyen matrisinin özdeğer ve özvektörleri Jacobi metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, koordinat uzayındaki sonuçlarla tamamen uyum içerisindedir.

Atom ve moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek için moleküler integrallerin hesaplanması gerekmektedir. Tüm moleküler integraller örtme integralleri cinsinden yazılmaktadır. Örtme integralleri, açısal ve radyal integraller cinsinden ifade edilmiştir. Açısal integraller kolaylıkla hesaplanmakta, radyal integraller ise problem oluşturmaktadır. Bu çalışmada, radyal integraller için indirgeme bağıntıları bulunmuş ve bu bağıntıların başlangıç değerleri kullanılarak, Mathematica programlama dilinde radyal integraller sayısal olarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerler literatürle uyum içerisindedir.

Anahtar Sözcükler: Hidrojen tip orbitallerin Fourier dönüşümü, Küresel harmonikler, Gegenbauer polinomları, Stark etkisi, Slater tip orbitallerin Fourier dönüşümü, Slater tip orbitallerin Fourier dönüşümü için tekrarlama bağıntıları, Örtme integralleri.

ABSTRACT

APPROACHES TO SOLVE THE SCHRODINGER EQUATION FOR MULTI-ELECTRON SYSTEMS IN MOMENTUM SPACE

Selda ÖZAY

Ondokuz Mayıs University
Institute of Graduate Studies
Department of Physics

Ph.D., February/2023

Supervisor: Prof. Dr. Emin ÖZTEKİN

In this study, when hydrogen or a hydrogen-like atom is placed in a uniform electric field, shifts in energy levels are calculated in momentum space by using the Fourier transform of hydrogen type orbitals. By choosing the electric field in the z-direction, the z average value to be calculated to form the Hamiltonian matrix elements is written in the momentum space. The average value obtained is found as the product of the angular and radial integrals. To calculate the angular integrals, recurrence relations of the spherical harmonics especially in dipole transitions and derivative relations of spherical harmonics with respect to angles are used. The radial integrals are calculated analytically using the recurrence relations and series expressions of the Gegenbauer polynomials.

The analytical expression obtained for the average value is quite convenient for numerical calculations. As a result, Hamiltonian matrix elements are obtained using the Mathematica programming language and the eigenvalues and eigenvectors of the matrix are calculated by using the Jacobi method. The results found are in complete agreement with the results in the configurations space.

Molecular integrals must be calculated to determine the physical and chemical properties of atoms and molecules. All molecular integrals are written in terms of overlap integrals. Overlap integrals are easily written in terms of angular and radial integrals and as known, angular integrals are easily calculated while radial integrals pose problems. In this study, overlap integrals in momentum space are stated by using Fourier transformation for Slater type orbitals. Recurrence relations are obtained for radial integrals in the created expression and the algorithm written using the initial values of these relations is calculated by running the program coded in Mathematica programming language. The obtained values are in agreement with the literature.

Keywords: Fourier transform of hydrogen type orbitals, Spherical harmonics, Gegenbauer polynomials, Stark effect, Fourier transform of Slater type orbitals, Recurrence relations for Fourier transform of Slater type orbitals, Overlap integrals.

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca, desteklerini ve hoşgörüsünü benden esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, bilimsel çalışma yöntemleri ve disiplini örnek aldığım, çalışmalarımın bilimsel nitelik kazanması yolunda emek veren ve öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyduğum çok kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Emin ÖZTEKİN'e en içten duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez izleme komitemde yer alan sayın Doç. Dr. Şehriman ATALAY'a ve sayın Prof. Dr. Nazan OCAK İSKELELİ'ye tüm destekleri ve bilimsel önerileri için teşekkür ederim. Ayrıca tez çalışmamda bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren değerli hocam Doç. Dr. Selda AKDEMİR'e çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca yanımda olan ve beni destekleyen sevgili kardeşlerim Selma ve Semra'ya, her zaman kararlarımın saygı duyarak yanımda olan, beni cesaretlendiren ve moral veren, haklarını asla ödeyemeyeceğim, canım annem ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Selda ÖZAY

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORUBEYANI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	10
2.1. Moleküller için Schrödinger Denklemi ve Kullanılan Bazı Yaklaşımlar	10
2.1.1. Moleküller için Schrödinger Denklemi.....	10
2.1.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	11
2.1.3. Merkezi Potansiyeller	12
2.2. Hidrojen Atomu	17
2.3. Yaklaşık Yöntemler	28
2.3.1. Tedirgeme Yöntemi	28
2.3.2. Değişim Yöntemi	32
2.3.3. WKB Yöntemi	34
2.4. Hidrojen ve Hidrojene Benzer Atomlarda Tedirgenmiş Katkılar	38
2.4.1. Gravitasyonel Enerji Kayması	40
2.4.2. İnce Yapı.....	41
2.4.3. Aşırı İnce Yapı.....	49
2.4.4. Stark Olayı	50
2.4.5. Zeeman Olayı.....	54
2.5. Çok Elektronlu Atomlar.....	57
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	63
3.1. Küresel Harmonikler.....	63
3.2. Clebsch-Gordan Katsayıları.....	65
3.3. Gegenbauer Polinomları	69
3.4. Rayleigh Düzlem Dalga Açılımı.....	71
3.5. Moleküler İntegraller	71
3.6. Momentum Uzayında STO'lar ve Örtme İntegralleri.....	74
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	79
4.1. Momentum Uzayında Stark Etkisi.....	79
4.1.1. Açısız İntegraller.....	83
4.1.2. Radyal İntegral.....	85
4.2. Örtme İntegralleri.....	93
5. SONUÇLAR	105
KAYNAKLAR	113
EKLER	117
ÖZ GEÇMİŞ.....	131

SİMGELER VE KISALTMALAR

BTO	: Bessel Tip Orbital
ETO	: Üstel Tip Orbital
FT-STO	:Slater Tip Orbitallerin Fourier Dönüşümü
GTO	:Gaussian Tip Orbital
HF	:Hartree-Fock
HFR	:Hartree-Fock-Roothaan
HTO	:Hidrojen Tip Orbital
LCAO	:Atomik Orbitallerin Çizgisel Birleşimi
PTO	:Polinom Tip Orbital
SCF	:Öz Uyumlu Alan Yöntemi
STO	:Slater Tip Orbital
TF	:Taşıma Formülü
WKB	:Wenizel, Kramers ve BrillouinYöntemi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. $l = 0,1,2$ değerleri için etkin potansiyel değişim grafikleri.....	15
Şekil 2.2. Atomik hidrojenin enerji düzeyleri.....	20
Şekil 2.3. Bazı atomik orbitallerin spektroskopik ve üç boyutlu gösterimleri.....	22
Şekil 2.4. Hidrojen ve hidrojen benzeri atom için R_{nl} radyal dalga fonksiyonu	26
Şekil 2.5. Hidrojen atomunda $n = 2$ ve $n = 3$ değerleri için enerji seviyelerinin ince yapı yarılmaları	48
Şekil 4.1. Y' 'nin $l = 1,2,3,4$ için θ ve ϕ 'ye göre değişimleri.....	85
Şekil 4.2. $n = 1,2,3$ için momentum uzayındaki radyal fonksiyonların grafikleri.....	96

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. İlk üç kabuk için normalize edilmiş uzaysal dalga fonksiyonları ve spektroskopik gösterimleri.	27
Tablo 3.1. Küresel harmoniklerin belirli l ve m kuantum sayılarındaki değerleri.	65
Tablo 4.1. $n_{\max} = 3$ için aynı perdeleme sabitli radyal fonksiyon matrisi.	103
Tablo 4.2. $n_{\max} = 3$ için farklı perdeleme sabitli radyal fonksiyon matrisi.	104
Tablo 5.1. Birinci uyarılmış düzey için Stark olayından kaynaklı tedirgenmiş enerji değerleri.	106
Tablo 5.2. $n = 3$ durumu için Stark olayından dolayı enerji düzeylerine gelen katkılar ve hamiltonyen matrisinin özdeğerlerine karşılık gelen özvektörler.	108
Tablo 5.3. İndirgeme formülü kullanılarak hesaplanan radyal integral değerleri.	112
Tablo 5.4. Radyal integraller kullanılarak hesaplanan aynı/farklı perdeleme sabitli örtme integral değerleri ve literatürle karşılaştırılması.	112

1. GİRİŞ

İlk çağlarda insanlar, yaşamlarını olumsuz şekilde etkileyen doğa olayları karşısında aciz kalmış, önce bu olayları doğaüstü güçlere bağlamış daha sonra aklını kullanarak bu olaylar karşısında alınması gereken önlemleri üretmeye başlamıştır. Böylece, sorgulamanın temelini oluşturan “ne?, nasıl?, niçin?” gibi sorular insanoğlunun kafasında oluşmuştur. Felsefi düşüncenin önem kazanması ile yapıtaşlarını varlığın oluşturduğu bölünmez bir bütün olarak evren objektif gerçekliğinin kabul edilmesinin temeli atılmıştır. Artık evren hakkındaki objektif bilgi, matematiksel ifadeler kullanılarak fizik yasalarına dönüşecektir. Evren ve nesneler hakkında gerçek bilgi ancak gözlemler ve ölçümler sonucunda elde edilir. İlginç olan, aynı koşullar altında yapılan/yapılacak tüm deneylerin bize her zaman aynı sonuçları vermesidir. Buna göre; o günkü koşullarda yapılan gözlem ve deneylere dayanan kesin bilgiler, bilimin temelini oluşturmaktadır. İnsanların deney ve gözlem yapma ihtiyacı ise insanların doğa olayları karşısında sorgulayıcı bir tutum geliştirmesinin sonucunda oluşur.

Ölçüm yapabilmemiz için duyu organlarımızı kullanmamız gerekmektedir. Bu organların algılayamadıkları etkileri ölçmek için belirli aralıklarda ölçüm yapabilen spektrometreler geliştirilmiştir. Dolayısıyla spektrometrelerin ölçüm limitleri, elde edilecek bilimsel verileri sınırlandırmaktadır. Ölçüm yapacağımız cihazların ve elde edilen veriler üzerinde işlem yapacağımız aygıtların gelişimi, bilime yeni ufukların açılmasını sağlamıştır. Bu da bazen geçmişte doğru bilinen sonuçların yanlış olduğunu göstermiş ve açıklanamayan olayların açıklanmasını sağlamıştır. Sonuç olarak, bugün olmasa bile, doğa bilimleri evren ve nesne hakkındaki sorulara cevap bulmuştur ve bulacaktır.

Modern bilimin oluşumunda ilk atılımlar astronomi alanında başlamış ve ardından on yedinci yüzyılda daha da gelişmiştir. Galileo Galilei bu dönemde güneş merkezli sistemi ileri sürmüş, daha sonra deneysel verilerle matematiği birleştirmiş ve böylece evrenin ancak matematik denilen bilim dili ile anlaşılabileceğini göstermiştir. Ardından dinamik konusundaki ezber bozan çalışmaları dikkat çekmiştir. Yaptığı çalışmalar nedeniyle o dönemde birçok çevre tarafından dışlanan Galileo, dönemin ünlü astronomu Kepler tarafından desteklenmiştir. Yıllar sonra, bilimde çığır açan bu iki bilim insanı için Newton “Daha ileriye görebildiysem, bunu

omuzlarından baktığım devlere borçluyum.” diyecektir (Bixby, 1997; Silk,1999; Yıldırım, 1995).

Johannes Kepler, “göksel mimarlık” olarak adlandırdığı düzende matematiksel uyumu kurdu ve ardından yayınladığı kitapta gökyüzünün gizemini araladı. Yaptığı çalışmalarla astronomide geometrik uyumun yanı sıra fiziksel etkileri açığa çıkardı. Kendi adıyla anılan Kepler yasaları ile güneş sisteminde gezegenlerin hareketini açıklamış ve bu çalışmalar daha sonraki çalışmalara temel oluşturmuştur (Yıldırım, 1995).

Hemen hemen bir asır sonra kafasına elma düşen Newton, evrensel çekim yasasını ve klasik mekaniğin temel kurallarını oluşturarak, başlangıç koşulları bilinen makroskopik parçacıkların zamanla nasıl davranacaklarını bulmuştu ve üstelik bugün bu yasalar Kepler yasalarıyla uyumluydu. Newton yasaları olarak bilinen makroskopik cisimlerin zamanla nasıl davranacaklarını anlatan hareket yasaları ilk kez, Isaac Newton tarafından 5 Temmuz 1687 tarihinde yayınlanmış olan “*Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*” adlı kitabında ortaya konmuştur. Hareket yasaları kullanılarak başlangıç koşulları bilinen bir cismin zamana göre konumu, hızı ve ivmesi ($x \rightarrow v \rightarrow a$) Newton yasaları yardımıyla hesaplanabilmektedir. Gözlenebilir olan fiziksel bu nicelikler arasındaki sıralı geçişi sağlayan matematiksel işlemci türev alma işlemidir. Newton, ters geçişin ($a \rightarrow v \rightarrow x$) kullanılarak hareket denklemlerinin elde edilebilmesi için yeni bir matematiksel işlemci olan integral işlemi tanımlamış, bu da Newton’u aynı zamanda tarihin en önemli matematikçilerinden biri yapmıştır.

1800’lü yıllara gelindiğinde elektrik, manyetizma ve ışık konularındaki çalışmalar önem kazanmıştır. Bu dönemde; elektrik alanın zamanla değişiminin manyetik alanı, manyetik alanın değişiminin de elektrik alanı doğurduğunu Michael Faraday deneysel olarak gözlemiş ve “*Experimental Researches in Electricity*” adlı kitabında elektrik ve manyetik alanların birbirinden bağımsız olmadıklarını deneysel olarak göstermiştir (İdemen, 2015). James Clerk Maxwell bu çalışmaların temelinde, elektromanyetik alan teorisini geliştirmiş ve adıyla anılan alan denklemlerini 1873 yılında yayınladığı “*A Treatise on Electricity and Magnetism*” adlı kitabında matematiksel olarak ifade etmiştir. Ayrıca bu teori, elektromanyetik dalgaların varlığını ve dolayısıyla ışığın elektromanyetik bir dalga olarak hareket ettiğini öne sürmüştür.

1900'lü yıllarda hem dalgalar hem de termodinamik için fizik yasaları biliniyordu. Ancak ışıının şiddetini ve ışığın maddeyle etkileşimini açıklamak için elde edilen teorik sonuçlar deneysel sonuçlar ile uyum sağlamıyordu. Artık mevcut yasalar ile açıklanamayan problemler ortaya çıkmıştı. Başka bir problem, atomun yapısıyla ilgiliydi. Bu yıllarda bilimsel çevre tarafından kabul edilen J. J. Thomson'un üzümlü kek modeline göre; atom pozitif yüklü gövdenin içinde negatif yüklü elektronlardan oluşan nötr bir yapı olarak tanımlanıyordu. Bu model doğru ise atom, yüklü parçacıkların hedefine konulursa, kek hamuru içerisinde gelişigüzel dağılmış üzümler tarafından, gönderilen yüklü parçacıkların her doğrultuda saçılması gerekmektedir. Ernest Rutherford, hedef olarak kullandığı ince bir altın yaprak üzerine gönderdiği alfa parçacıkları ile yaptığı deneyde, Thomson modelinin geçersiz olduğunu kanıtladı ve alfa parçacıklarının izlediği yörüngeyi analiz ederek çekirdekli atom modelini ileri sürdü. Bu çalışmaya göre; atom, küçük bir kürenin merkezinde toplanmış pozitif yüklü çekirdek ve çekirdeğin etrafında büyük bir hacim (çekirdek yarıçapına göre) içerisinde dolaşan elektronlardan oluşmaktadır. Klasik elektrodinamiğe göre, dairesel yörüngelerde sabit ya da değişken hızlarla dolaşan yüklü parçacıklar ivmeli hareket yaptıkları için enerji yaymalıdırlar. Buna göre; elektron enerji kaybederek çekirdeğe gömülmelidir. Elektron bu şekilde hareket etseydi doğada kararlı atom bulunmazdı. Oysa C, H, O gibi birçok atom yaşamlarını milyonlarca yıldır sürdürmektedir. Klasik yasalar kullanılarak elde edilen Rutherford modeli atomun bu kararlı yapısını açıklayamamıştır. Bu da makro sistemler için geçerli olan klasik fizik yasalarının atom ya da atomaltı parçacıkların oluşturduğu dünyada yeterli olmadığını göstermektedir. Mikro evrendeki sistemlere klasik fizik yasalarının uygulanması sonucunda elde edilen verilerin deneysel sonuçlarla uyum sağlamaması Planck'ın siyah cisim ışıması olayını açıklamasıyla birlikte yeni bir fiziğin, kuantum mekaniğinin, doğmasına neden olmuştur (Taylor et al., 2008).

1918 Nobel Fizik ödülünü alan Planck, siyah cisim ışımasını açıklarken; Rayleigh-Jeans'in klasik fizik yasalarını kullanarak yapmış oldukları kabullerin doğru olduğunu fakat elektromanyetik ışıma enerjisinin her değeri değil, en küçük enerji paketinin (kuanta) tam katlarını aldığını ileri sürmüştür. Sonuç muhteşemdir! Planck'ın teorik olarak elde ettiği enerji yoğunluğu ifadesinin dalga boyu veya frekansa karşı çizilen grafiği deneysel eğri ile tamamen örtüşür. Formül, uzun dalga boylarında/düşük frekanslarda Rayleigh-Jeans formülüne indirgenmekte ve üstelik

Wien kayma yasası ve enerji yoğunluğu eğrisi altında kalan alanın sonlu (σT^4) olması gibi sonuçları da sağlıyordu. Bu teori Planck'a yalnızca Nobel ödülü kazandırmamış, ondan daha önemli olan, evrensel bir sabite (Planck sabiti) isminin verilmesini sağlamıştır. Planck sabiti $eylem = enerji \times zaman$ boyutundadır ve 10^{-34} büyüklüğündedir. Planck sabiti herhangi bir sistemin kuantum mekaniksel olarak incelenip-incelenmeyeceğini belirleyen bir sabittir. Sistemin açısal momentumunun büyüklüğü Planck sabitine yakın ise sisteme kuantum mekanik, değilse klasik mekanik yasaları uygulanmaktadır.

1920'li yıllar kuantum mekaniğinin temelini atıldığı yıllardır. Bu yıllarda Bohr, ismiyle anılan hidrojen ve hidrojene benzer atomlar için geçerli postulatlarını ileri sürmüş ve böylece kararlı atom yapısını, atomun enerji düzeyleri arasındaki elektronların geçişini ve açısal momentumun kuantize olmasını açıklamıştır. Devamında ise fotoelektrik olay, Compton saçılması, Heisenberg belirsizlik ilkesi, hareketli parçacıkların dalga taşınması (de Broglie dalgası), spin kavramı gibi o güne kadar açıklanamayan birçok olay aydınlanmıştır (Taylor et al., 2008).

Klasik mekanikteki hareket denkleminin kuantum mekaniksel karşılığı olan denklem Erwin Schrödinger tarafından geliştirilmiş ve Schrödinger denklemi olarak adlandırılmıştır. Kuantum mekaniği, diferansiyel ve integral hesaba dayalı olan, klasik ve dalga mekaniğinin tersine, lineer cebire dayanmaktadır. Bu cebirde temel olan iki şey vardır; bunlardan birincisi işlemci, ikincisi ise dalga fonksiyonudur. Fizikte gözlenebilir (ölçülebilir) tüm nicelikler kuantum mekaniğinde bir işlemci ile yine bu işlemciler de birer matrisle temsil edilir. İşlemci cebiri kullanılarak yazılan sistemin toplam enerji işlemcisi (hamiltonyen) kullanılarak hamiltonyen işlemcisi yazıldıktan sonra oluşturulan Schrödinger denkleminin çözümlerinden sistemin enerji özdeğeri (enerji spektrumu) ve özfonksiyonları (sistemi temsil eden dalga fonksiyonları) bulunmaktadır. Sistem ve çevresi etkileşim içinde bulunduğu sürece (kararlı olmayan durumlar) sistemin potansiyel enerjisi zamanla değişecektir. Bu durumda kullanılan denklem zamana bağlı Schrödinger denklemi, kararlı durumlarda ise zamandan bağımsız Schrödinger denklemi sistem hakkında bilgi edinmemizi sağlamaktadır.

Kuantum fiziği/mekaniği kitaplarından bilindiği gibi (Atkins, 1970; Baym, 1973; Bransden and Joachain, 2000; Griffiths, 1995; Johnson and Pedersen, 1974;

Powell and Crasemann, 1961; Landau and Lifshitz, 1965; Schiff, 1949; Sakurai and Napolitano, 1994) fiziksel gözlenebilirlerin işlemci olup-olmadığını belirleyen, seçilen uzaydır. Örneğin; kinetik enerji $\left(\frac{p^2}{2m}\right)$ koordinat uzayında, potansiyel enerji $(V(i\hbar\nabla_p))$ ise momentum uzayında birer işlemcidirler. Koordinat uzayında Schrödinger denklemi, kinetik enerji işlemcisi ile konuma/zamana bağlı potansiyel enerji fonksiyonlarının toplamının dalga fonksiyonuna uygulanması demektir. Kinetik enerji işlemcisi konuma göre ikinci dereceden türevi (Laplacian işlemcisi) içerdiği için, Schrödinger denkleminin analitik olarak çözülebilmesi potansiyel enerji fonksiyonunun kısımlarına ayrılabilmesine $[V(x, y, z) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z)]$ bağlıdır. Maalesef fizikte bu tür problemler oldukça sınırlı sayıdadır. Tek ve üç boyutlu sonsuz kuyu, harmonik titreştirici, serbest parçacık ve tek elektronlu atomlar Schrödinger denkleminin çözümünün tam olarak yapılabildiği problemlere örnek olarak verilebilir.

Birden fazla sayıda yüklü parçacıklardan oluşmuş sistemlerde parçacıklar arasındaki etkileşim elektrostatik Coulomb etkileşmesidir. Bu etkileşim her bir parçacığın koordinatına $(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)^{-1}$ bağlıdır ve kısımlarına ayrılamaz. Bu nedenle çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denklemi analitik olarak çözülemez. Tek elektronlu sistemlerde de enerji spektrumunun ince yapısını açıklayabilmek için rölativistik etkiler (Darwin ve kinetik enerji için rölativistik düzeltme terimi) ve spin-yörünge etkileşiminin göz önüne alınması gerekmektedir. Ayrıca atom, dış elektrik (Stark olayı) ve manyetik (Zeeman etkisi) alan içinde bulunursa sistemin hamiltonyeni potansiyel enerjiden kaynaklanan zorluktan dolayı çözülmez duruma gelebilir. Sistem için yazılan Schrödinger denkleminin çözümlerinin yapılamadığı durumlarda yaklaşık yöntemler kullanılmaktadır. Kullanılan yaklaşık yöntemler zamana bağlı/zamandan bağımsız tedirgeme (perturbasyon), değişim (varyasyon) ve WKB (Wentzel, Kramers, Brillouin) yöntemleridir.

Tedirgeme yönteminde sistemin toplam hamiltonyen işlemcisi $(\hat{H})$, $\hat{H}_0$ analitik çözümü yapılabilen ve $\hat{H}'$ 'de kalan diğer kısmı olmak üzere; $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$ şeklinde yazılır (işlemcileri harflerden ayırmak için, metin içerisinde, işlemci üzerine Λ sembolü kullanılacaktır). Tedirgeme teorisinin kullanılabilmesi için $\hat{H}_0 \gg \hat{H}'$

koşulunun sağlanması gerekmektedir. Bu koşulun sağlanması durumunda sistemin potansiyel enerjisinin zamana bağlı olup-olmamasına göre zamana bağlı veya zamandan bağımsız tedirgeme teorisi uygulanır. Bunun yanı sıra sistemin enerji düzeylerinin katlı olup-olmadığına bakılarak Rayleigh- Schrödinger tedirgeme teorisi ve katlı durumlar için tedirgeme teorisi uygulanır. Örneğin; hidrojen ya da hidrojene benzer bir atom düzgün bir elektrik alan (z yönünde seçilecektir) içerisine konulduğu zaman, sistemin hamiltonyeni $-e|E|z$ kadar değişmektedir. Hidrojenimsi bir atom için yazılacak uzaysal dalga fonksiyonu, taban durumunda katlı değil, uyarılmış düzeylerde ise baş kuantum sayısının alacağı değerlere bağlı olarak n^2 (spin göz önüne alınmazsa) tane katlılığa sahiptir. Dolayısıyla taban durumu için Rayleigh-Schrödinger tedirgeme yöntemi uygulanırken, uyarılmış düzeylerde ise katlı durumlar için tedirgeme yöntemi uygulanmalıdır. Koordinat uzayında bu hesaplamalar yapılmış, alanın uygulandığı durumda taban durumuna bir katkının gelmediği, uyarılmış durumlarda ise katlılığın kısmen kalktığı görülmüştür (Schiff, 1949).

Stark olayı ilk kez Stark (1914) tarafından gözlenmiş olup literatürde hidrojen ve hidrojen benzeri atomlar için Stark olayının incelenmesi üç ana başlık altında toplanabilir. Bunlardan birincisi; yarı-klasik yöntem olan WKB yaklaşımı, ikincisi; tedirgeme teorisi ve üçüncüsü ise sayısal çözümlemelerdir. Rice ve Good (1962) parabolik, Gallas vd. (1982), eliptik koordinatlarda WKB yaklaşımını kullanarak çözümler yapmış, Damburg ve Kolosov (1976), Damburg ve Kolosov (1977), Dolgov ve Turbiner (1980), Kolosov (1987) ise zayıf ve şiddetli alan durumlarında enerji düzeyindeki yarılmaları sayısal olarak hesaplamışlardır. Condon ve Shortley (1951), Bethe ve Salpeter (1957) ve Landau ve Lifshitz (1958); katlı ve katlı olmayan durumlar için tedirgeme torisini kullanarak Stark olayını incelemiş, Alliluev vd. (1979) Schrödinger denkleminin yerine Riccati denklemi kullanarak yüksek dereceden tedirgeme için sayısal hesaplamalar yapmışlardır. Fernandez vd. (2013, 2014), yaptıkları çalışmalarda sabit elektrik alan içerisinde bulunan hidrojen atomu için yazılan hamiltonyenin, Laguerre-mesh polinomlarını kullanarak, parabolik koordinatlarda doğrudan integralini alarak dalga fonksiyonlarını oluşturmuş, bağlı durum enerjilerini ve bant genişliklerini hesaplamışlardır. Fernandez ve Garcia (2015) ise bu çalışmalardaki yuvarlama hatalarından kaynaklanan sayısal sonuçları Riccati-Pade metodu ile düzelterek önceki sonuçlarla oldukça uyumlu sayısal değerler

bulmuşlardır. Pedersen vd. (2016), tedirgeme teorisine göre zayıf ve şiddetli elektrik alanın uygulandığı durumlarda Stark kaymalarını ve iyonlaşma bozunum oranlarını hesaplamışlardır.

Çok elektronlu atomlarda elektronlar arasındaki Coulomb etkileşim terimi tedirgeme terimini oluşturmaktadır. Bu terimin büyüklüğü elektronların birbirine yaklaşıp/uzaklaşmasına bağlı olarak hızlı bir şekilde değişebileceği için $\hat{H}_0 \gg \hat{H}'$ koşulu kontrol edilemez. Bu nedenle çok elektronlu sistemlerde tedirgeme teorisi değil değişim yöntemi kullanılır. Yaklaşık çözümlerin elde edilebilmesi için değişim yönteminin yanı sıra elektronların ayırt edilemezliği ve Pauli dışarlama ilkesinin de göz önüne alınması gerekmektedir. Tüm bu ilkeler dikkate alındığında, çok elektronlu sistemlerin genel dalga fonksiyonları Slater determinantı ile verilmektedir (Lowe, 1978). Literatürde, Slater determinantında deneme fonksiyonlarının uzaysal kısımları için Polinom tip (PTO), Bessel tip (BTO), Gaussian tip (GTO), Slater tip (STO) ve Hidrojen tip (HTO) orbitaller gibi çeşitli baz fonksiyonları kullanılmaktadır. Baz fonksiyonu seçimi yapıldıktan sonra değişim yöntemi kullanılırsa integro-diferansiyel (hem integral hem türev) denklemler elde edilmektedir. Bu denklemlerin analitik çözümü mümkün değildir. Çözümlerin elde edilebilmesi için, iterasyona dayalı olan, öz-uyumlu alan (SCF) yönteminin uygulanması gerekmektedir. Yöntemin uygulanması durumunda Coulomb, nükleer çekim, örtme, kinetik enerji, potansiyel enerji gibi moleküler integraller olarak adlandırılan çok sayıda integralin hesaplanması gerekmektedir. Bu integraller bir-, iki-, üç- ve dört-merkezli olabilir. Merkez sayısı arttıkça moleküler integraller karmaşıklaşır ve çözümü zorlaşır. Çözüm sağlamak için farklı matematiksel yöntemler kullanılır. Tüm moleküler integraller örtme integralleri cinsinden ifade edilmektedir. Bu nedenle en önemli moleküler integral örtme integralleridir ve örtme integrallerinin hassas bir şekilde hesaplanması oldukça önem arz etmektedir.

İki atomik orbitalin ne kadar örtüştüğünü ifade eden örtme integralleri bir- ya da iki- merkezli olabilir. İki-merkezli örtme integrallerinin hesaplanmasında taşıma formülleri (TF) ya da Fourier dönüşümü (FT) kullanılmaktadır. TF kullanıldıktan sonra eliptik koordinatlar kullanılırsa, örtme integralleri yardımcı fonksiyonlar cinsinden ifade edilir. Bu fonksiyonlar çok yakın ve çok uzak durumlarda çok hızlı değişerek sonsuz ve sıfıra gitmektedir. Çok merkezli moleküler integrallerin hesaplanmasında, momentum uzayında çalışmak büyük avantaj sağlar. Momentum

uzayında iki-merkezli integrallerin FT'si bir-merkezli olduğundan, $2n$ -katlı integraller n -katlı integrallere dönüşür. Ayrıca moleküler integrallerin hesaplanmasında hangi baz fonksiyonları kullanılırsa kullanılsın açısız kısım, Clebsch-Gordan katsayılarının tanımı ve küresel harmoniklerin diklik koşulu kullanılarak hesaplanır. Asıl hesaplanması gereken sorunlu kısım radyal kısımdır. Burada sistemi temsil eden uygun baz fonksiyonunun seçimi oldukça önemlidir.

Bu çalışma, “Momentum Uzayında Çok Elektronlu Sistemler İçin Schrödinger Denkleminin Çözümünde Uygulanacak Yaklaşımlar” konulu doktora tezidir. Çalışmanın amaçlarından birincisi, düzgün bir dış elektrik alan içerisinde bulunan hidrojen ve hidrojene benzer atomlar için, tedirgeme hamiltonyenden dolayı enerjiye gelen katkıların momentum uzayında hesaplamaktır. İkincisi ise moleküler integrallerin temelini oluşturan örtme integrallerini sayısal olarak hesaplamak için gerekli indirgeme bağıntılarını oluşturmak ve bu bağıntılar yardımıyla momentum uzayında örtme integrallerinin değerlerini hesaplamaktır.

Bu tez çalışmasının birinci bölümünde konunun tarihsel gelişimine yer verilmiştir. Bu bölümde ayrıca tez çalışmasının da konusu olan kaynaklar incelenmiş ve bu konudaki çalışmalar, teoriler ve yaklaşımlar ele alınmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde, tez konusu ile ilgili genel bilgilere yer verilmiştir. Burada, önce moleküler sistemler için Schrödinger denklemi verilerek denklemin çözümü için yapılan yaklaşımlardan bahsedilmiştir. Merkezi alan problemleri incelenerek en basit atomik sistem olan hidrojen atomu için Schrödinger denkleminin çözümüne yer verilmiştir. Dış alanların varlığı ile birlikte, atomu oluşturan parçacıkların tüm etkileşimleri göz önüne alındığında hidrojen ve hidrojene benzer atomlar için tedirgenmiş katkılar ele alınmıştır. Bu kısmın içinde tez çalışmasının bir bölümünü oluşturan Stark olayı, reel uzayda küresel koordinat sisteminde incelenmiştir. Ayrıca çok elektronlu sistemler için, moleküler hesaplamalarda, yapılan yaklaşımlardan ve kuantum mekaniksel teori ve yöntemlerden bahsedilmiştir.

Üçüncü bölümünde, hidrojen ve hidrojen benzeri atomlarda Stark olayından kaynaklı katkıların ve moleküler integrallerin hesaplanmasında gerekli olan materyallere (polinom/fonksiyon/katsayı gibi) yer verilmiştir ve bu hesaplamalarda kullanılan Rayleigh düzlem dalga açılımı ele alınmıştır. Ayrıca bu tez çalışmasının ikinci kısmını oluşturan örtme integralleri için, moleküler integraller tanımlanmış ve

momentum uzayında STO'ların Fourier dönüşümü (FT-STO) kullanılarak örtme integrallerini hesaplayan bir çalışmaya yer verilmiştir.

Belirlenen amaçlara uygun olarak bu çalışmanın dördüncü bölümünde, analitik olarak elde edilen ifadeler sunulmuştur. Bu bölümün ilk kısmında; momentum uzayında, düzgün elektrik alana konulan hidrojen ve hidrojene benzer bir atom için Fourier dönüşümü kullanılarak, tüm kuantum durumları için Stark olayı analitik olarak incelenmiş ve elektrik alandan kaynaklanan ilave terim için tedirgeme yaklaşımı kullanılarak yeni ifadeler türetilip enerjide meydana gelen kaymalar sayısal olarak hesaplanmıştır. Integrantlarda iki/üç Gegenbauer polinomunun çarpımı ortaya çıkmış, argümentleri aynı olduğu için, bunlar tek bir seri şeklinde ifade edilmiştir. Bu ifadeleri oluşturmak için katsayıların çarpımı, yeni bir Gegenbauer katsayısı olarak tanımlanmış ve bu katsayılar için simetri bağıntıları oluşturulmuştur. Küresel harmoniklerin çarpımlarında ise indirgeme bağıntıları kullanılmış ve türevlerinin açılara bağlı değişimlerinin üç-boyutlu grafikleri çizilmiştir. Sayısal hesaplamalarda, sonsuz iterasyon içeren Jacobi yöntemi kullanılmıştır. Jacobi yönteminin baş kuantum sayısına bağlı olarak maksimum bir sayıda veya verilen hassaslık derecesine göre çalışması sağlanmıştır. Yazılan algoritmalar Wolfram Mathematica dilinde kodlanmıştır. Elde edilen master formüller ve sayısal sonuçlar, literatürde bulunan, koordinat uzayında yapılan çalışmaların sonuçlarıyla uyumludur.

Dördüncü bölümün diğer kısmında ise FT-STO kullanılarak radyal kısım için indirgeme bağıntıları oluşturulmuş ve örtme integralleri analitik olarak hesaplanmış, yapılan Mathematica programı yardımıyla sayısal sonuçlar üretilmiştir. Bulunan değerler literatürle uyum içerisindedir. Elde ettiğimiz analitik ifadeler; Clebsch-Gordan, Gegenbauer, Binom ve Gaunt katsayılarını içermektedir. Çalışmada bu katsayılar için tekrarlama bağıntıları verilmiş, çağırma formülleri elde edilmiş ve sayısal hesaplama yöntemleri tartışılmıştır.

Beşinci bölümde ise, dördüncü bölümde elde edilen analitik ifadelerin sayısal olarak hesaplanması için algoritmalar oluşturulmuş, bu algoritmalar Mathematica programlama dilinde kodlanarak çalıştırılmış ve hesaplanmak istenen fiziksel değerler için farklı kuantum setleri kullanılarak tablolar oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlar literatürle karşılaştırılarak çalışmanın avantaj ve dezavantajları tartışılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Moleküller için Schrödinger Denklemi ve Kullanılan Bazı Yaklaşımlar

2.1.1. Moleküller için Schrödinger Denklemi

Atom ve moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin anlaşılabilmesi, sistemi oluşturan parçacıkların hamiltonyen işlemcisi yazılarak oluşturulacak Schrödinger denkleminin çözülebilmesine bağlıdır. n tane parçacıktan oluşmuş sistemin hamiltonyen işlemcisi, $\hat{H}_i$; i . parçacığın bireysel hamiltonyen işlemcisi olmak üzere,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{H}_i \quad (2.1)$$

şeklinde yazılır. Hamiltonyen işlemcisi; rölativistik ve elektromanyetik etkiler göz ardı edildiğinde, parçacıklara ait kinetik, elektrostatik, kütle-çekim, spin-yörünge ve spin-spin etkileşim işlemcilerinin toplamına eşittir. Bu işlemcilerden kütle çekim etkileşimi elektriksel etkilerin yanında oldukça küçüktür ve bu nedenle göz ardı edilebilir. Spin etkileşimleri de ihmal edilerek, N tane elektron ve M tane çekirdekten oluşan bir molekül için Hamiltonyen ifadesi,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{m_e} + \sum_{a=1}^M \frac{\nabla_a^2}{M_a} \right) + ke^2 \left(-\sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \right) \quad (2.2)$$

olarak yazılır. Bu ifadedeki terimler; birinci ve ikinci terimler, sırasıyla, elektronlara ve çekirdeklere ait kinetik enerji, üçüncü terim elektron-çekirdek, dördüncü terim elektron-elektron ve son terim ise çekirdek-çekirdek elektrostatik etkileşim işlemcilerini temsil etmektedir. (2.2) eşitliğinde kullanılan diğer gösterimler;

m_e ; elektronun kütlesini,

M_a ; a . çekirdeğin kütlesini,

r_{ia} ; i . elektron ile a . çekirdek arasındaki uzaklığı,

r_{ij} ; i . ve j . elektronlar arasındaki uzaklığı,

R_{ab} ; a . ve b . çekirdekler arasındaki uzaklığı,

Z_a ; a . çekirdeğin yükünü

temsil etmektedir.

2.1.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Hamiltonyen işlemcisi (2.2) eşitliği ile yazılan bir molekülün Schrödinger denkleminin çözümü, çeşitli yaklaşımlar ve yöntemler ile mümkün olabilmektedir. Bu yaklaşımların başında, elektronun kütlesinden çok daha büyük kütleye sahip olan atom çekirdeklerinin, elektronlara göre çok yavaş hareket ettiğini ve böylece atom çekirdeklerinin hareketsiz olarak kabul edilebileceğini belirten Born-Oppenheimer yaklaşımı gelir. Çekirdeklerin hareketsiz kabul edilmesi çekirdekler arasındaki mesafenin sabit olması demektir ki bu da çekirdekler arasındaki elektrostatik potansiyel enerjinin değişmediği anlamına gelmektedir. Potansiyel enerjinin değeri seçilen keyfi bir referans çizgisine göre belirlenir. Sadece elektronların hareket ettiği bu sabit potansiyel alan, sistemin toplam potansiyel enerjisi için bir başlangıç düzeyi (referans çizgisi) olarak kabul edilir. Çekirdeklerden gelen katkının değişmemesi, hamiltonyenin sadece elektronlara ait etkileşim işlemcilerini içermesini ve böylece problemin elektronik Schrödinger denkleminin çözümüne indirgenmesini sağlar. Bu yaklaşımlar altında sistemin hamiltonyeni

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - ke^2 \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} + ke^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \\ &= \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \underbrace{ke^2 \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}}}_{=V_i(r)} \right) + ke^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}\end{aligned}\quad (2.3)$$

olarak yazılır. Burada k ; Coulomb sabitidir ve değeri $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ olup ϵ_0 ; boş uzayın

dielektrik sabiti olarak tanımlanır. Bu hamiltonyen işlemcisindeki ilk toplamdaki parantez içerisindeki terim, $V_i(r)$; elektron-çekirdek arasındaki elektrostatik potansiyel enerji olmak üzere, m tane hidrojen veya hidrojene benzer atomlar için yazılacak bireysel hamiltonyen işlemcisidir. Elektronlar arasındaki itici potansiyel enerjiyi oluşturan son terim; i . ve j . elektronların koordinatlarının her ikisine biden bağlıdır ve paydada olduğu için kısımlarına ayrılamaz. Bu nedenle; atom ve moleküllerde Schrödinger denkleminin analitik çözümü yaklaşık yöntemler kullanılmadan yapılamamaktadır.

Bu yaklaşımlar altında, çok elektronlu atom veya moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için en basit atom olan ve Schrödinger denkleminin analitik olarak tam çözüldüğü hidrojen atomunun özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle; ilk önce hidrojen ve hidrojene benzer atomlar için küresel koordinatlarda Schrödinger denkleminin çözümü verilecek ve daha sonra diğer etkileşmelerin enerji düzeylerini ve sistemi temsil eden dalga fonksiyonlarını nasıl değiştirdiği incelenecektir.

2.1.3. Merkezi Potansiyeller

Bohr modeline göre; elektron Coulomb etkisiyle çekirdek etrafında dairesel yörüngelerde dolanmaktadır. Merkezi kuvvetler için dönme momenti sifıra eşit olduğu için sistemin açısal momentumu zamanla değişmez. Küresel koordinatlarda açısal momentum işlemcisinin karesi,

$$L^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (2.4)$$

olarak yazılır. Kinetik enerji ile çizgisel momentum arasındaki bağıntı ve Laplacian işlemcisinin küresel koordinatlardaki değerleri kullanılarak hareketli bir parçacığın kinetik enerjisi kuantum mekaniğinde

$$T = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (2.5)$$

ile verilmektedir. Bu eşitlikte (2.4) ile verilen açısal momentum işlemci ifadesi kullanılarak kinetik enerji

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \right] \quad (2.6)$$

şeklinde açısal momentumun karesi işlemcisine bağlı olarak yazılır.

Küresel koordinatlarda bir sistemin potansiyel enerjisi yalnızca uzaklığa bağlıysa (elektrostatik çekme-itme, kütle çekim potansiyel enerjisi gibi) yani potansiyel enerji küresel simetrik ise (hangi açıdan bakılırsa bakılsın aynı potansiyelin görüldüğü durum) bu tür potansiyeller *merkezi potansiyel* olarak adlandırılır. Merkezi potansiyel etkisinde hareket eden m kütleli parçacık için hamiltonyen ifadesi küresel koordinatlarda

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2mr^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] + V(r)\end{aligned}\quad (2.7)$$

şeklinde elde edilir. (2.4) eşitliği kullanılarak, zamandan bağımsız Schrödinger denklemi

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{L^2}{\hbar^2}\right] + V(r)\right\}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

olarak yazılır (Bransden and Joachain, 2000). Merkezi alan probleminde potansiyel enerji açılardan bağımsız olduğu için potansiyel enerji, açısal momentumun karesi ve açısal momentumun z bileşeni ile sıra değiştirme özelliğine, $[V(r), L^2] = 0$ ve $[V(r), L_z] = 0$, sahiptir. Aynı zamanda L^2 ve L_z işlemcileri, kinetik enerji işlemcisi ile de sıra değiştirebildiği için, bu işlemciler hamiltonyen ile de $[H, L] = [H, L^2] = 0$ bağıntılarını sağlarlar (Griffiths, 1995). Kuantum mekaniğinde iki işlemcinin sıra değiştirme özelliğine sahip olması, bu işlemcilerin aynı anda aynı hassaslıkla ölçülebileceğini ve birinin özfonksiyonunun diğerinin de bir özfonksiyonu olduğunu söylemektedir. Bilindiği gibi; açısal momentumun karesinin ve z bileşeninin özfonksiyonları küresel harmoniklerdir. Sıra değiştirme bağıntılarına göre; küresel harmonikler, potansiyel enerjinin simetrik olduğu durumlarda yazılacak hamiltonyen işlemcisinin de bir özfonksiyonudur. (2.8) eşitliği ile verilen Schrödinger denklemi kısımlarına ayrılabilirdiği için, genel çözümleri

$$\psi_{Elm}(r) = R_{El}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.9)$$

şeklinde radyal kısmın ve küresel harmoniklerin çarpımı olarak yazılır.

Açısal momentumun karesi

$$L^2 Y_{lm} = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm} \quad (2.10)$$

özdeğer denklemini sağlar. (2.9) ile verilen dalga fonksiyonu (2.8) ile verilen Schrödinger denkleminde yerine yazılır ve sonra (2.10) özdeğer denklemi kullanılarak gerekli işlemler yapılırsa radyal dalga fonksiyonunun sağladığı diferansiyel denklem

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} \left(\frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right] R_{El}(r) = E R_{El}(r) \quad (2.11)$$

şeklinde yazılır.

Dalga fonksiyonunun fiziksel olarak kabul edilebilir olması için limit durumlarda ($r \rightarrow 0$ ve $r \rightarrow \infty$) sonlu kalmalıdır. Bu amaçla, ($r \rightarrow 0$ limitinde

$u_{El}(0) = 0$ ve $r \rightarrow \infty$ limitinde $R_{El}(r) = \frac{u_{El}(r)}{r}$ olarak sınır koşullarını sağlar) limit

koşulları sağlayan

$$u_{El}(r) = r R_{El}(r) \quad (2.12)$$

tanımı yapılmaktadır. Bu fonksiyonu bulmak için fonksiyonun sağladığı diferansiyel denklemi bilmek gerekir. (2.12) eşitliği (2.11) ile verilen radyal denklemde yerine yazılırsa,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_{El}(r)}{dr^2} + V_{etkin}(r) u_{El}(r) = E u_{El}(r) \quad (2.13)$$

diferansiyel denklemi elde edilir. Bu denklemde, etkin potansiyel

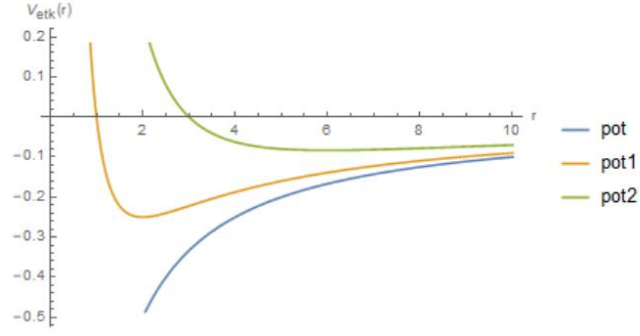
$$V_{etkin}(r) = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \quad (2.14)$$

olarak tanımlanmıştır. Etkin potansiyel; etkileşim potansiyeli ile açısal momentumdan kaynaklanan itici merkezkaç engelin toplamı şeklindedir. İtici potansiyel terimi, parçacığın $r = 0$ noktasına yaklaşmasını önlemektedir.

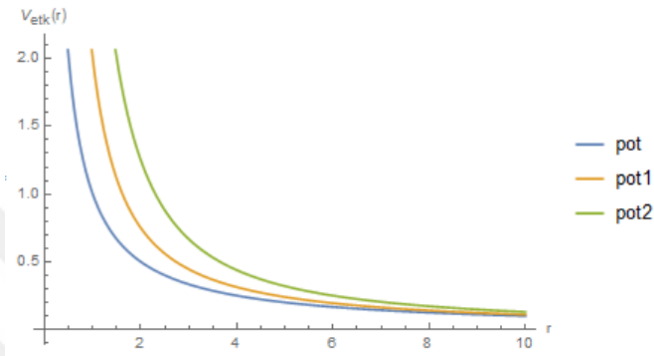
Şekil 2.1’de, etkin potansiyelin $l = 0, 1, 2$ değerleri için nasıl değiştiği gösterilmiştir¹. Şekil 2.1 (a)’da parçacığın çekici (b)’de ise itici etkileşim durumları gösterilmiştir. $E < 0$ enerji durumları bağlı durumlara, pozitif enerji değerleri ise sürekli spektrumlara karşılık gelmektedir. $l = 0$ için etkin potansiyelin sıfır olduğu r değerleri, $l(l+1)$ ile orantılı olarak merkezden uzaklaşmaktadır.

¹Grafiği çizmek için kullanılan komut satırları; çekici potansiyeller (a) için programda $pot = -1/x$, itici potansiyeller (b) için ise $pot = 1/x$ alınmalıdır.

```
pot = -1/x;
pot1 = pot + 1/(x^2);
pot2 = pot + 3/(x^2);
Plot[{pot, pot1, pot2}, {x, 0, 10}, AxesLabel -> {"r", "Vetk(r)"},
PlotLegends -> "Expressions"]
```



(a)



(b)

Şekil 2.1. $l = 0,1,2$ değerleri için etkin potansiyel değişim grafikleri.

(2.9) eşitliği ile verilen parçacığı temsil eden genel dalga fonksiyonunu bulmak için etkileşim potansiyeli, (2.14) eşitliğinde yerine yazılır ve bu etkin potansiyel enerji terimine göre (2.13) radyal Schrödinger denklemi çözülerek, sistemin enerji özdeğerleri ve radyal dalga fonksiyonu bulunur. Sonuç olarak, (2.12) eşitliğinden radyal kısım ve (2.9) ifadesinden de parçacığın uzaysal dalga fonksiyonu elde edilmiş olur.

Dalga fonksiyonları fiziksel anlam taşımazlar fakat mutlak kareleri parçacığın uzayın verilen bölgesinde bulunma olasılığını verir. Küresel harmoniklerin açık hali kullanılarak (2.9) ile verilen dalga fonksiyonunun mutlak karesi alınır, konum olasılık dağılım fonksiyonunun ϕ açısından bağımsız olduğu görülür. Bu ifade matematiksel olarak

$$\begin{aligned} |\psi_{Elm}(r, \theta, \phi)|^2 &= |R_{El}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \\ &= (2\pi)^{-1} |R_{El}(r)|^2 |\Theta_{lm}(\theta)|^2 \end{aligned} \quad (2.15)$$

şeklinde yazılır. (2.15) eşitliğine göre; $|\psi_{Elm}|^2$ fonksiyonunun davranışını belirleyen, merkezi potansiyelin şekline bağlı olarak hesaplanacak radyal kısmın mutlak karesidir. Bu durumda, bağlı durumları temsil eden dalga fonksiyonunun mutlak karesinin tüm uzay üzerinden integrali sonlu kalmalıdır. Küresel harmoniklerin diklik bağıntısı ve (2.15) eşitliği kullanılarak normalizasyon koşulu

$$\begin{aligned}
\int |\psi_{Elm}|^2 dr &= 1 \\
&= \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} r^2 |R_{El}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \\
&= \int_{r=0}^{\infty} dr r^2 |R_{El}(r)|^2 \underbrace{\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \sin\theta d\theta d\phi}_{\delta_{ll'} \delta_{mm'}}
\end{aligned} \tag{2.16}$$

elde edilir ve böylece normalizasyon koşulu

$$\int_0^{\infty} |R_{El}(r)|^2 r^2 dr = 1 \tag{2.17}$$

açılardan bağımsız olarak ifade edilir.

(2.9) dalga fonksiyonu tanımının bir başka özelliği, bu fonksiyona parite işlemcisi uygulandığında ortaya çıkmaktadır. Küresel koordinatlarda parite işlemcisi konum vektörünü ters çevirir. Bir vektör ters çevrilirse, boyu değişmeden kalır ancak eksenlerle yaptığı açı değerleri değişir. Küresel koordinatlarda $P\mathbf{r} = -\mathbf{r}$ işlemi $P(r, \theta, \phi) = (r, \pi - \theta, \pi + \phi)$ olarak ifade edilir. Dolayısıyla, parite işlemcisinin dalga fonksiyonuna uygulanması, radyal dalga fonksiyonunu değişmeden bırakırken küresel harmoniklerin bağlı olduğu açı değerlerini değiştirir. Yani,

$$\begin{aligned}
P\psi_{Elm}(r, \theta, \phi) &= P[R_{El}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)] \\
&= R_{El}(r)[PY_{lm}(\theta, \phi)] \\
&= R_{El}(r)Y_{lm}(\pi - \theta, \phi + \pi)
\end{aligned} \tag{2.18}$$

yazılır. Küresel harmonikler parite işlemcisinin $(-1)^l$ özdeğerli özfonksiyonları oldukları için

$$\begin{aligned}
P\psi_{Elm}(r, \theta, \phi) &= (-1)^l R_{El}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \\
&= (-1)^l \psi_{Elm}(r, \theta, \phi)
\end{aligned} \tag{2.19}$$

sonucu elde edilir. Buna göre; merkezi alan problemlerinde parçacığı temsil eden dalga fonksiyonu, parite işlemcisinin $(-1)^l$ özdeğerli özfonksiyonudur.

Schrödinger denkleminin radyal kısmının analitik çözümü, sadece tek elektronlu atomik sistemler, hidrojen ve hidrojene benzer atomlar, için mümkündür. Diğer atomlar için yaklaşık yöntemler kullanılarak çözümler yapılmaktadır ve yapılan bu çözümlerde, tek elektronlu atomik sistemler için Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilen sonuçlar kullanılmaktadır. Bu nedenle, hidrojen ve hidrojene benzer sistemler için Schrödinger denkleminin çözümü incelenmelidir. Bundan sonraki kısımda hidrojen ve hidrojene benzer, tek elektronlu sistemler incelenecektir.

2.2. Hidrojen Atomu

Hidrojen ve benzeri atomlar, Ze kadar pozitif yük taşıyan çekirdek ve bir elektrondan oluşmuş en basit atomik sistemdir. Elektron ve çekirdek arasındaki elektrostatik çekim potansiyel enerjisi

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \quad (2.20)$$

elektron ile çekirdek arasındaki uzaklığa bağlıdır ve küresel simetriktir. m kütleli elektron, M kütleli çekirdek etrafında dolandığı için problem iki parçacık (cisim) problemidir. Bu nedenle formüllerde, kütle yerine indirgenmiş kütle $\mu = \frac{mM}{m+M}$ bağıntısı kullanılacaktır. (2.20) ifadesi (2.7) eşitliğinde yerine yazılırsa sistemin hamiltonyeni;

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \quad (2.21)$$

şeklinde ifade edilir. Bu ifade Schrödinger denkleminde yerine yazılırsa;

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \right] \psi(r) = E\psi(r) \quad (2.22)$$

elde edilir. Atomlar küreye benzedikleri için, (2.22) denklemini çözmek için kullanılacak en uygun koordinat sistemi küresel koordinatlardır. Bu durumda geçerli

olan (2.13) denkleminde göre radyal dalga fonksiyonunun sağladığı Schrödinger denklemi

$$\frac{d^2 u_{El}(r)}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V_{etkin}(r)] u_{El}(r) = 0 \quad (2.23)$$

ve etkin potansiyel

$$V_{etkin}(r) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \quad (2.24)$$

olarak yazılır.

Etkin potansiyel, r uzaklığının büyük değerlerinde sıfıra gitmektedir. $E > 0$ durumunda, fiziksel olarak kabul edilebilir u_{El} çözümleri için enerji değerleri sürekli spektruma sahiptir ve bağlı olmayan durumları ifade eder. Bağlı durumlar, $E < 0$ durumlarıdır ve hidrojen ve benzeri atomlar için bu enerji durumları incelenecektir.

(2.23) denkleminin çözümünü bulmak için, $\rho = \left(-\frac{8\mu E}{\hbar^2}\right)^{1/2} r$ dönüşümü ve boyutsuz

$$\lambda = \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)\hbar} \left(-\frac{\mu}{2E}\right)^{1/2} = Z\alpha \left(-\frac{\mu c^2}{2E}\right)^{1/2} \quad (2.25)$$

niceliği tanımlanır. Bu tanımlar (2.23) bağıntısında kullanılırsa

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} \right] u_{El}(\rho) = 0 \quad (2.26)$$

olarak yazılır. $u_{El}(\rho)$ 'nin asimtotik davranışını anlamak için $\rho \rightarrow \infty$ limit durumu incelenirse (2.26) denklemindeki ρ^{-2} ve ρ^{-1} ile orantılı ikinci ve üçüncü terimler, dördüncü terimin yanında ihmal edilir ve bu durumda oluşan asimtotik denklemin genel çözümü, bir polinom ve asimtotik çözümün çarpımı şeklindedir. Denklemin çözümleri, $e^{\pm\rho/2}$ şeklinde olup, fiziksel olan çözüm yalnızca üstel olarak negatif olan çözümdür. $f(\rho)$ bir polinom olmak üzere denklemin genel çözümü;

$$u_{El}(\rho) = e^{-\rho/2} f(\rho) \quad (2.27)$$

şeklinde yazılır ve radyal fonksiyonu bulmak için $f(\rho)$ fonksiyonunun bilinmesi gerekmektedir. Bu amaç için (2.27) eşitliği (2.26) diferansiyel denkleminde yerine

yazılırsa, $f(\rho)$ fonksiyonun sağladığı diferansiyel denklem elde edilir. Bu denklemin çözümleri

$$f(\rho) = \rho^{l+1} g(\rho) \quad (2.28)$$

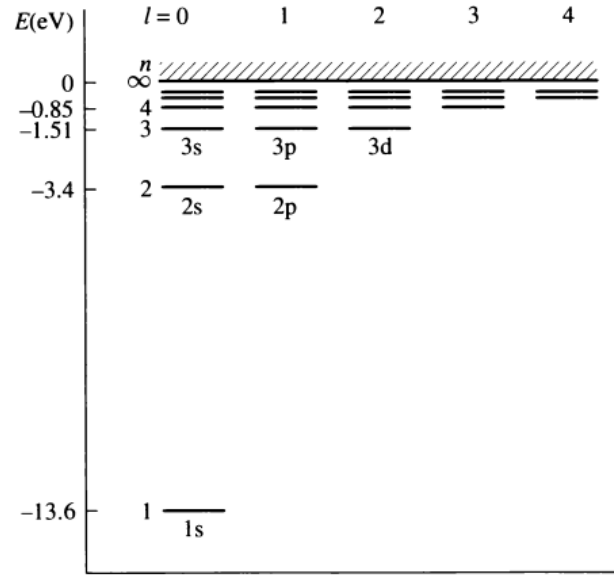
şeklindedir. Burada $g(\rho)$ toplam içeren bir seri şeklindedir. Şimdiki problem bu serideki katsayıları bulmaktır. (2.27) ile (2.28) eşitliklerine göre, $u_{El}(\rho)$ radyal fonksiyonu orijin yakınlarında ρ^{l+1} fonksiyonuna bağlı olarak sıfıra gitmelidir. (2.28) eşitliği $f(\rho)$ fonksiyonunun sağladığı diferansiyel denklemde yerine yazılırsa, $g(\rho)$ fonksiyonunun sağladığı ikinci dereceden lineer diferansiyel denklem elde edilir. $g(\rho)$ seri ifadesinin birinci ile ikinci dereceden türevleri alınarak bu diferansiyel denklemde yerine yazılır ve fiziksel çözümlere ulaşmak için gerekli işlemler yapılırsa bağlı durumlara karşılık gelen, negatif enerji durumlarında enerji özdeğerlerinin kesikli olduğu görülür. Bu durumda bağlı durum enerji özdeğerleri

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{\mu}{2\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{n^2} \\ E_n &= -\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)a_\mu} \frac{Z^2}{2n^2} \\ E_n &= -\frac{1}{2} \mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}, \quad n=1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (2.29)$$

olarak bulunur. Burada, a_μ düzeltilmiş Bohr yarıçapıdır ve elektronun kütlesi cinsinden

$$a_\mu = \frac{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2}{\mu e^2} = \frac{m}{\mu} a_0 \quad (2.30)$$

olarak verilmektedir. Bu eşitlikteki $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$ Bohr yarıçapıdır. Genellikle, kuantum fiziğinde uzaklıklar Bohr yarıçapı cinsinden ifade edilir. Hidrojen atomunun enerji spektrumuna ait grafik Şekil 2.2.'deki gibidir.



Şekil 2.2. Atomik hidrojenin enerji düzeyleri.

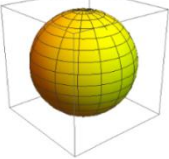
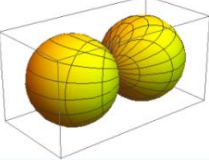
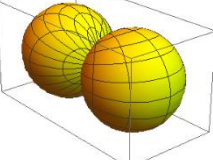
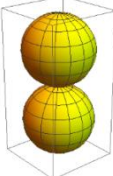
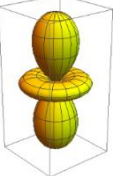
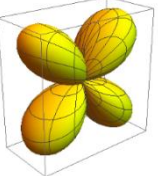
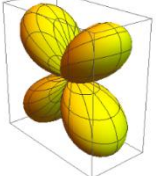
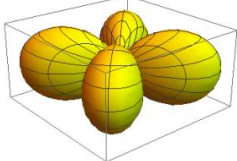
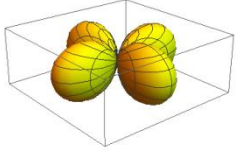
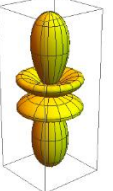
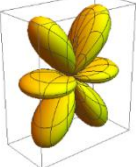
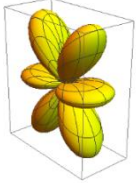
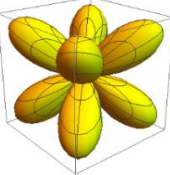
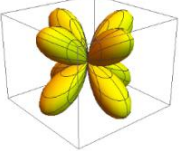
(2.29) eşitliğinden görüldüğü üzere enerji özdeğerleri sadece baş kuantum sayısına bağlı olup, yörüngesel açısal momentum ile manyetik kuantum sayılarına bağlı değildir. Spektroskopide $n=1,2,3,\dots$ değerlerini almaktadır. n 'in aldığı bu değerler spektroskopide, sırasıyla, $K, L, M, \dots$ olarak gösterilir ve kabuk olarak adlandırılır. Baş kuantum sayısının aldığı değerlere göre yörüngesel açısal momentum kuantum sayısı $l=0,1,2,3,\dots,n-1$ 'e kadar değer almaktadır. l 'nin aldığı bu değerler de spektroskopik olarak, Şekil 2.2.'de gösterildiği gibi s, p, d, f olarak gösterilmektedir ve atomik orbitaller olarak isimlendirilir. Atomlardaki elektronik diziliş $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \dots$ şeklinde gösterilmektedir. Bu gösterimde $s, p, d, \dots$ 'ler yörüngesel açısal momentum kuantum sayısının aldığı değerleri, bu gösterimlerin önündeki rakamlar ise (örneğin $1s^2$ 'deki 1) baş kuantum sayısını yani bu örnek için K kabuğunu göstermektedir. Sembollerin üzerindeki rakamlar ise o yörüngede bulunan elektron sayısını göstermektedir. Herhangi bir yörüngeye yerleşecek maksimum elektron sayısı $2(2l+1)$ kadardır. Atomu belirleyen bir başka kuantum sayısı manyetik açısal momentum kuantum sayısı m_l 'dir. l kuantum sayısının alacağı her değer için manyetik kuantum sayısı $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ 'ye kadar $(2l+1)$ tane değer almaktadır.

$Y_{lm}(\theta, \phi)$ küresel harmonikler, atomik yörüngelerin şekillerini ve uzaysal dalga fonksiyonlarının açısal kısmını belirleyen fonksiyonlardır. Küresel harmonikler hem

açılara hem de l ve m_l kuantum sayılarına bağlıdır. Küresel harmoniklerin θ açısına bağlı kısmı reel olan bağlı Legendre polinomlarıdır. Azimuthal açığa (ϕ) bağlı kısım, $e^{im\phi}$ şeklinde olduğu için küresel harmoniklerin mutlak kareleri ϕ açısından bağımsızdır (küresel harmonikler üçüncü bölümde incelenecektir). Atomik yörüngelerin şekilleri oluşturulurken l ve m_l kuantum sayılarına bağlı olarak $|Y_{lm}(\theta, \phi)|^2$ 'lerin grafikleri çizilir. Bu çizim baş kuantum sayısına bağlı değildir. Birkaç l ve m_l sayısına bağlı olarak θ açısına karşılık küresel harmoniklerin grafikleri Şekil 2.3.'te gösterilmektedir². Şekil 2.3. (a)'da görüldüğü gibi tüm s yörüngeleri küresel simetriktir. Yani açılardan bağımsız olup yarıçapı sabit olan bir küre şeklindedirler.



²Atomik orbitallerin üç boyutlu gösterimlerinin grafikleri Mathematica programında çizilmiştir.

l					
0					
	s				
1					
	p_x	p_y	p_z		
2					
	d_{z^2}	d_{zx}	d_{yz}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$
3					
	f_{z^3}	f_{xz^2}	f_{yz^2}	f_{xyz}	$f_{z(x^2-y^2)}$

Şekil 2.3. Bazı atomik orbitallerin spektroskopik ve üç boyutlu gösterimleri.

Tek elektronlu atomlar için Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilmiş, (2.29) eşitliğinden görüldüğü gibi tek elektronlu atomlarda kuantize olmuş enerji düzeyleri yalnızca n baş kuantum sayısına bağlıdır. Şekil 2.2’den görüldüğü üzere; taban durumu enerji $(E_1 = -13.6Z^2 \text{ eV})$ düzeyi $n=1$ kuantum sayısına karşılık gelmektedir. Taban düzeyinde $l = m_l = 0$ değerlerini alacağı için bu durum spektroskopik olarak yalnızca 1s ile gösterilmektedir. Bu enerji düzeyinin üzerindeki $n=2,3,4, \dots$ kuantum sayılarına karşılık gelen enerji düzeyleri, uyarılmış enerji düzeyleri olarak adlandırılır. Birinci uyarılmış düzey, $n=2$ kuantum sayısına (L kabuğu) karşılık gelmektedir. Dolayısıyla; yörüngesel açısal momentum kuantum sayısı $l=0,1$ değerlerini alacaktır. $l=0$ için $m_l=0$ ’dır (1-tane) ve bu durum spektroskopik olarak 2s, $l=1$ için ise $m_l = -1,0,1$ (3-tane) değerlerini almaktadır. Bu durum ise spektroskopide 2p ile gösterilir. Diğer uyarılmış düzeyler de l ’nin, n ’e bağlı olarak alacağı değerlere göre Şekil 2.2.’de gösterildiği gibi temsil edilmektedir. Genel dalga fonksiyonu küresel harmoniklere, küresel harmonikler de l ve m_l kuantum sayılarına bağlı oldukları için uyarılmış enerji düzeylerinin tümü katlıdır. Örneğin; birinci uyarılmış düzey 4-katlı (2s–bir ve 2p–üç tane), ikinci uyarılmış düzey 9-katlı (3s–bir, 2p–üç ve 3d–5 tane) olmaktadır. Genel dalga fonksiyonu hem l hem de m kuantum sayılarına bağlı olduğu için, aynı enerji özdeğerine, spinden bağımsız olarak, n^2 tane dalga fonksiyonu karşılık gelmektedir.

Şekil 2.2.’den görüldüğü gibi, baş kuantum sayısının değeri arttıkça enerji düzeyleri arasındaki fark azalarak enerji düzeyleri birbirine yaklaşmakta ve $n \rightarrow \infty$ limit durumunda sıfır değerini almaktadır. Hidrojen atomunda elektronun çekirdeğe olan uzaklığı kuantizedir ve n sayısı ile doğru orantılıdır. Dolayısıyla n ’in çok büyük değer almasına yani elektronun koparak serbest hale gelmesine neden olur. Bu, aynı zamanda iyonlaşma enerjisi olarak tanımlanır. Buna göre hidrojen atomundaki elektronu iyonlaştırmak için 13,6eV enerji vermek gerekmektedir.

Enerji özfonksiyonlarını elde etmek için $g(\rho)$ fonksiyonunun sağladığı ikinci dereceden lineer diferansiyel denklem, bağlı Laguerre diferansiyel denklemi ile karşılaştırılırsa aynı matematiksel yapıda oldukları görülür (Arfken and Weber, 2001). Bağlı Laguerre diferansiyel denkleminin çözümü, bağlı Laguerre polinomları olduğu için hidrojen ve hidrojene benzer atomlar için uzaysal dalga fonksiyonunun

fiziksel olarak kabul edilebilir radyal kısmı, *bağlı Laguerre polinomları* olarak alınmalıdır. $g(\rho)$ fonksiyonunun sağladığı diferansiyel denkleminin fiziksel olarak kabul edilebilir çözümlerinin $L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$ bağlı Laguerre polinomlarının bir sabitle çarpımı olduğu görülmektedir. Bu durumda hidrojen ve hidrojene benzer atomlar için uzaysal dalga fonksiyonunun radyal kısmı

$$R_{nl}(r) = Ne^{-\rho/2} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1} \quad (2.31)$$

olarak yazılır (Griffiths, 1995). Bu eşitliklerdeki N sabittir ve değeri normalizasyon koşulu kullanılarak elde edilir. Burada R_{El} sembolü yerine, radyal dalga fonksiyonunun n baş kuantum ve l yörüngesel açısal momentum kuantum sayılarına bağlı olduğunu göstermek için R_{nl} gösterimi kullanılmıştır.

(2.9) eşitliği kullanılarak, hidrojen ve hidrojene benzer atomların kesikli enerji spektrumlarına karşılık gelen spinden bağımsız uzaysal genel dalga fonksiyonu

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.32)$$

olarak yazılır. Uzaysal dalga fonksiyonun radyal kısmını (2.31), açısal kısmını ise küresel harmonikler oluşturur. Eğer (2.32) dalga fonksiyonu tüm uzay üzerinden normalize edilirse

$$\int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi |\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 = 1 \quad (2.33)$$

eşitliği yazılır. Bu integralde integrallerin sınırları sabit olduğu için, bu integral integrallerin çarpımı şeklinde yazılır. Küresel harmoniklerin diklik koşulu kullanılırsa, normalizasyon koşulu

$$\int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1 \quad (2.34)$$

şeklinde yazılır. Buna göre; tek elektronlu atomların normalizasyon koşulu açılardan bağımsız olup küresel simetriktr. Radyal fonksiyon yerine (2.31) eşitliği yazılırsa, normalizasyon koşulu

$$|N|^2 \left(\frac{na_\mu}{2Z} \right)^3 \int_0^\infty e^{-\rho} \rho^{2l} [L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)]^2 \rho^2 d\rho = 1 \quad (2.35)$$

ile ifade edilir. Bağlı Laguerre polinomları için diklik bağıntısı kullanılarak bu eşitlikteki integral değeri (Arfken and Weber, 2001):

$$\int_0^{\infty} e^{-\rho} \rho^{2l} [L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)]^2 \rho^2 d\rho = \frac{2n[(n+l)!]}{(n-l-1)!} \quad (2.36)$$

olarak bulunur. Bu eşitlik (2.35) eşitliğinde kullanılırsa, normalizasyon katsayısı elde edilir. Bu normalizasyon katsayısı (2.31) eşitliğinde yerine yazılırsa, normalize edilmiş hidrojen ve benzeri atomların radyal dalga fonksiyonu bağlı Laguerre polinomları cinsinden

$$R_{nl}(r) = - \left\{ \left(\frac{2Z}{na_{\mu}} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]} \right\}^{1/2} \rho^l e^{-\rho/2} L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \quad (2.37)$$

olarak yazılır (Bransden and Joachain, 2000). Bu eşitlikte

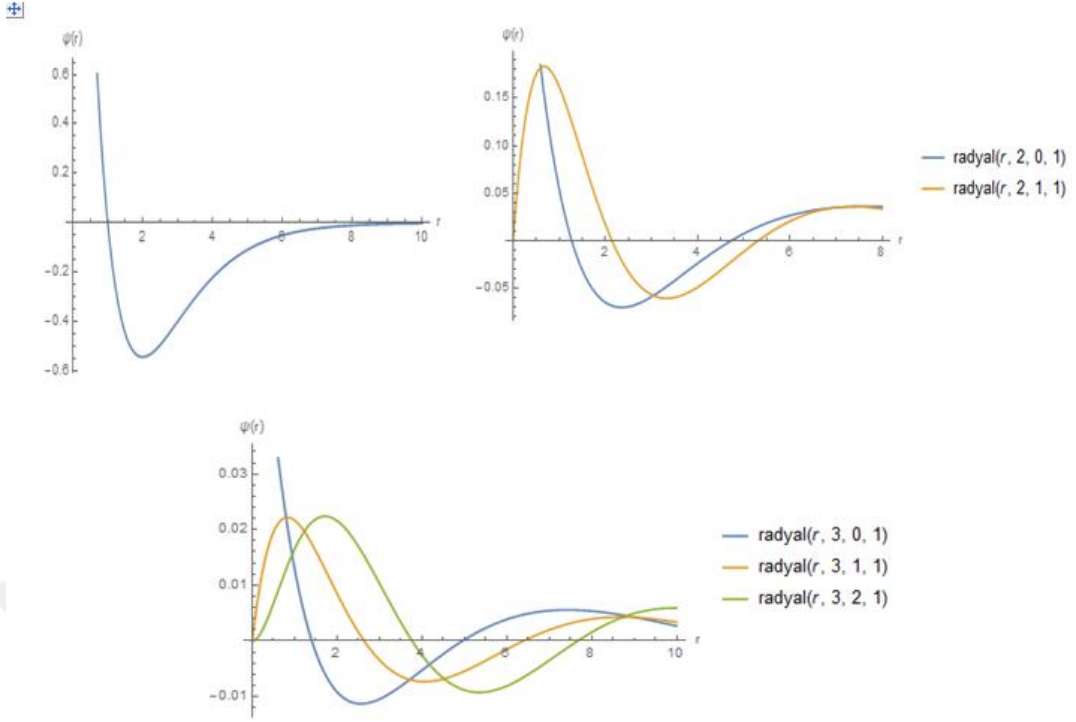
$$\rho = \frac{2Z}{na_{\mu}} r, \quad a_{\mu} = \frac{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2}{\mu e^2} \quad (2.38)$$

tanımları kullanılmıştır. (2.37) eşitliği kullanılarak, $n = 1, 2, 3$ kuantum sayıları için herhangi bir hidrojen ve hidrojene benzer atomların radyal dalga fonksiyonları

$$\begin{aligned} R_{10}(r) &= 2 \left(Z / a_{\mu} \right)^{3/2} \exp(-Zr / a_{\mu}) \\ R_{20}(r) &= 2 \left(Z / 2a_{\mu} \right)^{3/2} (1 - Zr / 2a_{\mu}) \exp(-Zr / 2a_{\mu}) \\ R_{21}(r) &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(Z / 2a_{\mu} \right)^{3/2} (Zr / a_{\mu}) \exp(-Zr / 2a_{\mu}) \\ R_{30}(r) &= 2 \left(Z / 3a_{\mu} \right)^{3/2} (1 - 2Zr / 3a_{\mu} + 2Z^2 r^2 / 27a_{\mu}^2) \exp(-Zr / 3a_{\mu}) \\ R_{31}(r) &= \frac{4\sqrt{2}}{9} \left(Z / 3a_{\mu} \right)^{3/2} (1 - Zr / 6a_{\mu}) (Zr / a_{\mu}) \exp(-Zr / 3a_{\mu}) \\ R_{32}(r) &= \frac{4}{27\sqrt{10}} \left(Z / 3a_{\mu} \right)^{3/2} (Zr / a_{\mu})^2 \exp(-Zr / 3a_{\mu}) \end{aligned} \quad (2.39)$$

olarak yazılır (Griffiths, 1995). Bu fonksiyonların uzaklığa bağlı olarak davranışları Şekil 2.4.'de gösterilmektedir³.

³ Radyal dalga fonksiyonlarının grafikleri Mathematica programı çalıştırılarak çizilmiştir.



Şekil 2.4. Hidrojen ve hidrojen benzeri atom için R_{nl} radyal dalga fonksiyonu

(2.39) eşitlikleri ve küresel harmonikler kullanılarak, K , L ve M kabukları ($n=1,2,3$) için uzaysal dalga fonksiyonları, spektroskopik gösterimleri ile birlikte Tablo 2.1’de verilmiştir. Spektroskopik gösterimlerde, $l \neq 0$ durumları için, manyetik kuantum sayısının alacağı değerler alt indis olarak gösterilmiştir.

Tablo 2.1. İlk üç kabuk için normalize edilmiş uzaysal dalga fonksiyonları ve spektroskopik gösterimleri.

Kuantum Sayıları				Spektroskopik Gösterim	Uzaysal Dalga Fonksiyonu
Kabuk	n	l	m		$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$
K	1	0	0	1s	$\frac{1}{\sqrt{\pi}}(z/a_{\mu})^{3/2} \exp(-Zr/a_{\mu})$
L	2	0	0	2s	$\frac{1}{2\sqrt{2\pi}}(z/a_{\mu})^{3/2}(1 - Zr/2a_{\mu}) \exp(-Zr/2a_{\mu})$
		1	0	2p ₀	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(z/a_{\mu})^{3/2}(Zr/a_{\mu}) \exp(-Zr/2a_{\mu}) \cos\theta$
			± 1	2p _{± 1}	$\mp \frac{1}{8\sqrt{\pi}}(z/a_{\mu})^{3/2}(Zr/a_{\mu}) \exp(-Zr/2a_{\mu}) \sin\theta \exp(\pm i\phi)$
M	3	0	0	3s	$\frac{1}{3\sqrt{3\pi}}(z/a_{\mu})^{3/2}(1 - Zr/3a_{\mu} + 2Z^2r^2/27a_{\mu}^2) \exp(-Zr/3a_{\mu})$
		1	0	3p ₀	$\frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{\pi}}(z/a_{\mu})^{3/2}(1 - Zr/6a_{\mu})(Zr/a_{\mu}) \exp(-Zr/3a_{\mu}) \cos\theta$
			± 1	3p _{± 1}	$\mp \frac{2}{27\sqrt{\pi}}(z/a_{\mu})^{3/2}(1 - Zr/6a_{\mu})(Zr/a_{\mu}) \exp(-Zr/3a_{\mu}) \sin\theta \exp(\pm i\phi)$
		2	0	3d ₀	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}}(z/a_{\mu})^{3/2}(Z^2r^2/a_{\mu}^2) \exp(-Zr/3a_{\mu})(3\cos^2 - 1)$
			± 1	3d _{± 1}	$\mp \frac{1}{81\sqrt{\pi}}(z/a_{\mu})^{3/2}(Z^2r^2/a_{\mu}^2) \exp(-Zr/3a_{\mu}) \sin\theta \cos\theta \exp(\pm i\phi)$
			± 2	3d _{± 2}	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}}(z/a_{\mu})^{3/2}(Z^2r^2/a_{\mu}^2) \exp(-Zr/3a_{\mu}) \sin^2\theta \exp(\pm 2i\phi)$

2.3. Yaklaşık Yöntemler

Bu bölümün daha önceki kısımlarında analitik olarak çözümü yapılabilen kuantum mekaniksel sistemler incelenmiştir. Fiziksel sistemler, sürekli olarak çevresiyle etkileşim içinde olduğu için sistem karmaşıklaşır ve sistemin analitik olarak çözümü zorlaşır. Bir sistemin çözümünün yapılabilmesi için kararlı durumda olması gerekir. Bu şartları sağlayan sistem sayısı oldukça azdır ve bu nedenle kuantum mekaniğinde analitik olarak tam çözülebilen problem sayısı oldukça azdır. Kuantum mekaniksel sistemlerin analitik olarak çözümü, sistemler için yazılan diferansiyel denklemin çözümlerinin bilinmesi veya sistemin hamiltonyen fonksiyonunun kısımlarına ayrıldığı durumlarda yapılabilir. Bu koşulların sağlanmadığı durumlarda, çözüme ulaşmak için yaklaşık yöntemler kullanılmaktadır. Genel olarak kullanılan yaklaşık yöntemler; tedirgeme, değişim ve Wentzel, Kramers ve Brillouin (WKB) yöntemleridir.

2.3.1. Tedirgeme Yöntemi

Tedirgeme yöntemi ile sistemin toplam enerjisi ve dalga fonksiyonları yaklaşık olarak hesaplanmaktadır. Bu yöntemin kullanılabilmesi için öncelikle, $\hat{H}_0$ tedirgin edilmemiş ve $\hat{H}'$ tedirginmiş hamiltonyenleri göstermek üzere, sistemin toplam hamiltonyen işlemcisi $\hat{H}$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}' \quad (2.40)$$

şeklinde yazılmalıdır. Eşitlikteki λ parametresi, $\lambda < 1$ koşulunu sağlayan gerçel tedirgeme parametresidir. Yöntemin kullanılabilmesi için tedirginmiş kısma ait hamiltonyenin, tedirginmemiş hamiltonyen yanında çok çok küçük olması yani, $\hat{H}_0 \gg \hat{H}'$ koşulunun sağlanması ve aynı zamanda $\hat{H}_0$ hamiltonyenine ait Schrödinger denkleminin analitik olarak tam çözülebilmesi gerekmektedir.

Sistemin hamiltonyeni zamandan bağımsız ise zamandan bağımsız tedirgeme, zamana bağlı ise zamana bağlı tedirgeme yöntemi kullanılmaktadır. Zamandan bağımsız tedirgeme yöntemi, sistemin enerjisinin katlı olup olmamasına göre iki farklı durumda incelenir. Birinci; katlı olmayan durumlar için tedirgeme ikincisi ise katlı durumlar için tedirgeme yöntemidir.

2.3.1.1. Katlı Olmayan Durumlar İçin Tedirgeme Yöntemi

İlk defa Schrödinger tarafından önerilen tedirgeme yöntemi (Schrödinger-Rayleigh yöntemi) zamandan bağımsız özdeğer denklemi olan

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad (2.41)$$

denkleminin çözülebilmesi için yaklaşık çözüm sunan bir yöntemdir. Denklemi sağlayan özdeğer ve özfonksiyonlar seri toplam şeklinde ifade edilir. Bu ifadeler (2.40) hamiltonyen ifadesinde yerine yazılır ve elde edilen denklem λ parametresinin kuvvetlerine göre düzenlenirse ilk olarak;

$$\hat{H}_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad (2.42)$$

tedirgenmemiş Schrödinger denklemi elde edilir. Bu denklemde, parantez içerisinde kullanılan (0) gösterimi, özdeğer ve özfonksiyonların tedirgin edilmemiş sistemin çözümünden elde edilen nicelikler olduğunu göstermektedir. Katlı olmayan enerji düzeylerine karşılık gelen özfonksiyonlar

$$\psi_i^{(0)}|\psi_j^{(0)} = \delta_{ij} \quad (2.43)$$

ortonormallik şartını sağlamaktadır. Oluşan denklemde diğer terimler ise tedirgenmiş kısımdan gelen katkıları ifade eder ve bu terimler λ 'nın kuvvet serisi şeklinde düzenlenirse ve gerekli işlemler yapılırsa katlı olmayan durumlar için enerji özdeğerlerine birinci ve ikinci dereceden gelen katkılar;

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (2.44)$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{\hat{H}'_{nk} \hat{H}'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = \sum_{k \neq n} \frac{|\hat{H}'_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (2.45)$$

ve toplam dalga fonksiyonu

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)}$$

olmak üzere, dalga fonksiyonuna birinci ve ikinci dereceden katkılar

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{k \neq n} \frac{\hat{H}'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)} \quad (2.46)$$

$$\psi_i^{(2)} = \sum_{l \neq n} \left[\sum_{k \neq n} \frac{\hat{H}'_{lk} \hat{H}'_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} - \frac{\hat{H}'_{nn} \hat{H}'_{ln}}{(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})^2} \right] \psi_l^{(0)} - \frac{1}{2} \sum_{k \neq n} \frac{|\hat{H}'_{kn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} \psi_n^{(0)} \quad (2.47)$$

elde edilir. İkinci dereceden katkının hesaplanabilmesi için, birinci dereceden tedirgin dalga fonksiyonunun bilinmesi gerekmektedir. Tedirgeme yönteminde yüksek dereceden katkıların hesaplanması için, alt dereceden tüm tedirgeme terimlerinin hesaplanması gerekmektedir.

Hidrojen atomunda taban durumu için toplam enerji, bir elektronun kinetik enerjisi ile çekirdek-elektron arasındaki etkileşim enerjisidir. Burada çekirdek ile elektron arasında kütle çekim kuvveti mevcuttur ve bu kuvvet göz önüne alındığında enerjiye gelecek katkı, katlı olmayan durumlar için zamandan bağımsız tedirgeme teorisi ile hesaplanır.

2.3.1.2. Katlı Olan Durumlar İçin Tedirgeme Yöntemi

Tedirgin edilmemiş sisteme ait enerji özdeğerlerinin katlı olması, birbirinden bağımsız birden fazla özfonksiyonun aynı enerji özdeğerine karşılık gelmesi demektir. Bu duruma sahip sistemlerin, enerjisini ve özfonksiyonlarını hesaplamada Rayleigh-Schrödinger yöntemi kullanılırsa (2.45), (2.46) ve (2.47) gibi denklemlerin paydaları sıfıra gidebileceği problemi ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, katlı durumları incelemek için farklı bir yöntemin uygulanması gerekmektedir.

(2.42) ile verilen tedirgin edilmemiş $E_n^{(0)}$ enerji özdeğerlerinin α tane aynı enerji özdeğerlerine karşılık gelen özfonksiyona sahip olduğunu ve dalga fonksiyonu da $\psi_{nr}^{(0)} (r=1, 2, \dots, \alpha)$ olarak tanımlansın. Birbirine dik olan-olmayan katlı fonksiyonlar, $E_n^{(0)} \neq E_l^{(0)}$ koşulunu sağlayan farklı enerji özdeğerlerine karşılık gelen $\psi_l^{(0)}$ özfonksiyonlarına diktirler. Katlı özfonksiyonların çizgisel birleşimleri alınarak, bu fonksiyonlar ortonormalleştirilebilir. Böylece,

$$\psi_{nr}^{(0)} | \psi_{ns}^{(0)} = \delta_{rs} (r, s = 1, 2, \dots, \alpha) \quad (2.48)$$

eşitliğinin sağlanması gerekmektedir. C_{rs} bilinmesi gereken çizgisel birleşim katsayısı olmak üzere, katlı tedirgin edilmemiş özfonksiyonların çizgisel birleşimi alınarak bulunan dalga fonksiyonları $\chi_{nr}^{(0)}$

$$\chi_{nr}^{(0)} = \sum_{s=1}^{\alpha} C_{rs} \psi_{ns}^{(0)}, \quad (r=1, 2, \dots, \alpha) \quad (2.49)$$

yazılır ve böylece tedirgin edilmiş dalga fonksiyonları

$$\psi_{nr} = \chi_{nr}^{(0)} + \lambda \psi_{nr}^{(1)} + \lambda^2 \psi_{nr}^{(2)} + \dots \quad (2.50)$$

ile tedirgin edilmiş enerji değerleri

$$E_{nr} = E_n^{(0)} + \lambda E_{nr}^{(1)} + \lambda^2 E_{nr}^{(2)} + \dots \quad (2.51)$$

olarak yazılır. (2.50) ve (2.51) eşitlikleri (2.41) denkleminde yerlerine yazılır ve elde edilen eşitlik λ 'nın artan kuvvet serisi şeklinde düzenlenerek gerekli matematiksel işlemler yapılırsa

$$H'_{nu,ns} \equiv \psi_{nu}^{(0)} |H'| \psi_{ns}^{(0)} \quad (2.52)$$

matris elemanları olmak üzere

$$\sum_{s=0}^{\alpha} C_{rs} [H'_{nu,ns} - E_{nr}^{(1)} \delta_{us}] = 0, \quad (u=1, 2, \dots, \alpha) \quad (2.53)$$

denklemini elde edilir. Bu ifade, α tane $C_{r1}, C_{r2}, \dots, C_{r\alpha}$ bilinmeyen niceliklerinden oluşmuş homojen ve çizgisel bir denklemdir. (2.53) eşitliğinin sağlanması ve çözümlerinin bulunması için köşeli parantez içerisinde verilen ifadenin determinantının sıfıra eşit olması gerekmektedir. Böylece

$$\det |H'_{nu,ns} - E_{nr}^{(1)} \delta_{us}| = 0, \quad (s, u=1, 2, \dots, \alpha) \quad (2.54)$$

eşitliği elde edilir. $E_{nr}^{(1)}$ 'in α tane kökünün bulunduğu bu denklem *seküler denklem* olarak adlandırılır. Denklemin çözümünden elde edilen gerçel $E_{n1}^{(1)}, E_{n2}^{(1)}, \dots, E_{n\alpha}^{(1)}$ kökleri birbirinden farklı ise enerji düzeyindeki katlılık tamamen, köklerden bazıları birbirine eşit ise enerji düzeylerindeki katlılık kısmen ortadan kalkar. Yüksek dereceden tedirgemeler göz önüne alınırsa, katlılıklar tamamen ortadan kalkmış olur.

Seküler denklemde determinantı alınacak matriste köşegen olmayan elemanların tümü sıfıra eşittir. Bu durumda seküler denklem

$$\begin{vmatrix} H'_{n1,n1} - E_{nr}^{(1)} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & H'_{n2,n2} - E_{nr}^{(1)} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & H'_{n\alpha,n\alpha} - E_{nr}^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.55)$$

olarak yazılır. Böylece (2.49) ve (2.53) eşitliklerinden görüldüğü gibi, tedirgeme hamiltonyeni için düzeltilmiş sıfırıncı derece dalga fonksiyonu ile başlangıçtaki tedirgin edilmemiş $\psi_{nr}^{(0)}$ dalga fonksiyonlarına eşittir ve seküler denklemin köklerinden bulunacak $E_{nr}^{(1)}$ enerji düzeltme terimleri

$$E_{nr}^{(1)} = \hat{H}'_{nr,nr} \quad (r = 1, 2, \dots, \alpha) \quad (2.56)$$

eşitliği kullanılarak bulunur.

Hidrojen ve hidrojene benzer atomlar incelenirken sisteme ait gerçek enerji değerlerini bulmak için; rölativistik katkıların, spin-yörünge etkileşmelerinin, dış alanların hesaplamalara katılması gerektiği belirtilmişti. Tedirgeme yöntemine örnek olarak daha sonraki kısımlarda bu etkiler incelenecektir.

2.3.2. Değişim Yöntemi

Tedirgenmemiş hamiltonyenin, tedirgenmiş hamiltonyenin yanında küçük olduğu ($\hat{H}_0 \gg \hat{H}'$ koşulunun sağlanmadığı) durumda sistemin enerjisini ve dalga fonksiyonlarını bulmak için değişim yöntemi kullanılır. Sistemin tam hamiltonyeni analitik olarak çözülemediği için; değişim yönteminde, tedirgeme yönteminden farklı olarak, sistemi temsil eden dalga fonksiyonu yerine deneme fonksiyonları kullanılır. Çeşitli parametrelere bağlı deneme dalga fonksiyonları sisteme ait sınır koşullarını sağlamalıdır. Bu fonksiyonlar kullanılarak sistemin hamiltonyeninin ortalaması bulunur. Bu ortalama, uzaysal koordinatlar üzerinden alındığı için elde edilen sonuç, deneme fonksiyonlarının bağlı olduğu parametre/parametrelere bağlıdır. Bu parametreler değiştirilerek elde edilen ortalama değer minimum değeri bulunur. Bu ortalama değeri minimum yapan parametre/parametreler, ortalama değer ifadesinde ve deneme fonksiyonunda yerine yazılarak sistemin minimum enerjisi ve bu enerjiye

karşılık gelen dalga fonksiyonu bulunur. Özetle; değişim yönteminin hedefi, sistemin hamiltonyeni kullanılarak taban durumu enerjisini ve taban durum dalga fonksiyonunu elde etmektir.

ϕ mutlak karesi integrale edilebilir bir fonksiyon olmak üzere, bu fonksiyonlar kullanılarak sistem için yazılan zamandan bağımsız hamiltonyenin hesaplanacak ortalama değeri, yine bu fonksiyona bağlı olacak enerji büyüklüğünde bir nicelik verecektir. Buna göre; enerjiyi ifade eden ϕ fonksiyoneli

$$E[\phi] = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \quad (2.57)$$

şeklinde tanımlanabilir. Burada integral, sistemi tanımlayan tüm koordinatlar üzerinden alınmalıdır. ϕ fonksiyonu, ψ_n özfonksiyonlardan birine eşit ise $H\phi = E_n\phi$ özdeğer denklemini sağlar ve böylece; (2.57) eşitliği buna göre tekrar yazılırsa

$$E[\phi] = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{E_n \langle \phi | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = E_n \quad (2.58)$$

şeklinde olur. Bu eşitliği sağlayan herhangi bir ϕ fonksiyonu, sisteminde bir özfonksiyonudur.

(2.57) eşitliği, hesaplanan değer gerçekte E_0 taban durum enerjisinin üst sınırına eşit olmalıdır. Karesi integrale edilebilir ϕ fonksiyonu $\hat{H}$ hamiltonyeninin özfonksiyonları cinsinden seriye açılırsa,

$$\phi = \sum_n a_n \psi_n \quad (2.59)$$

olarak yazılır ve bu değer (2.57) eşitliğinde yerine yazılırsa $E[\phi]$ değeri

$$E[\phi] = \frac{\sum_n |a_n|^2 E_n}{\sum_n |a_n|^2} \quad (2.60)$$

şeklinde elde edilir. Bu eşitlik elde edilirken $H\psi_n = E_n\psi_n$ ve $\langle \phi | \phi \rangle = \sum_n |a_n|^2$ eşitlikleri kullanılmıştır. Bu eşitliğin her iki tarafından taban durum enerjisi E_0 çıkartılırsa

$$E[\phi] - E_0 = \frac{\sum_n |a_n|^2 (E_n - E_0)}{\sum_n |a_n|^2} \quad (2.61)$$

eşitliği bulunur. Sistemin enerji özdeğerleri taban durum enerjisinden eşit veya büyük olacağı için, $E_n \geq E_0$, (2.61) eşitliğinin sağ tarafı pozitiftir. Buna göre;

$$E_0 \leq E[\phi] \quad (2.62)$$

ifadesi sağlanır. Bu ifadenin en küçük değeri, eşitlik durumunda sağlandığı için $E[\phi]$ taban durum enerjisinin üst limitine eşittir.

(2.62) ifadesi, sistemin taban durum enerjisini bulmak için kullanılan Rayleigh–Ritz değişim metodunun temelini oluşturmaktadır. Metot, farklı değişim parametrelerine bağlı ϕ deneme fonksiyonları kullanılarak $E[\phi]$ fonksiyonelinin hesaplanmasına dayanmaktadır. Buna göre hesaplanan $E[\phi]$ fonksiyoneli değişim parametrelerinin bir fonksiyonu olarak bulunur. Bu parametreler kullanılarak, ϕ fonksiyonları üzerinden bulunan $E[\phi]$ fonksiyonelinin en küçük değeri elde edilerek sistemin minimum enerjisi bulunmaya çalışılır.

2.3.3. WKB Yöntemi

Potansiyel enerji, konumun yavaş değişen bir fonksiyonu olduğunda kullanılan yaklaşımlardan biri WKB yaklaşımıdır. Bu metot 1926 yılında G. Wentzel, H. A. Kramers ve L. Brillouin tarafından ortaya atılmış olup daha sonra WKB yaklaşımı olarak adlandırılmıştır. Bu yaklaşım tek boyutta zamandan bağımsız Schrödinger denklemi kullanılarak, yaklaşık çözümler elde etmek için kullanılır. Özellikle bağlı durum enerjilerini ve parçacıkların potansiyel engelden tünelleme hızlarını hesaplamak için kullanılan yaklaşık yöntemdir.

$V(x)$ olarak verilen tek boyutlu potansiyel enerjinin sabit olduğu bir engel üzerine $E > V$ enerji ile sol taraftan gelen bir parçacık için

$$k_1 = \sqrt{2m(E - V) / \hbar^2} \quad (2.63)$$

olmak üzere, tüm bölgelerde parçacığı temsil eden dalga fonksiyonunun sabit genlik ve sabit dalga boyu $(\lambda = \frac{2\pi}{k})$ ilerleyen ve yansıyan dalgalardan oluştuğu $(\psi(x) = Ae^{\pm ik_1 x})$ bilinmektedir. Potansiyel enerji sabit değil de x 'in yavaş değişen

bir fonksiyonu ise genlik ve dalga boyu da konuma bağılı olarak yavaşça değişecektir. Benzer şekilde, potansiyel enerji tekrar sabit olmak üzere, parçacığın enerjisi $E < V$ ise, bu durumda çözümler

$$k_2 = \sqrt{2m(V - E) / \hbar^2} \quad (2.64)$$

olmak üzere, hiperbolik çözümler $(\psi(x) = Ae^{\pm k_2 x})$ şeklinde olacaktır. Potansiyel enerjinin sabit olmadığı durumlarda, hem A genliği ve hem de dalga sayısı k_2 konuma bağılı olarak yavaşça değişecektir.

Parçacığın sahip olabileceği her iki enerji durumunda da, klasik dönüm noktalarında problem oluşmaktadır. Çünkü klasik olarak bu noktalarda potansiyel enerji parçacığın enerjisine eşit olacak ve dolayısıyla hem k_1 hem de k_2 değerleri sıfıra eşit olacaktır. Bu da parçacığın dalga boyunun sonsuza gitmesi demektir. WKB yönteminin uygulandığı problemlerin çözümlerinin en zor kısmını düğüm noktalarının incelenmesi oluşturmaktadır.

Kütlesi m olan bir parçacık, zamandan bağımsız tek boyutlu $V(x)$ potansiyel enerji altında hareket ettiğinde, sistem için Schrödinger denklemi

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (2.65)$$

olarak yazılır ve potansiyel enerjinin sabit olduğu durumlarda çözümlerin düzlem dalga çözümleri

$$\psi(x) = A \left(\pm \frac{i}{\hbar} p_0 x \right) \quad (2.66)$$

olduğu bilinmektedir. Burada A bir sabiti ve

$$p_0 = [2m(E - V_0)]^{1/2} \quad (2.67)$$

parçacığın çizgisel momentumunu göstermektedir. Potansiyel enerji konuma göre yavaş bir şekilde değişirse parçacığa eşlik eden de Broglie dalga boyu

$$\lambda(x) = \frac{h}{p(x)} \quad (2.68)$$

ile verilmektedir. Klasik olarak, parçacığın herhangi bir x noktasındaki çizgisel momentumu, toplam enerji ile potansiyel enerji farkına bağılı olarak

$$p(x) = \{2m[E - V(x)]\}^{1/2} \quad (2.69)$$

şeklinde yazılır. Momentumun gerçel olması için $E > V$ koşulunun sağlanması gerekmektedir. Klasik olarak parçacık yalnızca bu enerji aralığında hareket edeceği için, enerjinin bu koşulu sağladığı bölge klasik bölge olarak adlandırılır. Bu nedenle WKB yöntemi *yarı klasik yöntem* olarak adlandırılır. Genel olarak parçacığı temsil eden dalga fonksiyonu kompleks bir fonksiyondur. Bu fonksiyon, konuma bağlı olarak değişen ve gerçel olan A genliği ile $S(x)$ fazı

$$\psi(x) = A(x) \exp[iS(x)] \quad (2.70)$$

olarak ifade edilebilir. (2.65) Schrödinger denklemi (2.69) eşitliği kullanılarak yeniden, parçacığın momentumu cinsinden

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2}\psi(x) \quad (2.71)$$

şeklinde yazılır ve (2.70) eşitliğinin ikinci dereceden türevi alınırsa

$$\frac{d^2A}{dx^2} - A\left(\frac{dS}{dx}\right)^2 + i\left\{A\frac{d^2S}{dx^2} + 2\left(\frac{dA}{dx}\right)\left(\frac{dS}{dx}\right)\right\} = -\frac{p^2}{\hbar^2}A \quad (2.72)$$

elde edilir. Eşitliğin sağlanması için

$$A\frac{d^2S}{dx^2} + 2\left(\frac{dA}{dx}\right)\left(\frac{dS}{dx}\right) = \frac{d}{dx}\left(A^2\frac{dS}{dx}\right) = 0 \quad (2.73)$$

ve

$$\frac{d^2A}{dx^2} = \left[\left(\frac{dS}{dx}\right)^2 - \frac{p^2}{\hbar^2}\right]A \quad (2.74)$$

eşitliklerinin ayrı ayrı sağlanması gerekmektedir. (2.73) eşitliğine göre; c gerçel bir sabiti göstermek üzere

$$A^2 \frac{dS}{dx} = c^2 \quad (2.75)$$

veya

$$A(x) = \frac{c}{\sqrt{\frac{dS}{dx}}} = \frac{c}{\sqrt{s'}} \quad (2.76)$$

yazılır. (2.74) denklemi, potansiyel enerjinin konuma bağlı olarak değiştiği durumda (dolayısıyla çizgisel momentumun) çözülebilir bir diferansiyel denklem değildir. Bu nedenle genliğin yavaş bir şekilde değiştiği, yani $\frac{1}{A} \frac{d^2 A}{dx^2}$ teriminin hem $\frac{p^2}{\hbar^2}$ hem de $\left(\frac{dS}{dx}\right)^2$ terimlerine göre çok küçük olduğu kabul edilerek,

$$\left(\frac{dS}{dx}\right)^2 = \frac{p^2}{\hbar^2}$$

$$\frac{dS}{dx} = \pm \frac{p}{\hbar}$$

ifadesi elde edilir ve buradan

$$S(x) = \pm \frac{1}{\hbar} \int p(x) dx \quad (2.77)$$

ile

$$A(x) = \frac{c}{\sqrt{p(x)}} \quad (2.78)$$

yazılır. (2.77) ile (2.78) eşitlikleri (2.70) dalga fonksiyonunda yerine yazılırsa

$$\psi(x) = A[p(x)]^{-1/2} \exp\left[\pm \frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx'\right], \quad E > V \quad (2.79)$$

çözümü bulunur (Griffiths, 1995). Bu eşitliğe göre, parçacığı herhangi bir x noktasında bulma olasılığı

$$|\psi(x)|^2 = |A|^2 [p(x)]^{-1} \quad (2.80)$$

parçacığın klasik olarak verilen çizgisel momentumu ve dolayısıyla hızıyla ters orantılıdır. Parçacık klasik bölgede hareket ederken, dönüm noktalarına yaklaştıkça kinetik enerjisi azalacak ve dolayısıyla yavaşlayacaktır. Buna göre; dönüm noktalarına yakın bölgelerde parçacığın bulunma olasılığı diğer bölgelere göre daha büyük olacaktır. Başka bir deyişle, dönüm noktalarından uzak bölgelerde parçacık

hızlı hareket edeceği için bu bölgelerde fazla zaman harcamaz ve bu nedenle parçacığı bu bölgelerde yakalama olasılığı oldukça küçüktür.

Genel dalga fonksiyonu + ve - çözümlerin çizgisel birleşiminden oluşturulmalıdır. A ve B birer keyfi sabiti göstermek üzere, klasik durumda genel dalga fonksiyonu

$$\psi(x) = [p(x)]^{-1/2} \left\{ A \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx' \right] + B \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx' \right] \right\}, \quad E > V \quad (2.81)$$

şeklinde yazılır.

Parçacık, klasik olarak yasaklanmış negatif kinetik enerji, $E < V$ olduğu bölgeler, taşıdığı bölgelerde $p(x)$ momentumu tamamen kompleks olacaktır. Bu durumda WKB yaklaşımına göre Schrödinger denkleminin çözümleri, C ve D birer sabit olmak üzere, iki çizgisel bağımsız çözümün üst üste binmiş hali olarak

$$\psi(x) = [p(x)]^{-1/2} \left\{ C \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int^x p(x') dx' \right] + D \exp \left[\frac{1}{\hbar} \int^x p(x') dx' \right] \right\}, \quad E < V \quad (2.82)$$

şeklinde yazılır (Griffiths, 1995).

(2.81) ile (2.82) eşitlikleri ile verilen WKB dalga fonksiyonları klasik dönüm noktalarından uzaklaştıkça geçerliliğini yitirmektedir. Gerçek dalga fonksiyonları x 'in tüm değerlerinde sürekli ve fiziksel davranış göstermeleri gerektiği için, WKB dalga fonksiyonları klasik dönüm noktalarının her iki tarafında bu davranışlara sahip olmalıdır. Elde edilen çözümler uzayın tüm bölgesinde Schrödinger denklemini sağlayacak şekilde düzenlenmelidir.

2.4. Hidrojen ve Hidrojene Benzer Atomlarda Tedirgenmiş Katkılar

Dış alanların varlığı ile birlikte, atomu oluşturan parçacıkların tüm etkileşimleri göz önüne alındığında hidrojen ve hidrojene benzer atomlar için tedirgenmiş hamiltonyen ifadesi

$$\hat{H}' = \hat{H}'_{grav.} + \hat{H}'_{ince\ yapı} + \hat{H}'_{aşırı\ ince\ yapı} + \hat{H}'_{elektrik\ alan} + \hat{H}'_{manyetik\ alan} \quad (2.83)$$

şeklinde yazılır. Bu ifadedeki ilk üç terim, hiçbir dış alanın olmadığı yalnızca atomun içyapısındaki etkileşimlerden kaynaklı terimlerdir. Diğer iki terim ise atomun dış alan içinde bulunduğu ortaya çıkan etkileşimleri içerir. Birinci terim; elektron ve çekirdek arasındaki kütle çekiminden kaynaklanan gravitasyonel etkileşmeden kaynaklanmaktadır. İkinci terim; potansiyel ve kinetik enerji için yazılacak rölativistik düzeltme terimlerinden oluşan ince yapı etkileşmelerini temsil etmektedir. Üçüncü terim; çekirdek veya elektrona göre belirlenecek referans sistemlerinden gözlenen etkileşmeleri içeren aşırı ince yapı hamiltonyen işlemcisidir. Dördüncü terim; atomun düzgün dış elektrik alan içinde bulunduğu durumda oluşan Stark olayını ve son terim ise dış manyetik alanın varlığında oluşan Zeeman etkisini göstermektedir.

Hidrojen ve hidrojene benzer sistemler, dış elektrik (Stark olayı) ve manyetik (Zeeman olayı) alan içinde bulunursa sistemin tam hamiltonyeni matematiksel zorluklardan dolayı analitik olarak çözülmez.

Elektronların yörüngesel ve spin hareketlerinden dolayı yörüngesel ve spin manyetik momentleri vardır. Yörüngesel ve spin açısal momentumların vektörel toplamı yine açısal momentum boyutunda olan toplam açısal momentumu oluşturur ve böylece hem spin hem de yörüngesel etkileşimleri içeren toplam manyetik moment elde edilir. Oluşan manyetik moment ile dış manyetik alanın etkileşimi sonucu, Zeeman yarılmaları ortaya çıkar (Schiff, 1949).

Atomlar, dış elektrik alan içinde bulunursa bu kez elektrik alandan dolayı dipol momentleri oluşur ve dipol geçişleri sonucunda spektrum çizgileri yarılır ve atomik durumların enerji seviyelerinde kaymalar meydana gelir. Bu olaya Stark etkisi denir (Schiff, 1949).

Hidrojen ve hidrojene benzer atomlara düzgün bir dış alan uygulandığında, enerji seviyelerinde kaymalar gerçekleşir. Enerjideki bu kayma miktarları katlı ve katlı olmayan tedirgeme yaklaşımı ile yaklaşık olarak hesaplanır. Bundan sonraki kısımda, hidrojen ve hidrojen benzeri atomlar için (2.83) ile verilen tedirgenmiş katkılar sırasıyla incelenecektir.

2.4.1. Gravitasyonel Enerji Kayması

Elektron ve proton arasındaki kütle çekim etkisi göz önüne alınırsa, sistemin hamiltonyen işlemcisi

$$H = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} - G \frac{mM_p}{r} \quad (2.84)$$

olarak yazılır (Bransden and Joachain, 2000). Analitik çözümü bilinen tedirgin edilmemiş hamiltonyen

$$H_0 = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \quad (2.85)$$

şeklindedir. Hidrojen ve hidrojene benzer atomlar için uzaysal dalga fonksiyonu taban durumunun dışında katlı olduğu için Rayleigh-Schrödinger yöntemi yalnızca taban durumuna uygulanır. Taban durum dalga fonksiyonu

$$\begin{aligned} \psi_{1s}(r, \theta, \phi) &= R_{10}(r) Y_0^0(\theta, \phi) \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{10}(r) \\ &= \frac{a_\mu^{-3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-r/a_\mu} \end{aligned} \quad (2.86)$$

ve enerji özdeğeri

$$E_{1s}^{(0)} = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)2a_\mu} \quad (2.87)$$

ile verilmektedir.

(2.84) ile verilen hamiltonyende, tedirgeme terimi

$$H' = -G \frac{mM_p}{r} \quad (2.88)$$

olarak tanımlanırsa, birinci dereceden enerjiye gelecek katkı, (2.86) ile verilen özfonksiyonlar kullanılarak;

$$E_{1s}^{(1)} = \langle \psi_{1s} | H' | \psi_{1s} \rangle$$

$$\begin{aligned}
E_{1s}^{(1)} &= -G \frac{mM_p}{\pi a_\mu^3} \int \frac{1}{r} \exp(-2r/a_\mu) r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \\
&= -\frac{GmM_p}{a_\mu}
\end{aligned} \tag{2.89}$$

elde edilir. (2.38) ile verilen indirgenmiş Bohr yarıçapı değeri yerine yazılır ve (2.87) ile (2.89) enerji değerleri taraf tarafa oranlanırsa;

$$\frac{E_{1s}^{(1)}}{E_{1s}^{(0)}} = \frac{8\pi\epsilon_0 GmM_p}{e^2} \simeq 8.8 \times 10^{-40} \tag{2.90}$$

değeri bulunur (Bransden and Joachain, 2000). Bu sonuç, kütle çekim etkisinin ne kadar küçük olduğunu göstermektedir. Hidrojen atomunda enerji hesaplamaları için birinci dereceden etkilerin bu kadar küçük olması daha yüksek dereceden tedirgeme terimlerinin ihmal edilebilir olduğunu ifade etmektedir.

2.4.2. İnce Yapı

Tek elektronlu sistemlerde enerji spektrumunun ince yapısını açıklayabilmek için rölativistik etkiler (Darwin ve kinetik enerji için rölativistik düzeltme terimi) ve spin-yörünge etkileşiminin göz önüne alınması gerekmektedir. Enerji seviyelerine rölativistik etkilerden gelecek katkılar incelendiğinde çekirdeğin kütlelerinin elektronun kütlelerine göre çok büyük olduğu kabul edilmektedir. Böylece sistemin tedirgin edilmemiş hamiltonyen işlemcisi

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r) \tag{2.91}$$

olarak yazılır. Burada, potansiyel enerji $V(r)$, (2.20) ile verilmiş olup Coulomb etkileşim terimidir.

Dış elektrik ve manyetik alanların olmadığı, rölativistik etkilerin göz önüne alındığı durumda tek elektronlu bir atomun tedirgenmiş hamiltonyen

$$H' = H'_1 + H'_2 + H'_3 \tag{2.92}$$

üç terimden oluşmaktadır. H'_1 terimi; parçacığın rölativistik olarak sahip olduğu $E = (m^2c^4 + p^2c^2)^{1/2}$ ifadesi seriye açılarak tanımlanan kinetik enerji için rölativistik düzeltme terimi olup

$$H_1' = -\frac{p^4}{8m^3c^2} \quad (2.93)$$

olarak yazılır. Bu düzeltme terimi spinden bağımsızdır ve momentum işlemcisinin dördüncü kuvveti ile orantılıdır. (2.8) eşitliğine göre sistemin kinetik enerjisi radyal kısım ile açısal momentum işlemcisinin karesinin toplamı şeklinde yazıldığı için, bu hamiltonyen hem açısal momentumun karesi hem de bileşenleri ile sıra değiştirmektedir. Tek elektronlu atomlarda enerji düzeylerindeki katlılık yörüngesel açısal momentum ve manyetik kuantum sayılarından kaynaklanmaktadır. (2.93) hamiltonyeni genel dalga fonksiyonuna uygulandığı zaman, açılara bağlı olan küresel harmonikler değiştirmeden kalır. Bu durum ile birlikte küresel harmoniklerin dik bir küme olması seküler denklemde köşegen dışındaki elemanların sıfır olmasını sağlar. Yani çözülmesi gereken denklem, bu açıklamalara göre (2.55) eşitliği ile verilen hamiltonyen matrisinin düzenlenerek elde edilen matrisin determinantı alınarak bulunur. Kinetik enerji ile çizgisel momentum arasındaki klasik bağıntı kullanılarak, (2.93) hamiltonyeninden kaynaklanan enerji için düzeltme terimi

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= \left\langle \psi_{nlm_l m_s}^{(0)} \left| -\frac{p^4}{8m^3c^2} \right| \psi_{nlm_l m_s}^{(0)} \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2mc^2} \left\langle \psi_{nlm_l}^{(0)} \left| T^2 \right| \psi_{nlm_l}^{(0)} \right\rangle \end{aligned}$$

integrali hesaplanarak bulunur. Sistemin kinetik enerjisi, tedirgenmemiş hamiltonyeni ile sistemin potansiyel enerjisinin farkı şeklinde yazılır ve s pozitif veya negatif tam sayıları göstermek üzere, hidrojen ve hidrojene benzer atomlar için $\langle r^s \rangle$ ortalama değerleri kullanılarak, ΔE_1 kinetik enerji için rölativistik düzeltme terimi,

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= -\frac{1}{2mc^2} \left\{ \left[\frac{mc^2 (Z\alpha)^2}{2n^2} \right]^2 - 2 \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{mc^2 (Z\alpha)^2}{2n^2} \frac{Z}{a_0 n^2} \right\} \\ &\quad + \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{Z^2}{a_0^2 n^3 \left(l + \frac{1}{2} \right)} \\ &= \frac{1}{2} mc^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l + \frac{1}{2}} \right] \end{aligned}$$

$$= -E_n^{(0)} \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l + 1/2} \right] \quad (2.94)$$

olarak bulunur (Sakurai and Napolitano, 1994). Burada $\alpha = k \frac{e^2}{\hbar c} \approx 1/137$ ince yapı sabitini göstermektedir.

(2.92) eşitliğinde verilen H_2' terimi; elektronun spin ve yörüngesel açısal momentum işlemcilerinden kaynaklanan spin – yörünge etkileşim terimidir. Spin – yörünge etkileşim hamiltonyeni

$$H_2' = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (2.95)$$

ifadesi ile verilmektedir. Bu eşitlikte radyal uzaklığa bağlı olan terim, çekirdek-elektron Coulomb potansiyel enerji ifadesi de göz önüne alınarak

$$\xi(r) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = \frac{1}{2m^2c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{r^3} \quad (2.96)$$

şeklinde tanımlanırsa, spin-yörünge etkileşim hamiltonyeni

$$H_2' = \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (2.97)$$

olarak yazılır. $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ terimi açılara ve parçacığın iç koordinatlarına bağlıdır ve radyal uzaklıktan bağımsızdır. Bu nedenle, tüm uzay üzerinden (spin koordinatları dahil) hamiltonyenin ortalaması

$$\langle H_2' \rangle = \langle \xi(r) \rangle \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle \quad (2.98)$$

ortalamaların çarpımı şeklinde yazılır. (2.98) denklemindeki $\langle \xi(r) \rangle$, $\psi_{nlm_l m_s}^{(0)}$ durumundaki $\xi(r)$ niceliğinin ortalama değeridir. (2.96) eşitliği ve r^{-3} ortalama değer ifadeleri kullanılarak,

$$\begin{aligned} \langle \xi(r) \rangle &= \frac{1}{2m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle = \frac{1}{2m^2c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \\ &= \frac{1}{2m^2c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l + 1/2)(l + 1)} \end{aligned} \quad (2.99)$$

elde edilir.

$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ etkileşim matrisini köşegenleştirmenin basit yolu uygun sıfırıncı derece dalga fonksiyonlarının seçimi ile oldukça basitleşir. $\psi_{nlm_l m_s}^{(0)}$ sıfırıncı derece dalga fonksiyonları, H_0, L^2, L_z, S^2 ve S_z işlemcilerinin özfonksiyonlarıdır, fakat $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ işlemcisi ile L_z ve S_z işlemcileri sıra değiştirmedikleri için hesaplamalarda kullanılacak uygun dalga fonksiyonları değildir. Bununla birlikte $\psi_{nlm_l m_s}^{(0)}$ fonksiyonlarının çizgisel birleşimleri kullanılarak elde edilecek fonksiyonlar uygun sıfırıncı derece dalga fonksiyonları şekline getirilebilir. Elektronun toplam açısal momentumu

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (2.100)$$

olarak yazıldığı için, bu işlemcinin karesi

$$\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S}^2 \quad (2.101)$$

biçiminde ifade edilir ve bu eşitlikten $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ çarpımının ortalama değeri

$$\langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle = \frac{1}{2} \langle \mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2 \rangle \quad (2.102)$$

şeklinde ifade edilir.

L^2 işlemcisi, spin değişkenlerinden bağımsız olup, hem yalnızca r radyal değişkene bağlı herhangi bir fonksiyon ve hem de bileşenleri ile sıra değiştirme özelliğine sahiptir. Aynı zamanda, L^2 işlemcisi (2.98) hamiltonyeni ile de sıra değiştirdiği için, H_2' tedirgeme terimi l yörüngesel kuantum sayısının farklı değerleri ile ilgili olmaz. n ve l kuantum sayılarının belirli değerleri için H_0 tedirgenmemiş hamiltonyeni $2(2l+1)$ tane özfonksiyona sahiptir. Bu nedenle, H_2' tedirgeme teriminden dolayı enerji kaymalarını hesaplamak için yazılması gereken matris $2(2l+1) \times 2(2l+1)$ alt-matrisin köşegenleştirilmesini gerektirmektedir.

$\psi_{nlm_j}^{(0)}$ dalga fonksiyonları, H_0, L^2, S^2, J^2 ve J_z işlemcilerinin, söylendiği sıra ile, $E_n^{(0)}, l(l+1)\hbar^2, (3/4)\hbar^2$ ve $m_j\hbar$ özdeğerli özfonksiyonu olsun. Elektronun spini göz önüne alınarak, toplam açısal momentum kuantum sayısının izinli değerleri

$$|l-s| \leq j \leq l+s \quad (2.103)$$

ve bu kuantum sayısının alacağı her bir değer için m_j manyetik kuantum sayısı

$$m_j = -j, -j+1, \dots, +j \quad (2.104)$$

olacak şekilde $2j+1$ tane değer alacaktır. Böylece, $\psi_{nlm_l m_s}^{(0)}$ fonksiyonlarının çizgisel birleşimlerinden oluşacak $\psi_{nlj m_j}^{(0)}$ fonksiyonları, $\langle l m_l m_s | j m_j \rangle$ Clebsch – Gordan katsayılarını göstermek üzere,

$$\psi_{nlj m_j}^{(0)} = \sum_{m_l m_s} \langle l m_l m_s | j m_j \rangle \psi_{nlm_l m_s}^{(0)}, \quad s = 1/2 \quad (2.105)$$

toplamından oluşacaktır.

$\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ işlemcisi ile $\hat{L}^2$, $\hat{S}^2$, $\hat{J}^2$ ve $\hat{J}_z$ işlemcileri sıra değiştirdiği için, $\psi_{nlj m_j}^{(0)}$ sıfırıncı derece dalga fonksiyonları kullanılarak oluşturulacak $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ işlemcisi ve dolayısıyla H_2' tedirgeme terimi matrisi köşegen olacaktır. $l \neq 0$ için, H_2' tedirgeme teriminden kaynaklanan enerji kaymaları (2.98) ve (2.102) eşitlikleri kullanılarak

$$\begin{aligned} \Delta E_2 &= \langle \psi_{nlj m_j}^{(0)} | \frac{1}{2} \xi(r) [\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2] | \psi_{nlj m_j}^{(0)} \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \langle \xi(r) \rangle \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \end{aligned} \quad (2.106)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanır. (2.106) ve (2.99) eşitlikleri yardımıyla, enerji kayma ifadesi, j kuantum sayısının alabileceği değerlere göre,

$$\begin{aligned} \Delta E_2 &= \frac{mc^2 (Z\alpha)^4}{4n^3 l (l + \frac{1}{2})(l+1)} \times \begin{cases} l & j = l + \frac{1}{2} \\ -l-1 & j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \\ &= E_n^{(0)} \frac{(Z\alpha)^2}{2nl (l + \frac{1}{2})(l+1)} \times \begin{cases} l & j = l + \frac{1}{2} \\ -l-1 & j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \end{aligned} \quad (2.107)$$

elde edilir (Sakurai and Napolitano, 1994). Bu eşitlikten kolaylıkla görüldüğü gibi, $l=0$ için spin yörünge etkileşiminden kaynaklanan düzeltme terimi $\Delta E_2 = 0$ değerini almaktadır.

(2.92) ile verilen ve Darwin terimi olarak isimlendirilen H_3' tedirgeme hamiltonyeni, potansiyel enerji için rölativistik düzeltme terimidir. Yalnızca orijinde tanımlı olan delta fonksiyonu $\delta(r)$ ile orantılı olan bu terim

$$H_3' = \frac{\pi \hbar^2}{2m^2 c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0} \right) \delta(\mathbf{r}) \quad (2.108)$$

şeklinde tanımlanmaktadır (Bransden and Joachain, 2000). Bu eşitlikteki potansiyel enerji için tedirgeme hamiltonyeni spin değişkenlerinden bağımsızdır ve aynı zamanda $\hat{L}^2$ ve $\hat{L}_z$ işlemcileri ile sıra değiştirme özelliğine sahiptir. Bu hamiltonyen terimi, Dirac delta fonksiyonu yalnızca orijinde ($r = 0$) tanımlı olduğu için, hidrojen ve hidrojene benzer atomların enerjilerindeki kayma miktarının orijinde nasıl değiştiğinin incelenmesi gerekmektedir. Bilindiği gibi; hidrojenik dalga fonksiyonları, yörüngesel açısal momentum kuantum sayısı $l \neq 0$ değerlerinde sıfıra gitmektedir. Bu nedenle, $\hat{H}_3'$ teriminden dolayı enerji için gelecek düzeltme terimi yalnızca $l = 0$ kuantum durumları için geçerli olacaktır. Hidrojenik dalga fonksiyonlarının

$$|\psi_{n00}(0)|^2 = \frac{1}{4\pi} |R_{n0}(0)|^2 = \frac{Z^3}{\pi a_0^3 n^3} \quad (2.109)$$

özelliliği kullanılarak, H_3' teriminden kaynaklanacak enerji düzeltme terimi

$$\begin{aligned} \Delta E_3 &= \frac{\pi \hbar^2}{2m^2 c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0} \right) \langle \psi_{n00} | \delta(\mathbf{r}) | \psi_{n00} \rangle \\ &= \frac{\pi \hbar^2}{2m^2 c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0} \right) |\psi_{n00}(0)|^2 \\ &= \frac{1}{2} mc^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \frac{(Z\alpha)^2}{n} \\ &= -E_n^{(0)} \frac{(Z\alpha)^2}{n}, \quad l = 0 \end{aligned} \quad (2.110)$$

olarak elde edilir (Sakurai and Napolitano, 1994).

Artık rölativistik etkiler göz önüne alındığında, sistemin enerjisi için düzeltme terimi yazılabilir. Bu düzeltme terimi, (2.94), (1.107) ve (2.110) enerji düzeltme ifadelerinin toplamından oluşacaktır. Bu eşitlikler kullanılarak, yörüngesel açısal momentum kuantum sayısının tüm değerleri için

$$\begin{aligned}\Delta E_{nj} &= \frac{1}{2} mc^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \\ &= E_n^{(0)} \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right)\end{aligned}\quad (2.111)$$

şeklinde bulunur (Bransden and Joachain, 2000). Burada nj indisi, enerji için düzeltme terimlerinin toplam ifadesinin, n baş kuantum sayısının yanı sıra j toplam açısal momentum kuantum sayısına bağlı olmasından dolayı kullanılmıştır. Elektron için, verilen bir n baş kuantum sayısına karşılık toplam açısal momentum kuantum sayısının alacağı izinli değerler $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots, n - \frac{1}{2}$ olarak verilmektedir. Yalnızca $l = j - \frac{1}{2} = n - 1$ değerine sahip $j = n - \frac{1}{2}$ değeri dışında, j 'nin her bir değerine karşılık gelen yörüngesel açısal momentumun $l = j \pm 1/2$ şeklinde iki tane olası değeri bulunmaktadır. Bununla birlikte, $\hat{H}_1'$, $\hat{H}_2'$ ve $\hat{H}_3'$ terimlerinden kaynaklanan her bir enerji düzeltme terimi l yörüngesel açısal momentum kuantum sayısına bağlı iken bunların toplamından oluşan enerji kayma ifadesi bu kuantum sayısına bağlı değildir.

İndirgenmiş kütle etkileri ihmal edilerek, (2.111) eşitliği ile verilen ΔE_{nj} enerji düzeltme terimine tek elektronlu atomlar için rölativistik olmayan $E_n^{(0)}$ enerji değerleri de eklenerek, rölativistik olarak düzeltilmiş enerji değerleri

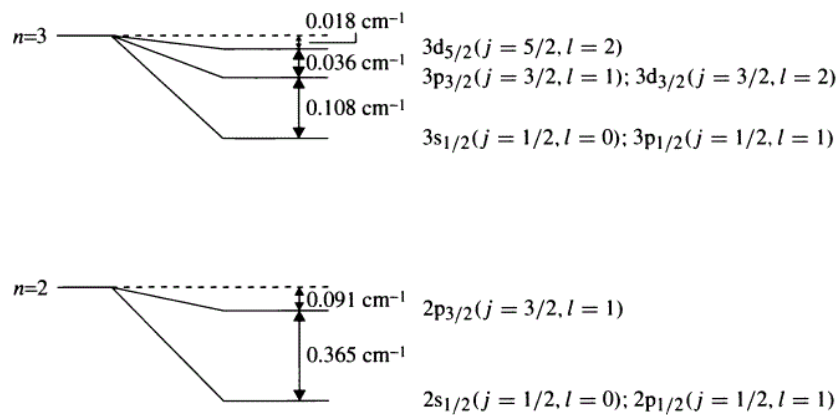
$$E_{nj} = E_n^{(0)} \left[1 + \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \right] \quad (2.112)$$

şeklinde yazılır. Elektronun $|E_{nj}|$ bağlanma enerjisi; Z 'nin artmasıyla büyümekte, n veya j kuantum sayılarından herhangi birinin artmasıyla da azalmakta ve $|E_n^{(0)}|$ rölativistik olmayan enerjisinin mutlak değerine bağlı olarak da yavaşça artmaktadır.

Rölativistik etkiler, tedirgenmemiş enerji özdeğerlerinin sahip olduğu $2n^2$ tane katlılığı kısmen ortadan kaldırmaktadır. (2.112) eşitliğine göre, yalnızca n baş kuantum sayısına bağlı olan rölativistik olmayan $E_n^{(0)}$ enerji düzeyleri n tane farklı E_{nj} değerine ayrılmaktadır. Çünkü verilen bir n baş kuantum sayısı için, toplam

açısai momentum kuantum sayısı $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots, n - \frac{1}{2}$ olmak üzere n tane değeri almaktadır. Herhangi bir baş kuantum sayısı için enerji düzeylerinin bu şekilde yarıılması ince - yapı yarıılması olarak bilinmektedir ve ince - yapı çok kutupluluğu olarak adlandırılır. (2.112) eşitliğinden görüldüğü gibi bu yarılmanın büyüklüğünü $\alpha \cong 1/137$ boyutsuz ince yapı sabiti kontrol eder. Bu nedenle, α sabiti ince yapı sabiti olarak adlandırılır.

Baş kuantum sayısı $n=2,3$ değeri için hidrojen ve hidrojene benzer atomlarda enerji seviyelerinin yarılmaları Şekil 2.5.'te (rölativistik olmayan enerji düzeyleri sol tarafta ve bu düzeylerin yarılanması ise sağ tarafta olmak üzere) gösterilmektedir. Enerji yarılmalarında l yörüngesel açısai momentum kuantum sayısının aldığı değeri için spektroskopik gösterim kullanılmış, j kuantum sayısının aldığı değeri ise spektral terimleri birbirinden ayırmak için indis olarak gösterilmiştir. Yörüngesel açısai momentum kuantum sayısının iki farklı değeri, $l = j \pm \frac{1}{2}$ aynı enerji değerine sahiptir başka bir deyişle bu düzeyler iki tane katlılığa sahiptir. Enerji seviyelerindeki bu yarılmalar *Lamb kayması* olarak adlandırılmaktadır. Hidrojen atomu için $2s_{1/2}$ ve $2p_{1/2}$ arasındaki enerji farkı 1058 MHz kadardır ve bu değeri $2p_{1/2}$ ve $2p_{3/2}$ seviyeleri arasındaki ince yapı yarılmalarından 10 kat daha azdır.



Şekil 2.5. Hidrojen atomunda $n = 2$ ve $n = 3$ değeri için enerji seviyelerinin ince yapı yarıılması.

2.4.3. Aşırı İnce Yapı

Spinli olan yüklü bir parçacık manyetik dipol oluşturur. μ , parçacığın manyetik dipol momenti olmak üzere; $\hat{S}$ spin açısal momentumuna bağlı olarak $\mu = \gamma \hat{S}$ şeklinde verilir. Burada γ jiromanyetik oran olarak adlandırılır. Bir manyetik dipol, manyetik alan içinde bulunursa üzerine $\mu \times B$ kadar bir tork etki eder. Bu tork, manyetik dipolü alana paralel yapmaya zorlar. Bu durumda yüklü ve spinli bir parçacığın hamiltonyen ifadesi;

$$H = -\mu \cdot B = -\gamma B \cdot S \quad (2.113)$$

şeklinde olur.

Elektronun dipol momentiyile karşılaştırıldığında küçük olmasına karşın, proton da manyetik momente sahiptir. Protonun ve elektronun manyetik momentleri;

$$\mu_p = \frac{g_p e}{2m_p} S_p, \quad \mu_e = -\frac{e}{2m_e} S_e \quad (2.114)$$

olarak verilir. Burada g_p protonun g çarpanıdır. μ dipol momentinin oluşturduğu manyetik alan

$$B = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} [3(\mu \cdot \hat{r})\hat{r} - \mu] + \frac{2\mu_0}{3} \mu \delta^3(r) \quad (2.115)$$

şeklinde olur. Bu ifade (2.113) denkleminde yazılırsa tedirgeme hamiltonyen ifadesi

$$H' = \frac{\mu_0 g_p e^2}{8\pi m_p m_e} \frac{[3(S_p \cdot \hat{r})(S_e \cdot \hat{r}) - S_p \cdot S_e]}{r^3} + \frac{\mu_0 g_p e^2}{3m_p m_e} S_p \cdot S_e \delta^3(r) \quad (2.116)$$

olarak elde edilir. Katlı olmayan durumlar için birinci dereceden tedirgeme yaklaşımına göre hamiltonyenin beklenen değeri;

$$E^1 = \frac{\mu_0 g_p e^2}{8\pi m_p m_e} \left\langle \frac{3(S_p \cdot \hat{r})(S_e \cdot \hat{r}) - S_p \cdot S_e}{r^3} \right\rangle + \frac{\mu_0 g_p e^2}{3m_p m_e} \langle S_p \cdot S_e \rangle |\psi(0)|^2 \quad (2.117)$$

şeklinde olur. Herhangi bir n baş kuantum sayısına bağlı olarak $l=0$ durumu için dalga fonksiyonu küresel simetrik ve bu durumda beklenen değerdeki birinci terim

sıfır olur. $|\psi_{100}(0)|^2 = \frac{1}{(\pi a_0^3)}$ olduğundan beklenen değer

$$E^1 = \frac{\mu_0 g_p e^2}{3\pi a_0^3 m_p m_e} \langle \mathbf{S}_p \cdot \mathbf{S}_e \rangle \quad (2.118)$$

olur. Bu ifadede beklenen değer spin-spin etkileşim terimidir.

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_p + \mathbf{S}_e \quad (2.119)$$

olarak yazıldığı için, bu işlemcinin karesi

$$\mathbf{S}^2 = \mathbf{S}_p^2 + 2\mathbf{S}_p \cdot \mathbf{S}_e + \mathbf{S}_e^2 \quad (2.120)$$

biçiminde ifade edilir ve bu eşitlikten $\mathbf{S}_p \cdot \mathbf{S}_e$ çarpımının ortalama değeri

$$\langle \mathbf{S}_p \cdot \mathbf{S}_e \rangle = \frac{1}{2} \langle \mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_p^2 - \mathbf{S}_e^2 \rangle \quad (2.121)$$

şeklinde ifade edilir. Protonun ve elektronun spini 1/2'dir ve $\mathbf{S}_p \cdot \mathbf{S}_e = (3/4)\hbar^2$ olur. Spinlerin paralel olduğu üçlü durumda toplam spin 1 olur ve bu durumda $\mathbf{S}_p^2 = \mathbf{S}_e^2 = 2\hbar^2$ olur. Tekli durumda ise toplam spin 0 ve $\mathbf{S}^2 = 0$ olur.

$$E^1 = \frac{4g_p \hbar^4}{3m_p m_e^2 c^2 a^4} \begin{cases} 1/4, & (\text{üçlü durum}) \\ -3/4, & (\text{tekli durum}) \end{cases} \quad (2.122)$$

Spin-spin etkileşimi üçlü durumu kaldırıp tekli duruma zorlayarak taban durumundaki katlılığı bozar. Böylece enerji aralığı

$$\Delta E = \frac{4g_p \hbar^4}{3m_p m_e^2 c^2 a^4} = 5.88 \times 10^{-6} \text{ eV} \quad (2.123)$$

ve geçiş frekansı

$$\nu = \frac{\Delta E}{\hbar} = 1420 \text{ MHz} \quad (2.124)$$

olur (Bransden and Joachain, 2000).

2.4.4. Stark Olayı

Dış $\vec{E}$ elektrik alan içinde bulunan hidrojen ve hidrojene benzer atomlarda tedirgenmiş hamiltonyen ifadesi

$$H' = \vec{P} \cdot \vec{E} \quad (2.125)$$

olur. Burada $\vec{P}$ elektrik dipol moment olup açık hali

$$\vec{P} = q\vec{r} = -e\vec{r} \quad (2.126)$$

şeklindedir. Atomun, z-ekseni boyunca uygulanan düzgün elektrik alanda kazandığı potansiyel enerjisi;

$$H' = \vec{P} \cdot \vec{E} = -er \cos \theta |E| \quad (2.127)$$

ifadesi ile verilmektedir. Bu eşitlik sistemin tedirgenmiş hamiltonyen işlemcisini oluşturur ve sistemin toplam hamiltonyen ifadesi;

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) - er \cos \theta |E| \quad (2.128)$$

şeklinde yazılır.

Hidrojen ve hidrojene benzer atomlar için koordinat uzayında $n=1$ düzeyi için katlı olmayan dalga fonksiyonu;

$$\psi_{100}^1(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0} \quad (2.129)$$

açılardan bağımsızdır ve uzaklığa bağlı olarak üstel azalan bir fonksiyondur. Bu durumda, enerjiye birinci dereceden gelen katkıyı hesaplamak için (2.44) bağıntısı kullanılır ve böylece düzeltme terimi

$$\begin{aligned} E_{100}^{(1)} &= \langle 100 | H' | 100 \rangle = \langle 100 | -eEz | 100 \rangle \\ &= \langle 100 | -eEr \cos \theta | 100 \rangle \end{aligned} \quad (2.130)$$

eşitliği ile verilir. Bu ifade açık bir şekilde yazılır ve gerekli işlemler yapılırsa;

$$E_{100}^{(1)} = -\frac{eE}{\pi a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-2r/a_0} dr \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \quad (2.131)$$

eşitliğin değeri sıfır olarak elde edilir. Bu sonuç, düzgün dış elektriksel alanın $n=1$ enerji düzeyine herhangi bir katkının gelmeyeceğini, yani taban durum enerji düzeyinde herhangi bir yarılmamanın olmadığını göstermektedir.

Birinci uyarılmış enerji düzeyi $n^2 = 4$ katlı olup, ψ_{200} , ψ_{210} , ψ_{211} , ψ_{21-1} olmak üzere birbirinden çizgisel bağımsız dört tane özfonksiyona sahiptir. Enerji düzeyleri katlı olduğu için düzeltme terimlerini elde etmek için katlı durumlar için tedirgeme yöntemi uygulandığında, 4×4 boyutunda

$$H'_{nm} = \begin{pmatrix} H'_{11} & H'_{12} & H'_{13} & H'_{14} \\ H'_{21} & H'_{22} & H'_{23} & H'_{24} \\ H'_{31} & H'_{32} & H'_{33} & H'_{34} \\ H'_{41} & H'_{42} & H'_{43} & H'_{44} \end{pmatrix} \quad (2.132)$$

tedirgeme hamiltonyen matrisi oluşturulmalıdır. Bu matrisin elemanları, (2.52) ile verilen

$$H'_{nm} = \langle \psi_n | H' | \psi_m \rangle \quad (2.133)$$

ortalama değerleri hesaplanarak elde edilir. $n=2$ enerji seviyesine karşılık gelen dalga fonksiyonları;

$$\begin{aligned} \psi_{200}^1(r, \theta, \phi) &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \\ \psi_{210}^2(r, \theta, \phi) &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \cos \theta \\ \psi_{211}^3(r, \theta, \phi) &= -\frac{1}{4\sqrt{4\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{i\phi} \\ \psi_{21-1}^4(r, \theta, \phi) &= \frac{1}{4\sqrt{4\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{-i\phi} \end{aligned} \quad (2.134)$$

olarak verilir. Enerji düzeylerinde oluşacak kaymaları bulmak için (2.132) ile verilen hamiltonyen matris elemanları, (2.133) eşitliğinde bu dalga fonksiyonları kullanılarak aşağıdaki gibi hesaplanır.

ψ_{200} için;

$$\begin{aligned} H'_{11} &= \langle 200 | H' | 200 \rangle = \langle 200 | (-eEr \cos \theta) | 200 \rangle \\ &= -\frac{eE}{8\pi a_0^3} \int_0^\infty \left(1 - \frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/a_0} r^3 dr \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 0 \end{aligned} \quad (2.135)$$

ψ_{210} için;

$$H'_{22} = \langle 210 | H' | 210 \rangle = \langle 210 | (-eEr \cos \theta) | 210 \rangle \quad (2.136)$$

olur. Bu ifadedeki açısal integralde bulunan $\cos \theta$ terimi küresel harmoniklerin bağlı olduğu yörüngesel açısal momentum kuantum sayısının bir attırıp bir azaltacaktır. Sonuçta farklı yörüngesel açısal momentum kuantum sayısına bağlı iki küresel

harmoniğin çarpımının açılar üzerinden integralinin alınması gerekmektedir. Böylece küresel harmoniklerin diklik koşulu uygulandığında integral sonucu

$$H'_{22} = \langle 210 | H' | 210 \rangle = 0 \quad (2.137)$$

olarak elde edilir. Aynı işlemler tekrar edilir ve simetri özellikleri de kullanılırsa, diğer matris elemanlarının değerleri

$$\begin{aligned} H'_{33} &= H'_{44} = H'_{13} = H'_{14} = H'_{23} = H'_{24} = H'_{31} = H'_{32} = H'_{34} \\ &= H'_{41} = H'_{42} = H'_{43} = 0 \end{aligned} \quad (2.138)$$

eşitliklerini sağlar. Bağlı Legendre polinomlarının sağladıkları indirgeme bağıntıları ve küresel harmoniklerin diklik koşulu kullanılarak, birbirinin simetriği olan H'_{12} ve H'_{21} matris elemanları

$$\begin{aligned} H'_{12} &= \langle 200 | H' | 210 \rangle = \langle 200 | (-eEr \cos \theta) | 210 \rangle = 3ea_0 |E| \\ H'_{21} &= \langle 210 | H' | 200 \rangle = \langle 210 | (-eEr \cos \theta) | 200 \rangle = 3ea_0 |E| \end{aligned} \quad (2.139)$$

şeklinde bulunur. Tüm matris elemanları hesaplandıktan sonra Stark etkisi sonucunda oluşacak tedirgeme hamiltonyen matrisi (2.132) eşitliği kullanılarak aşağıdaki gibi

$$H'_{nm} = \begin{pmatrix} 0 & 3ea_0 E & 0 & 0 \\ 3ea_0 E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.140)$$

elde edilir. Bu matris kullanılarak seküler denklem oluşturulur ve çözülürse tedirgemedен kaynaklanan enerji düzeltme terimleri

$$|H'_{nm} - \delta_{n,m} E_{n,i}^{(1)}| = 0 \quad (2.141)$$

$$\begin{vmatrix} -E_{2,i}^1 & 3ea_0 |E| & 0 & 0 \\ 3ea_0 |E| & -E_{2,i}^1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_{2,i}^1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_{2,i}^1 \end{vmatrix} = 0$$

$$E_{2,i}^{(1)2} [E_{2,i}^{(1)2} - 9e^2 a_0^2 |E|^2] = 0$$

$$\begin{aligned}
E_{2,1}^{(1)} &= E_{2,2}^{(1)} = 0 \\
E_{2,3}^{(1)} &= 3ea_0 |E| \\
E_{2,4}^{(1)} &= -3ea_0 |E|
\end{aligned} \tag{2.142}$$

elde edilir. Böylece hidrojen ve hidrojene benzer bir atomda birinci uyarılmış düzeltilmiş enerji değerleri

$$\begin{aligned}
E_{2,1} &= E_{2,2} = E_2^{(0)} = -\frac{me^4}{8\hbar^2} \\
E_{2,3} &= -\frac{me^4}{8\hbar^2} + 3ea_0 |E| \\
E_{2,4} &= -\frac{me^4}{8\hbar^2} - 3ea_0 |E|
\end{aligned} \tag{2.143}$$

şeklinde olur. Bu sonuçlardan görüldüğü gibi, ilk iki enerji değeri değişmeden kalmış diğer iki değer ise enerji düzeyini eşit miktarda ikiye yarmıştır. Yani, Stark olayı sonucunda elektrik alanın olmadığı durumda enerji düzeyindeki dört katlılık kısmen ortadan kalkarak ikiye düşmüştür.

2.4.5. Zeeman Olayı

P. Zeeman tarafından 1896 yılında, dış manyetik alanı içerisindeki atomların enerji düzeylerinin yarıldığı gözlenmiştir. Düzgün bir $B_{dış}$ manyetik alan içerisinde bulunan bir atomun enerji düzeyleri, bu manyetik alanın etkisiyle kaymalara uğrar ve bu etki *Zeeman olayı* olarak adlandırılır. Zeeman yarılmalarının etkisi, uygulanan manyetik alanın şiddetine göre değişim gösterir. Laboratuvarında karşılaşılan alanlar, yeterince güçlü olmadığı için ikinci dereceden gelen katkılar ihmal edilecek kadar küçüktür. Bu nedenle; Zeeman yarılmaları, dış manyetik alan etkileşmesinin, spin-yörünge etkileşimine yol açan iç alanla karşılaştırılarak, ona göre ne kadar güçlü olduğuna bağlıdır. Yani dış alanın atomdaki iç alana göre büyük ya da küçük olması etkileşim terimlerini değiştirir (Bransden and Joachan,1983).

z-ekseni boyunca düzgün manyetik alan içinde, ikinci dereceden etkiler ihmal edilerek, tek elektronlu atom için tedirgeme hamiltoniyeni;

$$H' = -\frac{\mu_B B_z}{\hbar} (L_z + 2S_z) \tag{2.144}$$

şeklinde yazılır (Taylor et al., 2008). Bu etki üç durumda incelenir. Birincisi; yeteri kadar güçlü dış manyetik alandaki şiddetli alan Zeeman etkisi olup, burada spin-

yörünge etkileşimi ihmal edilecek mertebededir. İkincisi; spin-yörünge etkileşiminin dış alan etkisine göre küçük olduğu ve bu nedenle tedirgeme olarak ilave edildiği Paschen-Back etkisidir ve üçüncüsü ise; zayıf manyetik alanda, spin-yörünge etkileşiminin ön plana çıktığı, dış alan etkisinin tedirgeme terimi olarak alındığı zayıf alan Zeeman etkisidir.

1. Durum: Şiddetli Alan Durumunda Zeeman Olayı

Dış manyetik alanın güçlü olduğu bu durumda (2.102) ile verilen $\hat{L} \cdot \hat{S}$ işlemcisinin beklenen değeri ihmal edilebilir olup Zeeman etkisi baskındır. Burada (2.144) ile verilen hamiltonyen işlemcisi ile $\hat{L}^2$, $\hat{S}^2$, $\hat{L}_z$ ve $\hat{S}_z$ işlemcileri sıra değiştirme özelliğine sahiptir ve burada l, s, m_l ve m_s iyi kuantum sayıları olarak adlandırılır. Bu durumda z-ekseni boyunca uygulanan düzgün ve şiddetli manyetik alan içindeki hidrojen ve benzeri atomlar için, spin-yörünge çiftleniminin olmadığı durumlardaki Schrödinger denklemi

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} - \frac{\mu_B B_z}{\hbar} (L_z + 2S_z) \right] \psi(\mathbf{r}) = E_{nm_l m_s} \psi(\mathbf{r}) \quad (2.145)$$

olarak yazılır. Burada E_n ; (2.29) ile verilen, dış alanın olmadığı durumda, hidrojenik enerji özdeğeri olmak üzere;

$$E_{nm_l m_s} = E_n + \mu_B B_z (m_l + m_s) \quad (2.146)$$

şeklinde enerji özdeğeri elde edilir (Bransden and Joachan, 1983). Burada $m_s = \pm 1/2$,

$m_l = -l, -l+1, \dots, +l$ olduğu bilinmektedir. Dış manyetik alanın uygulanması, l yörüngesel kuantum sayısından kaynaklı hidrojenik enerji seviyelerinin katlılığını kaldırmaz, fakat n ve l durumlarına karşılık gelen her seviyeyi eşit aralıklara yararak m_l ve m_s 'deki katlılığı kısmen kaldırır. Elektrik dipol geçişleri için, seçim kuralları, $\Delta m_l = 0, \pm 1$ ve $\Delta m_s = 0$ olmalıdır ve böylece $n' \rightarrow n$ geçişi için bir spektrum

çizgisi üç bileşene ayrılır. Birincisi; $\Delta m_l = 0$ için, frekansı $\nu_{nn'} = \frac{E_{n'} - E_n}{h}$ olan π

çizgisidir. Diğerleri ise $\Delta m_l = \pm 1$ için, frekansı $\nu_{nn'}^{\pm} = \nu_{nn'} \pm \nu_L$ olan σ çizgileri olarak adlandırılır. Burada $\nu_L = \omega_L / (2\pi) = E_{nm_l m_s} / h = \mu_B B / h$ olup Larmor frekansıdır. Bu üç

çizgi Lorentz üçlüsü olarak adlandırılır (Bransden and Joachan, 1983).

2. Durum: Paschen – Back Olayı

Spin-yörünge etkileşiminin önemli olduğu ancak dış alanın etkisinde küçük olduğu durumlarda (2.97) ile verilen spin-yörünge tedirgeme teriminin enerjiye katkısı hesaplanarak ilave edilir. Bu hesaplama; daha önceki kısımda ayrıntılı olarak anlatılmış olup birinci dereceden katlı olmayan durumlar için tedirgeme teorisi uygulanarak hesaplanır. Tedirgenmiş seviyelerin enerjisi $E_{nlm_l m_s}$ olmak üzere

$$E_{nlm_l m_s} = E_{nm_l m_s} + \langle l m_l m_s | \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | l m_l m_s \rangle \quad (2.147)$$

şeklinde olur (Bransden and Joachan, 1983). Burada $E_{nm_l m_s}$; $s=1/2$ için (2.146) ile verilir ve burada pertürbe olmamış özfonksiyonların L^2 , S^2 , L_z ve S_z 'nin özfonksiyonları olduğunu belirtmek için dirac gösterimi kullanılmıştır. Çünkü L_z 'nin bir öz durumu için $\hat{L}_x$ ve $\hat{L}_y$ 'nin beklenen değerleri sıfırdır. Bu durumda $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ yerine $\hat{L}_z \hat{S}_z$ yazılabilir. Böylece (2.147) ifadesi kullanılarak

$$E_{nlm_l m_s} = E_{nm_l m_s} + \lambda_{nl} m_l m_s \quad (2.148)$$

elde edilir ve $R_{nl}(r)$ hidrojen ve benzeri atomlar için radyal dalga fonksiyonu olmak üzere

$$\begin{aligned} \lambda_{nl} &= \hbar^2 \int_0^\infty r^2 [R_{nl}(r)]^2 \xi(r) dr \\ &= \frac{\alpha^2 Z^2}{n} E_n [l(l+1/2)(l+1)]^{-1}, \quad l \neq 0 \end{aligned} \quad (2.149)$$

şeklinde olur. (2.148)'de l 'deki katlılığın kalktığı görülür. $l=0$ için ise enerji kayması yok olur.

3. Durum: Zayıf Alan Zeeman Olayı

Uygulanan dış manyetik alan zayıf ise Zeeman etkisi, spin-yörünge terimiyle karşılaştırıldığında küçük olur ve bu durumda spin-yörünge terimi tedirgeme olmamış hamiltonyenin bir parçası olarak alınır ve

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} + \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (2.150)$$

şeklinde olur. Tedirgeme olmamış dalga fonksiyonları $\hat{J}^2, \hat{L}^2, \hat{S}^2$ ve $\hat{J}_z$ 'nin özfonksiyonlarıdır, ancak $\hat{L}_z$ ve $\hat{S}_z$ 'nin özfonksiyonları değildir. Detaylı işlemler gösteriyor ki $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ manyetik etkileşimden dolayı ilave terim (Bransden and Joachain, 1983);

$$\Delta m_j = g \mu_B B_z m_j, \quad m_j = -j, -j+1, \dots, j \quad (2.151)$$

olarak yazılır. Burada $m_j \hbar$ ise $\hat{J}_z$ 'nin özfonksiyonları olup g 'ye *Lande g çarpanı* denir ve

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (2.152)$$

şeklinde verilir (Bransden and Joachain, 1983). Böylece z eksenini boyunca sabit manyetik alandaki hidrojen ve hidrojene benzer atomun n, j, m_j kuantum sayılı düzeyinin toplam enerjisi

$$E_{njm_j} = E_n + \Delta E_{nj} + \Delta E_{m_j} \quad (2.153)$$

E_n ; rölativistik olmayan enerji,

ΔE_{nj} ; ince yapı düzeltmesi,

ΔE_{m_j} ; zayıf manyetik alandan dolayı düzeltme

terimleridir. $s = 1/2$ olduğu için

$$\begin{aligned} \Delta E_{m_j} &= \frac{2(l+1)}{2l+1} \mu_B B_z m_j, & j = l + 1/2 \\ &= \frac{2l}{2l+1} \mu_B B_z m_j, & j = l - 1/2 \end{aligned} \quad (2.154)$$

elde edilir. Burada zayıf manyetik alanın varlığında m_j 'deki katlılık, $(2j+1)$ tane yarılarak tamamen kalkmıştır.

2.5. Çok Elektronlu Atomlar

Daha önceki kısımda, tek elektrona sahip hidrojen ve hidrojene benzer atomlar için Schrödinger denkleminin analitik olarak çözüldüğü üzerine durulmuştur. Elektron sayısı iki ya da daha fazla olduğunda sistem karmaşıklaşır ve analitik

çözüm yapılamaz. Bu durumda, daha önceki kısımlarda bahsedilen, değişim yöntemi kullanılarak yaklaşık hesaplamalar yapılır. Çok elektronlu sistemler için çözüm yapılabilmesinin temelini merkezci alan yaklaşımı oluşturur. Bu yaklaşıma göre; her bir elektron, çekirdek ve geriye kalan tüm elektronların oluşturdukları etkin ve küresel simetrik bir potansiyelde hareket etmektedir ve böylece potansiyel enerji açılardan bağımsızdır. Bu nedenle, Schrödinger denkleminin açısal kısmı, l ve m kuantum sayılarına bağlı olarak hep aynı çözümleri yani küresel harmonikleri verir.

N tane elektron ve M tane çekirdek için (2.3) eşitliği ile verilen hamiltonyen ifadesi, çekirdek için sonsuz kütle yaklaşımı yapılarak N tane elektrondan oluşmuş bir atom için; elektronların kinetik enerjisi, elektronlarla çekirdek arasındaki çekici ve elektronlar arasındaki itici Coulomb etkileri göz önüne alınarak, dış alanın yokluğunda,

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \underbrace{\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right)}_{\hat{H}_1} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{H}_2} \\ &= \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \\ &= \hat{H}_1 + \hat{H}_2\end{aligned}\tag{2.155}$$

şeklinde yazılır. Burada atomik birim (au) sistemi kullanılmıştır. Bu birim sistemine göre $e = c = m_e = a_0 = \hbar = 1$ alınır ve enerji birimi Hartree cinsinden ifade edilir.

(2.155) eşitliğinde tek elektron işlemcisi

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}\tag{2.156}$$

olarak tanımlanmıştır ve bu terim yalnızca i . elektronun (tek elektron) koordinatlarına bağlıdır. Buna göre; (2.155) eşitliğindeki $\hat{H}_1$ terimi, N tane elektronun, tek-cisim, hamiltonyeni olup elektronların kinetik enerjilerini ve elektron-çekirdek arasındaki çekme potansiyel enerjisini içerir. $\hat{H}_2$ terimi ise; elektron-elektron arasındaki (iki elektron), iki-cisim, itme potansiyel etkileşim terimi olup $N(N-1)/2$ tane, özdeş elektronun etkileşimini temsil eder.

N elektronlu atomik sistem için dalga fonksiyonu $\psi(1,2,3,\dots,N)$ olmak üzere Schrödinger denklemi

$$\left\{ \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\} \psi(1,2,\dots,N) = E\psi(1,2,\dots,N) \quad (2.157)$$

olarak yazılır. Bu denklem, değişim yöntemi esasına dayanan ve atomsal kararlı durum enerjilerini ve dalga fonksiyonlarını bulmayı amaçlayan Hartree-Fock (HF) yöntemi ile çözüme ulaşır. Hartree-Fock-Roothaan (HFR) yöntemi ise HF yönteminin uygulanmasının sadece atomlarla sınırlı kalmadığını, moleküler sistemler için de uygulanabildiğini göstermektedir. Bu yöntemde, moleküler yörüngeleri temsil eden dalga fonksiyonları, atomik yörüngelerin çizgisel toplamı olarak ifade edilir (Lowe and Peterson, 2006). Bu atomik yörüngeler, baz setleri olarak da adlandırılan, deneme dalga fonksiyonlarıdır.

1940 yılında, Pauli; bütün temel parçacıkların simetrik veya antisimetrik dalga fonksiyonları ile temsil edildiğini ve bu simetrinin hiç bozulmadığını göstermiştir. Buna göre; spin kuantum sayısı tam sayı olan parçacıklar, Bose-Einstein istatistiğine uyanlar, *bozonlar* olarak adlandırılır ve simetrik dalga fonksiyonları ile temsil edilirler. Spin kuantum sayısı buçuklu olan parçacıklar, Fermi-Dirac istatistiğine uyanlar, ise *fermiyonlar* olup antisimetrik dalga fonksiyonları ile temsil edilirler. Fermiyonlar grubuna giren elektronlar antisimetrik dalga fonksiyonlarıyla temsil edilirler ve antisimetrik dalga fonksiyonları da Pauli dışarlama ilkesine uyan Slater determinantı ile gösterilir. Kapalı kabuklu N elektronlu bir sistem için dalga fonksiyonu;

$$\psi(1,2,3,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} U_{n_1}(1) & U_{n_1}(2) & \cdots & U_{n_1}(N) \\ U_{n_2}(1) & U_{n_2}(2) & \cdots & U_{n_2}(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{n_N}(1) & U_{n_N}(2) & \cdots & U_{n_N}(N) \end{vmatrix} \quad (2.158)$$

şeklinde olur (Pople and Beveridge, 1970). Determinanttaki her bir eleman bir elektronun moleküler spin orbitalidir. Her bir moleküler spin orbitali ise moleküler orbital ile elektronun spin fonksiyonunun çarpımına eşittir ve spin fonksiyonları ortonormallik özelliği gösterir. Burada elektronlar yörüngelere yerleştirilirken, Pauli dışarlama ilkesine göre, iki elektron aynı anda aynı kuantum durumunda bulunamaz. Bu ilkeye göre s düzeylerinde sadece iki elektron bulunabilir. Açısız momentumu

daha büyük olan düzeylere, katlılık derecesi daha büyük olduğundan, daha fazla elektron yerleşebilir.

(2.158)'de Slater determinantı ile verilen dalga fonksiyonu, (2.157) ile verilen Schrödinger denkleminde kullanılarak gerekli işlemler yapılırsa enerji ifadesi

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.159)$$

elde edilir. Burada

$$h_i = \left\langle \phi_i(\mathbf{r}) \left| \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) \right| \phi_i(\mathbf{r}) \right\rangle \quad (2.160)$$

$$J_{ij} = \iint \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \phi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_i(\mathbf{r}_i) \phi_j(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \quad (2.161)$$

$$K_{ij} = \iint \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \phi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_i(\mathbf{r}_j) \phi_j(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \quad (2.162)$$

şeklindedir. (2.160) ile verilen integral bir-elektron integrali olup yalnızca çekirdeklerin oluşturduğu elektriksel potansiyel alanda, bir elektronun hareketine karşılık gelen hamiltonyen işlemcisinin beklenen değeridir. (2.161) integral ifadesi Coulomb integrali ve (2.62) integrali ise iki elektronun spin durumlarına bağlı olarak değişen değiş-tokuş integralidir.

Moleküle ait N tane elektron, N/2 tane moleküler orbitalde bulunmaktadır. Toplamın sınırları elektronların sayısı değil moleküler orbitallerin sayısı olarak değiştirilirse

$$E = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_i + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j>i}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.163)$$

bulunur.

$\hat{F}$; Fock işlemcisi olmak üzere, minimum enerjili baz fonksiyonları $\phi_s(\mathbf{r}_s)$ 'ye karşılık gelen HF denklemi

$$\hat{F}(\mathbf{r}_s) \phi_s(\mathbf{r}_s) = \varepsilon_s \phi_s(\mathbf{r}_s) \quad (2.164)$$

şeklindedir. Bu eşitliğin özdeğeri HF orbital enerjisi olarak isimlendirilir. HF denkleminin açık hali

$$\hat{F}(\mathbf{r}_i) = \hat{h}_i + \sum_{j=1}^{N/2} (2\hat{J}_j(\mathbf{r}_i) - \hat{K}_j(\mathbf{r}_i)) \quad (2.165)$$

şeklinde tanımlıdır. Burada

$\hat{h}_i$; bir-elektron işlemcisi,

$\hat{J}_j(\mathbf{r}_i)$; Coulomb işlemcisi

$\hat{K}_j(\mathbf{r}_i)$; değiş-tokuş işlemcisi

dir. (2.165) denklemi ile verilen Fock işlemcisi hem diferansiyel hem de integral terimleri içerdiğinden *integrodiferansiyel* denklem olarak da isimlendirilir. HF yöntemi ile atomik hesaplamalar yapılabilen ancak moleküler hesaplamalar çok sayıda diferansiyel denklem içerdiğinden, bu hesaplamalarda; moleküler orbitaller, Roothan tarafından; HF yöntemindeki atomik orbitallerin çizgisel toplamı (LCAO) şeklinde

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_s c_{si} \chi_s(\mathbf{r}) \quad (2.166)$$

olarak ifade edilmiştir. Burada ϕ_i ; i . molekül orbitali, c_{si} ; çizgisel toplam katsayısı ve χ_s ise atomik orbitaldir. (2.164) eşitliği sol taraftan $\phi_r^*(\mathbf{r})$ ile çarpılır ve integrali alınırsa,

$$\langle \phi_r(\mathbf{r}_r) | \hat{F}(\mathbf{r}_s) | \phi_s(\mathbf{r}_s) \rangle - \varepsilon_s \langle \phi_r(\mathbf{r}_r) | \phi_s(\mathbf{r}_s) \rangle = 0$$

elde edilir. Burada (2.166) eşitliği kullanılırsa

$$\sum_s c_{si} [F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}] = 0 \quad (2.167)$$

bulunur (Levine, 2000). Bu eşitlikte Fock ve örtme matrisinin elemanları, sırasıyla,

$$F_{rs} = \int \chi_r^*(\mathbf{r}) \hat{F}(\mathbf{r}) \chi_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.168)$$

$$S_{rs} = \int \chi_r^*(\mathbf{r}) \chi_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.169)$$

olarak tanımlanmaktadır. Örtme integrali iki atomik orbitalin örtüşme derecesi hakkında bilgi verir ve -1 ile +1 aralığında değerler alır. Sıfırdan küçük olan durumlarda karşıt bağ oluşumunu, sıfır durumunda bağlanamama durumunu ve sıfırdan büyük olan durumlarda bağlanma durumlarını ifade eder.

HF denkleminde LCAO yaklaşımının uygulanmasıyla, (2.165) denklemindeki tüm molekül orbitalleri atomik orbitallere indirgenmiş olur. HF denkleminde bu yaklaşımın yapılması ile elde edilen denkleme HFR denklemi adı verilir ve

$$FC = \varepsilon SC \quad (2.168)$$

olarak ifade edilir (Levine, 2000). Bu denklemin çözümü iterasyona (yinelemeli) dayalı bir yöntem olan Hartree-Fock'un öz uyumlu alan (HF-SCF) yöntemi ile çözülebilmektedir ve bu yöntem, bir takım ardışık işlem basamaklarından oluşmaktadır. SCF yöntemi ile sistemin kararlı enerji değerleri ve sistemi en iyi temsil eden dalga fonksiyonu elde edilir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Küresel Harmonikler

Atom ve moleküller için Schrödinger denklemi yazılıp değişkenlerine ayırma yöntemi uygulanırsa, uzaysal koordinatlara bağlı olarak verilen dalga fonksiyonu (2.9) ile verilir. Bu eşitlikten görüldüğü üzere tüm atom ve moleküller için açısız kısmın çözümü küresel harmonikleri verir ve küresel harmonikler yörüngesel açısız momentum sayısı l ve yörüngesel manyetik kuantum sayısı m 'ye bağlı olarak

$$Y_l^m(\theta, \phi) = P_l^m(\cos \theta) \Phi_m(\phi), \quad m \geq 0 \quad (3.1)$$

şeklinde tanımlanır (Arfken and Weber, 2001). Bu tanımda $P_l^m(\cos \theta)$; normalize bağlı Legendre polinomlarıdır ve bu polinomlar Rodrigue's formülü kullanılarak Legendre polinomlarından elde edilirler. Legendre polinomları için Rodrigue's formülü

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \quad (3.2)$$

ve Legendre polinomları cinsinden bağlı Legendre polinomları

$$P_l^m(x) = (1 - x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x) \quad (3.3)$$

olarak verilmektedir (Boas, 1983).

Manyetik kuantum sayısını temsil eden m 'nin sıfırdan küçük olduğu durumlarda normalize bağlı Legendre polinomları ve küresel harmonikler için

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x) \quad (3.4)$$

$$Y_l^{-m}(\theta, \phi) = (-1)^m [Y_l^m(\theta, \phi)]^* \quad (3.5)$$

tanımları mevcuttur (Arfken and Weber, 2001).

Küresel harmoniklerin reel veya kompleks olmasını belirleyen (3.1) eşitliğindeki $\Phi_m(\phi)$ fonksiyonudur. Bu fonksiyon, kompleks küresel harmonikler için

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (3.6)$$

ve reel küresel harmonikler için

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{(1+\delta_{m,0})\pi}} \begin{cases} \cos m\phi, & m \geq 0 \\ \sin |m|\phi, & m < 0 \end{cases} \quad (3.7)$$

şeklinde tanımlıdır. Küresel harmonikler için diklik bağıntısı ise, $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ tanımını katı açı olmak üzere, aşağıdaki gibidir (Arfken and Weber, 2001).

$$\int_{\Omega} [Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \phi)]^* Y_{l_2}^{m_2}(\theta, \phi) d\Omega = \delta_{l_1, l_2} \delta_{m_1, m_2} \quad (3.8)$$

Matematiksel işlemlerde oldukça kolaylık sağlayan küresel harmonikler için indirgeme bağıntıları;

$$\begin{aligned} \cos\theta Y_L^M = & + \left[\frac{(L-M+1)(L+M+1)}{(2L+1)(2L+3)} \right]^{1/2} Y_{L+1}^M \\ & + \left[\frac{(L-M)(L+M)}{(2L-1)(2L+1)} \right]^{1/2} Y_{L-1}^M \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} e^{i\phi} \sin\theta Y_L^M = & - \left[\frac{(L+M+1)(L+M+2)}{(2L+1)(2L+3)} \right]^{1/2} Y_{L+1}^{M+1} \\ & + \left[\frac{(L-M)(L-M-1)}{(2L-1)(2L+1)} \right]^{1/2} Y_{L-1}^{M+1} \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} e^{-i\phi} \sin\theta Y_L^M = & - \left[\frac{(L-M+1)(L-M+2)}{(2L+1)(2L+3)} \right]^{1/2} Y_{L+1}^{M-1} \\ & - \left[\frac{(L+M)(L+M-1)}{(2L-1)(2L+1)} \right]^{1/2} Y_{L-1}^{M-1} \end{aligned} \quad (3.11)$$

şeklinde verilir (Arfken and Weber, 2001). Yörüngesel açısal momentum sayısı l ve manyetik açısal momentum kuantum sayısı m 'nin bazı değerlerine karşılık gelen spektroskopik durum ve bu durumlara karşılık gelen küresel harmonik ifadeleri Tablo 3.1.'de, verilmiştir.

Tablo 3.1.Küresel harmoniklerin belirli l ve m kuantum sayılarındaki değerleri.

l	Spektroskopik gösterim	m	$Y_l^m(\theta, \phi)$
0	s	0	$(4\pi)^{-1/2}$
1	p	0	$(3/4\pi)^{1/2} \cos \theta$
		± 1	$\mp (3/8\pi)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
2	d	0	$(5/16\pi)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
		± 1	$\mp (15/8\pi)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$
		± 2	$(15/32\pi)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$
3	f	0	$(7/16\pi)^{1/2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
		± 1	$\mp (21/64\pi)^{1/2} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi}$
		± 2	$(105/32\pi)^{1/2} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$
		± 3	$\mp (35/64\pi)^{1/2} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$

3.2. Clebsch-Gordan Katsayıları

Moleküler integrallerin hesaplamalarında üç küresel harmoniğin çarpımını içeren integralle karşılaşılmaktadır ve

$$\int_{\Omega} [Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \phi)]^* Y_{l_2}^{m_2}(\theta, \phi) Y_L^M(\theta, \phi) d\Omega \quad (3.12)$$

olarak verilir. Bu integral Ω katı açı üzerinden tanımlı olup üç küresel harmoniğin tüm katı açı üzerinden integrali alınarak elde edilen değer Gaunt katsayılarını verir. (3.12) bağıntısında (3.1) tanımı kullanılırsa, oluşan integralin bağlı Legendre polinomları ile ilgili kısmı Gaunt katsayılarını oluşturur. Bu katsayı

$$\begin{aligned} C^{L|M|} &= \int_0^\pi P_{l_1}^{m_1}(\cos \theta) P_{l_2}^{m_2}(\cos \theta) P_L^M(\cos \theta) \sin \theta d\theta \\ &= \langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | LM \rangle \\ &= \begin{cases} C^L(l_1 m_1, l_2 m_2), & |M| = |m_1 - m_2| \text{ ise} \\ C^L(l_1 m_1, l_2 - m_2), & |M| = |m_1 + m_2| \text{ ise} \end{cases} \end{aligned} \quad (3.13)$$

şeklinde verilir (Guseinov, 1970). Değeri, $|M| = |m_1 + m_2|$ ve $|M| = |m_1 - m_2|$ değerleri dışındaki değerler için sıfır olur.

(3.12) kullanılarak Gaunt katsayıları;

$$\langle l_1, m_1 | l_2, m_2 | L, M \rangle = \int_{\Omega} [Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \phi)]^* Y_{l_2}^{m_2}(\theta, \phi) Y_L^M(\theta, \phi) d\Omega \quad (3.14)$$

şeklinde üç küresel harmoniğin çarpımı olarak da ifade edilir (Weniger et al., 1986). İki küresel harmoniğin çarpımı ise Gaunt katsayılarının lineer toplamı cinsinden;

$$[Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \phi)]^* Y_{l_2}^{m_2}(\theta, \phi) = \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} {}^{(2)} \langle l_2, m_2 | l_1, m_1 | l, m_1 - m_1 \rangle Y_l^{m_2 - m_1}(\theta, \phi) \quad (3.15)$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifadede toplam sembolünün sağındaki (2), l değişkeninin ikişer ikişer arttığını söyler ve l için değişim aralığı aşağıdaki gibidir.

$$l_{\max} = l_1 + l_2 \quad (3.16)$$

$$l_{\min} = \begin{cases} \max(|l_1 - l_2|, |m_2 - m_1|), & l_{\max} + \max(|l_1 - l_2|, |m_2 - m_1|) \text{ çift ise} \\ \max(|l_1 - l_2|, |m_2 - m_1|) + 1, & l_{\max} + \max(|l_1 - l_2|, |m_2 - m_1|) \text{ tek ise} \end{cases} \quad (3.17)$$

Gaunt katsayıları faktöriyel veya binom katsayıları cinsinden $|M| = |m_1 - m_2|$ durumunda aşağıdaki gibi ifade edilmektedir (Guseinov, 1995; Xu, 1996).

$$C^L(l_1 m_1, l_2 m_2) = (-1)^{g - (l_2 - m_2) + (|m_1| + |m_2| + |M|)/2} \frac{F_{g-l_1}(2g-l_1-l_2) F_L(g)}{(2g+1) F_{2L}(2g)}$$

$$\left[\frac{(2l_1+1)(2l_2+1) F_{l_1+m_1}(l_1+l_2+M)}{F_{l_1-m_1}(l_1+l_2-M) F_{l_1+l_2-M}(l_1+l_2+2L+M)} \right]^{1/2} \quad (3.18)$$

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

$$F_{l_1+l_2-L}(l_1+l_2+M) F_{L-M-t}(l_2-m_2+L-M-t)$$

Burada; $F_m(n) = \frac{n!}{m!(n-m)!}$ binom katsayısı, $g = (l_1 + l_2 + L)/2$ ve

$\max(0, L - m_1 - l_2) \leq t \leq \min(l_1 - |m_1|, L - M, L - m_1 + l_2)$ 'dir.

Gaunt katsayıları iki Clebsch-Gordan katsayılarının çarpımı şeklinde

$$C^L(l_1 m_1, l_2 m_2) = (-1)^{m_1+m_2} \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2L+1)}} C_{m_1 m_2 M}^{l_1 l_2 L} C_{000}^{l_1 l_2 L} \quad (3.19)$$

olarak yazılabilir (Guseinov et al., 1995) ve

$$\begin{aligned}
C^{LM}(l_1 m_1, l_2 m_2) &= C^{LM}(l_2 m_2, l_1 m_1) \\
&= C^{L-M}(l_1 - m_1, l_2 - m_2) \\
&= (-1)^{M+m_1} C^{l_1 - m_1}(L - M, l_2 m_2)
\end{aligned} \tag{3.20}$$

simetri özelliklerini sağlamaktadır (Homeier and Steinborn, 1996).

Gaunt katsayıları için bilgisayar programı yapıp bu katsayıları, belirli bir düzene göre dosyada veya bilgisayarın belleğinde saklamak/gerektiğinde geri çağırmak istenirse *çağıрма formülü* kullanmak gerekmektedir. Gaunt katsayıları için çağırma formülü

$$\begin{aligned}
f(l_1, l_2, l_3, m_3) &= \sum_{i=0}^{l_1} \sum_{j=0}^i \sum_{k=0}^j k + \sum_{j=0}^{l_2} \sum_{k=0}^j k + \sum_{k=0}^{l_3} k + m_3 + 1 \\
&= \frac{1}{24} l_1 (6 + l_1 (11 + l_1 (6 + l_1))) \\
&\quad + \frac{1}{6} l_2 (2 + l_2 (3 + l_2)) + \frac{1}{2} l_3 (l_3 + 1) + m_3 + 1
\end{aligned} \tag{3.21}$$

şeklinde verilmektedir (Rasch and Yu, 2004). Bu formül, yörüngesel açısal momentum kuantum sayısının tek ya da çift olma durumuna göre yeniden

$$f(l_1, l_2, l_3, m_3) = \begin{cases} \frac{l_1^4}{64} + \frac{l_1^3}{6} - \frac{l_1^2}{16} - \frac{l_1}{6} - \frac{l_2}{4} (l_1 + 1)(l_1 - l_2 - 2) + \frac{l_3^2}{4} + m_3 + 1 & l_1 \text{ çift ise} \\ \frac{l_1^4}{64} + \frac{l_1^3}{6} + \frac{3l_1^2}{32} + \frac{l_1}{3} + \frac{73}{64} - \frac{l_1 l_2}{4} (l_1 - l_2 - 1) + \frac{l_3^2}{4} + m_3 & l_1 \text{ tek ise} \end{cases} \tag{3.22}$$

olarak düzenlenmiştir (Pinchon and Hoggan, 2007). Literatürde Gaunt katsayıları, Clebsch-Gordan katsayıları için verilen ifadeler kullanılarak analitik olarak yazılmış ve oluşturulan algoritmalar kullanılarak çeşitli kuantum sayıları için sayısal sonuçlar elde edilmiştir (Yükçü et al., 2019).

(3.1) eşitliğine göre küresel harmonikler, θ ve ϕ açılarına bağlı iki fonksiyonun çarpımı şeklinde yazıldığı ve (3.12) integrallerinin sınırları sabit olduğu için bu integral bağımsız iki integralin çarpımı şeklinde yazılır. θ 'ya bağlı integral üç tane bağlı Legendre polinomunun çarpımını içerirken, moleküler integral hesaplamalarında karşılaşılan, ϕ azimuthal açısına bağlı diğer integral

$$A_{m_1 m_2}^M = \int_0^{2\pi} \Phi_{m_1}(\phi) \Phi_{m_2}(\phi) \Phi_M(\phi) d\phi \quad (3.23)$$

olarak yazılır. Reel küresel harmonikler kullanıldığında, bu integral trigonometrik fonksiyonların farklı kombinasyonlarının çarpımı şeklinde kolaylıkla ifade edilir. Trigonometrik açılımlar ve bu fonksiyonların integral tanımları kullanılarak (3.23) integralinin değeri

$$\begin{aligned} A_{m_1 m_2}^M &= \frac{1}{\pi^{3/2} \sqrt{(1 + \delta_{M,0})(1 + \delta_{m_1,0})(1 + \delta_{m_2,0})}} \\ &\int_0^{2\pi} \left\{ \begin{array}{c} \cos m\varphi \\ \sin |M|\varphi \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} \cos m_1\varphi \\ \sin |m_1|\varphi \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} \cos m_2\varphi \\ \sin |m_2|\varphi \end{array} \right\} d\varphi \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(2 - |\eta_{m_1 m_2}^{m_1 - m_2}| \right)^{1/2} \delta_{M, \in |m_1 - m_2|} + \frac{1}{\sqrt{2}} \eta_{m_1 m_2}^{m_1 + m_2} \delta_{M, \in |m_1 + m_2|} \end{aligned} \quad (3.24)$$

eşitliği ile verilmektedir (Guseinov, 1970). Burada, $\in$ sembolü ± 1 değerine sahiptir ve $\in$ sembolünün işareti, m_1 ve m_2 'nin işaretlerinin çarpımı ile belirlenir (sıfırın işareti pozitif olarak kabul edilir). $\eta_{m_1 m_2}^{m_1 \pm m_2}$; ± 1 ve 0 değerlerini alabilir: eğer indislerde bulunan m_1, m_2 ve $m_1 \pm m_2$ değerlerinden herhangi birisi sıfıra eşit olursa, $\eta_{m_1 m_2}^{m_1 \pm m_2}$ değeri sıfır olur. Tüm indisler sıfırdan farklıysa $\eta_{m_1 m_2}^{m_1 \pm m_2} = \pm 1$ olur ve işareti m_1, m_2 ve $m_1 \pm m_2$ 'nin işaretlerinin çarpımıyla belirlenir. (3.24) eşitliğinden görüldüğü gibi $A_{m_1 m_2}^M$ integral değerinin sıfırdan farklı olması için, $|M| = |m_1 - m_2|$ veya $|M| = |m_1 + m_2|$ koşullarından en az birisinin sağlanması gerekmektedir.

(3.24) eşitliğindeki integralleri hesaplarken karşılaşılabilecek trigonometrik fonksiyonların çarpımını içeren integral değerleri aşağıda verilmektedir (Arfken and Weber, 2001).

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \sin mx \sin nx dx &= \begin{cases} \pi \delta_{m,n}, & m \neq 0 \\ 0, & m = 0 \end{cases} \\ \int_0^{2\pi} \cos mx \sin nx dx &= \begin{cases} \pi \delta_{m,n}, & m \neq 0 \\ 2\pi, & m = n = 0 \end{cases} \end{aligned} \quad (3.25)$$

$$\int_0^{2\pi} \sin mx \cos nx dx = 0$$

Bu integral eşitliklerinden görüldüğü üzere, integrallerin tümü $m \neq n$ koşulu sağlandığında sıfıra eşittir. Bu sınır koşulu, (2.24) integralinin $M = m_1 \pm m_2$ veya $M = 0$ koşullarından biri sağlanmadığı sürece sıfıra eşit olduğunu söylemektedir.

3.3. Gegenbauer Polinomları

$C_n^\alpha(x)$ gösterimi ile tanımlanan Gegenbauer polinomları

$$(1-t^2)y'' - (2\lambda+1)ty' + n(2\lambda+n)y = 0 \quad (3.26)$$

şeklinde ifade edilen ikinci dereceden lineer homojen Gegenbauer diferansiyel denkleminin özel bir çözümü olup Gegenbauer polinomlarının açık ifadesi;

$$C_n^\alpha(x) = \sum_{s=0}^{E(n/2)} (-1)^s a_s(\alpha, n) (2x)^{n-2s} \quad (3.27)$$

olarak verilir (Gradshteyn and Ryzhik, 2007). Burada; $E\left(\frac{n}{2}\right) = \frac{n}{2} - \frac{1}{4} [1 - (-1)^n]$ şeklinde tanımlıdır. $a_s(\alpha, n)$ Gegenbauer katsayılarıdır ve

$$a_s(\alpha, n) = F_{\alpha-1}(\alpha-1+n-s) F_s(n-s) \quad (3.28)$$

olarak verilir. $F_s(n)$ ise binom katsayısıdır. $\Gamma(\alpha)$ gösterimi gamma fonksiyonları olmak üzere Gegenbauer katsayısının gamma fonksiyonları cinsinden ifadesi

$$a_s(\alpha, n) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \frac{\Gamma(\alpha+n-s)}{m!(n-2s)!}$$

şeklindedir (Arfken and Weber, 2001).

Gegenbauer polinomları ortogonal olduklarından ortogonal polinomlar için verilen özellikleri sağlarlar. Gegenbauer polinomları için diklik bağıntısı:

$$\int_{-1}^1 (1-x^2)^{\alpha-1/2} C_m^\alpha(x) C_n^\alpha(x) dx = 0, \quad m \neq n \quad (3.29)$$

olarak verilir (Gradshteyn and Ryzhik, 2007).

Gegenbauer polinomları için genel indirgeme ve türev bağıntıları, sırasıyla,

$$(n+2)C_{n+2}^{\alpha}(x) = 2x(\alpha+n+1)C_{n+1}^{\alpha}(x) - (2\alpha+n)C_n^{\alpha}(x) \quad (3.30)$$

ve

$$\frac{d^k}{dx^k} C_n^{\alpha}(x) = 2^k \alpha^k C_{n-k}^{\alpha+k}(x) \quad (3.31)$$

olarak ifade edilmiştir (Gradshteyn and Ryzhik, 2007).

Aynı argümentli iki Gegenbauer polinomunun çarpımı;

$$C_n^{\alpha}(x) C_{n'}^{\alpha'}(x) = \sum_{s=0}^{E\left(\frac{n}{2}\right)+E\left(\frac{n'}{2}\right)} (-1)^s a_s(\alpha, n; \alpha', n') (2x)^{n+n'-2s} \quad (3.32)$$

ve üç Gegenbauer polinomunun çarpımı ise

$$C_n^{\alpha}(x) C_{n'}^{\alpha'}(x) C_{n''}^{\alpha''}(x) = \sum_{s=0}^{E\left(\frac{n}{2}\right)+E\left(\frac{n'}{2}\right)+E\left(\frac{n''}{2}\right)} (-1)^s \quad (3.33)$$

$$a_s(\alpha, n; \alpha', n'; \alpha'', n'') (2x)^{n+n'+n''-2s}$$

şeklinde verilmektedir (Guseinov et al., 1996). Bu eşitliklerde

$$a_s(\alpha, n; \alpha', n') = \sum_{m=0}^{E(n/2)} a_m(\alpha, n) a_{s-m}(\alpha', n') \quad (3.34)$$

$$a_s(\alpha, n; \alpha', n'; \alpha'', n'') = \sum_{m=0}^{E(n/2)} a_m(\alpha, n) a_{s-m}(\alpha', n'; \alpha'', n'') \quad (3.35)$$

olarak tanımlanmıştır.

Schrödinger denkleminin çözümünde karşılaşılan integrallerin basite indirgenmesi ve çözümün sağlanması için üretici fonksiyonun tanımları sıklıkla kullanılır. Gegenbauer polinomları için üretici fonksiyon:

$$(1-2xt+t^2)^{-\alpha} = \sum_{n=0}^{\infty} C_n^{\alpha}(x) t^n$$

şeklinde ifade edilir (Gradshteyn and Ryzhik, 2007).

3.4. Rayleigh Düzlem Dalga Açılımı

Tek elektronlu hidrojen ve hidrojene benzer atomlar için koordinat uzayında sistemi temsil eden dalga fonksiyonu ψ , momentum uzayında ise sistemi temsil eden dalga fonksiyonu Φ olmak üzere koordinat uzayındaki dalga fonksiyonu, momentum uzayındaki dalga fonksiyonuna Fourier/ters Fourier dönüşümüyle birbirlerine dönüştürülebilir. Bu dönüşüm denklemleri;

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}) &= (2\pi)^{-3/2} \int e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \Phi(\mathbf{p}) d\mathbf{p} \\ \Phi(\mathbf{p}) &= (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}\end{aligned}\quad (3.36)$$

şeklinde ifade edilir (Bransden and Joachain, 2000). (3.36) eşitlikleri; üstel olarak, konum ve momentum vektörlerinin skaler çarpımını içerir ve ayrıca bu ifade seçilen koordinat sistemine göre üç boyutlu integral içermektedir. Eğer problem, atom ve moleküllerde olduğu gibi merkezi alan problemi ise (potansiyel enerji θ ve ϕ açılarından bağımsız ise) üstel terimdeki skaler çarpımın açılımı yerine küresel Bessel fonksiyonu ve küresel harmoniklerin çarpımını içeren Rayleigh düzlem dalga açılımını kullanmak matematiksel olarak kolaylık sağlamaktadır. Rayleigh düzlem dalga açılımı:

$$e^{\pm i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (\pm i)^l j_l(pr) [Y_l^m(\mathbf{r}/r)]^* Y_l^m(\mathbf{p}/p) \quad (3.37)$$

şeklinde tanımlanır (Weniger et al., 1986). Bu denklemdeki $\frac{\mathbf{r}}{r}$ ve $\frac{\mathbf{p}}{p}$ gösterimleri sırasıyla koordinat ve momentum uzayındaki açıları temsil etmektedir. Denklemdeki $j_l(pr)$, küresel Bessel fonksiyonudur ve indirgenmiş Bessel fonksiyonları cinsinden

$$j_l(pr) = \sqrt{\frac{\pi}{2pr}} J_{l+1/2}(pr) \quad (3.38)$$

olarak verilir (Gradshteyn and Ryzhik, 2007).

3.5. Moleküler İntegraller

Çok elektronlu atomların ve moleküler sistemlerin elektronik yapı hesaplamalarında, daha önceki kısımda bahsedildiği gibi, HFR yöntemi kullanılmaktadır ve bu yöntemin uygulanması sonucu moleküler integrallerle karşılaşılmaktadır. Bu integraller, bir- ve iki-elektronlu integraller olarak ve ayrıca

elektronların merkezleştği çekirdek sayısına göre sınıflandırılırlar. Bu sınıflandırmaya göre moleküler integraller bir-, iki-, üç- ve dört-merkezli olabilmektedir ve oluşan integraller; örtme, kinetik enerji, nükleer çekim, Coulomb, değiş-tokuş ve hibrit integralleri olarak adlandırılır. (2.168) ile verilen ifade bir- ve iki-elektronlu moleküler integrallerden oluşmaktadır.

Bir-elektron ve iki-merkezli bir sistemde $\mathbf{R}$ çekirdekler arası konum vektörü ve $\hat{O}$ bir işlemciyi temsil etmek üzere, χ_a ve χ_b sırasıyla, a ve b atom çekirdeklerinde merkezleşmiş atomik orbitaller ise bir-elektron integralleri

$$\int \chi_a^*(\mathbf{r}) \hat{O} \chi_b(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (3.39)$$

şeklinde gösterilmektedir. Bu integral iki merkezlidir ve $a=b$ durumunda tek merkezli integrale dönüşmektedir. Burada $\hat{O}$ işlemcisinin değerine göre üç tür bir-elektronlu integral oluşmaktadır. Bunlar; $\hat{O}=1$ ise örtme, $\hat{O}=-\frac{\nabla^2}{2}$ ise kinetik enerji, $\hat{O}=-\frac{Z}{r}$ ise nükleer çekim integralleridir. İşlemci değerleri, (3.39) bir-elektronlu iki-merkezli integralinde yerine yazılırsa, bazı fiziksel gözlenebilirlerin ortalama değerleri aşağıdaki gibi ifade edilir (Mekelleche and Baba-Ahmed 1997).

$$S_{ab} = \int \chi_a^*(\mathbf{r}) \chi_b(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (3.40)$$

$$T_{ab} = -\frac{1}{2} \int \chi_a^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \chi_b(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (3.41)$$

$$\begin{aligned} V_{ab}^{(a)} &= -\int \chi_a^*(\mathbf{r}) \frac{Z_a}{r} \chi_b(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \\ V_{ab}^{(b)} &= -\int \chi_a^*(\mathbf{r}) \frac{Z_b}{r - R} \chi_b(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.42)$$

İki-elektronlu integraller, moleküler yapıdaki bir elektronun diğer elektronlarla etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. İki-elektron, aynı atom çekirdeğinde merkezleşmişse bir-merkezli, iki atom çekirdeği etrafında merkezleşmiş ise iki-merkezli Coulomb itme integrali oluşmaktadır. Bu integraller yük yoğunluğu olarak

adlandırılan $\chi_a^*(\mathbf{r}_1)\chi_b(\mathbf{r}_1)$ ve $\chi_c^*(\mathbf{r}_2)\chi_d(\mathbf{r}_2)$ atomik orbital çarpımlarına göre isimlendirilmektedir. Bu durumda $1/r_{12}$ terimi için genel olarak iki elektron integrali

$$(\chi_a\chi_b|\chi_c\chi_d) = \iint \chi_a^*(\mathbf{r}_1)\chi_b(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_c(\mathbf{r}_2)\chi_d^*(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.43)$$

şeklinde verilir. Bu ifadedeki $(|)$ gösterimi integralin her iki elektronun koordinatına bağlı olduğunu göstermektedir. (3.43) eşitliğinde $a=b=c=d$ durumunda tek-merkezli, $a=b \neq c=d$ durumunda iki-merkezli Coulomb integraline dönüşmektedir. İki-elektron integrallerinden bir diğeri değiş-tokuş integralidir. Bu integral (3.43) ifadesinde $a=c \neq b=d$ durumu için iki-, $a \neq b=c \neq d$ durumu için üç- ve $a \neq b \neq c \neq d$ durumu için ise dört-merkezli değiş-tokuş integrallerini temsil etmektedir. Hibrit integrali ise (3.43) eşitliğinin $a=b=c \neq d$ olduğu durumdur.

(3.43) denklemi ile verilmiş genel tanımdan yararlanılarak Hibrit integrali

$$\begin{aligned} H_{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b}^{n_a' l_a' m_a', n_b' l_b' m_b'}(c_a, c_a', c_a'', c_b; \mathbf{R}) \\ = \iint \chi_{n_a, l_a}^{m_a}{}^*(c_a, \mathbf{r}_{1a}) \chi_{n_a', l_a'}^{m_a'}(c_a', \mathbf{r}_{1a}) \frac{1}{r_{12}} \chi_{n_b, l_b}^{m_b}(c_a'', \mathbf{r}_{2a}) \chi_{n_b', l_b'}^{m_b'}{}^*(c_b, \mathbf{r}_{2b}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (3.44)$$

olarak ifade edilir.

Coulomb integrali için (3.43) denklemi kullanılarak

$$\begin{aligned} C_{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b}^{n_a' l_a' m_a', n_b' l_b' m_b'}(c_a, c_a', c_b, c_b'; \mathbf{R}) \\ = \iint \chi_{n_a, l_a}^{m_a}{}^*(c_a, \mathbf{r}_{1a}) \chi_{n_a', l_a'}^{m_a'}(c_a', \mathbf{r}_{1a}) \frac{1}{r_{12}} \chi_{n_b, l_b}^{m_b}(c_b, \mathbf{r}_{2b}) \chi_{n_b', l_b'}^{m_b'}{}^*(c_b', \mathbf{r}_{2b}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (3.45)$$

şeklinde elde edilir.

Değiş-tokuş integrali için yine (3.43) denklemi kullanılırsa

$$\begin{aligned} E_{n_a l_a m_a, n_b l_b m_b}^{n_a' l_a' m_a', n_b' l_b' m_b'}(c_a, c_a', c_b, c_b'; \mathbf{R}) \\ = \iint \chi_{n_a, l_a}^{m_a}{}^*(c_a, \mathbf{r}_{1a}) \chi_{n_b, l_b}^{m_b}(c_b, \mathbf{r}_{1b}) \frac{1}{r_{12}} \chi_{n_a', l_a'}^{m_a'}(c_a', \mathbf{r}_{2a}) \chi_{n_b', l_b'}^{m_b'}{}^*(c_b', \mathbf{r}_{2b}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (3.46)$$

olarak ifade edilir.

3.6. Momentum Uzayında STO'lar ve Örtme İntegralleri

Moleküler sistemlerin kuantum mekaniksel özelliklerinin belirlenebilmesi, moleküler hesaplamaların doğru bir şekilde yapılabilmesine, hesaplamalarda kullanılan uygun baz setinin seçimine bağlıdır. HFR denklemlerinin çözümünde, HF-SCF yöntemi iterasyona dayalı olduğu için çözümün yakınsayan sonuçlar vermesi uygun baz setinin seçiminin ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Bu nedenle baz setlerini oluşturan baz fonksiyonlarının, sistemi iyi bir şekilde temsil etmesi gerekmektedir. Dolayısıyla, yapılan hesaplamaların doğruluğu ve güvenilirliği büyük ölçüde seçilen baz fonksiyonlarına bağlıdır. Ayrıca bu hesaplamaların çok katlı integralleri içermesi bilgisayar programlarının kullanılmasını kaçınılmaz yapmaktadır. Kodlanan programlarda hızlı bir şekilde hassas sonuçlara ulaşılabilmesi yine kullanılan baz fonksiyonlarına bağlıdır.

Literatürde, kullanılan baz fonksiyonları, tipine göre; PTO, BTO ve Üstel tip orbital (ETO) olarak adlandırılır. Üstel tip olarak adlandırılan baz fonksiyonlarından yaygın olarak kullanılanlar GTO ve STO'lardır. Hangi tip fonksiyon kullanılırsa kullanılsın, baz fonksiyonlarının açılara bağlı kısmı küresel harmoniklerdir ve fonksiyonların yalnızca radyal kısmı değişmektedir.

Atom ve moleküller fiziksel sistemler oldukları için bu sistemlere ait fiziksel ve kimyasal özellikler hesaplanırken kullanılacak baz fonksiyonlarının fiziksel olması gerekmektedir. Yani yazılan baz fonksiyonları sınır koşullarını sağlamalıdır. Elektronun çekirdek içerisinde bulunamayacağı ve çekirdekten çok büyük uzaklıklara gittiğinde serbest (bağlı olmayan) hale geleceği için, bu durumlarda yazılan baz fonksiyonu radyal uzaklığa bağlı olarak sıfıra gitmeli ve böylece sınır koşullarını sağlamalıdır. Yazılan tüm baz fonksiyonlarının radyal kısımları üstel olarak azalan fonksiyonlardan oluştuğu için bu sınır koşulları doğrudan sağlanmaktadır (Grotendorst et al., 1986; Filter and Steinborn, 1978; Silverstone, 1966; Weniger and Steinborn, 1983; Weniger et al., 1986; Bouferguene and Fares, 1994; Kato, 1957).

GTO'lar kullanılarak yapılan çalışmalarda, moleküler integraller matematiksel olarak kolay ve hızlı bir şekilde hesaplanabilmektedir. Ancak elde edilen sonuçlar sınırdaki (çekirdeğe çok yakın ve çekirdekten çok uzak bölgelerde) deneysel sonuçlarla uyuşmamaktadır (Bouferguene and Fares, 1994). ETO'lar arasında en basit analitik

yapıya sahip olan STO'lar, hidrojen ve hidrojene benzer sistemler için Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilen dalga fonksiyonlarından ve deneysel sonuçlardan yola çıkarak öne sürülmüştür (Bouferguenne, and Fares, 1994). Dolayısıyla STO'lar sınır koşullarında deneysel sonuçlarla uyum içerisindedir (Slater, 1932). STO'ların bu avantajına rağmen, yapılan çalışmalarda matematiksel açıdan çözümü zor olan, özellikler STO'ların Fourier dönüşümlerinde, moleküler integrallerle karşılaşılmaktadır. Fakat son zamanlarda, karşılaşılan bu zorlukların büyük bir bölümü aşıldığı için STO'lara artan bir ilgi vardır (Barnett, 2000; Rico et al, 1989).

Küresel koordinat sisteminde Slater tip orbitaller

$$\chi_{nl}^m(\alpha, \mathbf{r}) = \frac{(2\alpha)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3.47)$$

şeklinde ifade edilir (Slater, 1930; Slater, 1932). Burada α , Slater kuralları ile belirlenen perdeleme sabitidir.

(3.36) ifadesinde (3.47) tanımı kullanılarak STO'ların Fourier dönüşümü;

$$U_{nl}^m(\alpha, \mathbf{p}) = (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}} \chi_{nl}^m(\alpha, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.48)$$

şeklinde olur. Bu denklemde (3.37), (3.38), (3.47) ve oluşan ifadede (3.8) eşitliği kullanılarak (3.48) denklemi

$$U_{nl}^m(\alpha, \mathbf{p}) = \frac{(2\alpha)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2} \sqrt{p}} (-i)^l Y_l^m(\mathbf{p}/p) \int e^{-\alpha r} r^{n+1/2} J_{l+1/2}(pr) dr \quad (3.49)$$

olarak yazılır (Guseinov et al., 1996). Bu eşitlikteki integral ifadesinin eşiti Hipergeometrik fonksiyonlar cinsinden verilmiştir (Gradshteyn and Ryzhik, 2007). Hipergeometrik fonksiyonların Gegenbauer polinomları cinsinden ifadesi kullanılarak (3.49) eşitliğindeki integral ifadesinin Gegenbauer polinomu cinsinden eşiti bu eşitlikte yerine yazılırsa, $N_{nl}(\alpha)$ normalizasyon katsayısını

$$N_{nl}(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \alpha^{l+3/2}} \frac{2^{n+l+1}}{F_l(n) \sqrt{F_n(2n)}} \quad (3.50)$$

göstermek üzere

$$U_{nl}^m(\alpha, \mathbf{p}) = N_{nl}(\alpha) \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + p^2}} \right)^{n+l+2} C_{n-l}^{l+1} \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + p^2}} \right) S_l^m(-i\mathbf{p}) \quad (3.51)$$

biçiminde ifade edilir (Guseinov et al., 1996). Burada $S_l^m(-i\mathbf{p})$ düzenli katı küresel harmoniklerdir ve küresel harmonikler cinsinden

$$S_l^m(-i\mathbf{p})^l = (-ip)^l Y_l^m(\mathbf{p}/p) \quad (3.52)$$

olarak tanımlıdır (Weniger et al., 1986). FT-STO ifadesinin radyal kısmı

$$Q_{nl}(\alpha, p) = N_{nl}(\alpha) \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + p^2}} \right)^{n+l+2} C_{n-l}^{l+1} \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + p^2}} \right) \quad (3.53)$$

olarak tanımlanırsa, (3.51) eşitliği yeniden

$$U_{nl}^m(\alpha, \mathbf{p}) = Q_{nl}(\alpha, p) S_l^m(-i\mathbf{p}) \quad (3.54)$$

şeklinde yazılır (Guseinov et al., 1996).

(3.40) ile verilen farklı atom çekirdeğinde merkezleşmiş örtme integrali

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = \int \chi_{n_1 l_1}^{m_1*}(\alpha, \mathbf{r}) \chi_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (3.55)$$

şeklinde olur ve Fourier dönüşümü kullanılarak

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta, \mathbf{R}) = (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}} U_{n_1 l_1}^{m_1*}(\alpha, \mathbf{p}) U_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{p}) d\mathbf{p} \quad (3.56)$$

ifade edilir (Geller, 1963; Prosser and Blanchard, 1962).

Farklı perdeleme sabitli iki FT-STO'nun çarpımı

$$U_{n_1 l_1}^{m_1*}(\alpha, \mathbf{p}) U_{n_2 l_2}^{m_2}(\beta, \mathbf{p}) = (2\pi\alpha)^{-3/2} \sum_{N=1}^{n_1+n_2+1} \sum_{L=0}^{N-1} \sum_{M=-L}^L \left[\sum_{N'=L}^{n_1+n_2+1} \Omega_{NN'}^L (n_1+n_2+1) T_{n_1 l_1 m_1, n_2 l_2 m_2}^{N' LM} \right] U_{NL}^{*M}(\alpha, \mathbf{p}) \quad (3.57)$$

şeklinde verilir (Guseinov et al., 1996). Bu eşitlikte;

$$\Omega_{nn'}^L(N) = \frac{(-1)^{n+n'}}{(n+l+1)!(n-l-1)!(n'+l+1)!(n'-l-1)!}$$

$$\sum_{n''=\max[n,n']}^N \frac{(n''+l+1)!(n''-l-1)!}{(n''-n)!(n''-n')!} \quad (3.58)$$

ve

$$\begin{aligned} T_{n_1 l_1 m_1, n_2 l_2 m_2}^{NLM} &= (2\pi\alpha)^{-3/2} \int U_{n_1 l_1}^{m_1*}(\alpha, \mathbf{p}) U_{n_2 l_2}^{m_2}(\alpha, \mathbf{p}) U_{NL}^M(\alpha, \mathbf{p}) d\mathbf{p} \\ &= 2^{3/2} \pi (-1)^{\frac{1}{2}(l_1-l_2-L)} \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} C^{L|M|}(l_1 m_1, l_2 m_2) A_{m_1 m_2}^M Q_{n_1 l_1, n_2 l_2}^{NL} \end{aligned} \quad (3.59)$$

olarak tanımlanır (Guseinov, 1985; Guseinov et al., 1996). Bu tanımda geçen; $A_{m_1 m_2}^M$ katsayısı (3.24) eşitliği ile verilmiştir ve $C^{L|M|}(l_1 m_1, l_2 m_2)$ katsayısı ise (3.18) ile Binom ve (3.19) ile Clebsch-Gordan katsayıları cinsinden tanımlanmış olup Gaunt katsayılarını göstermektedir. (3.59) ile verilen integral ifadesindeki integrantın radyal kısmı, üç tane $Q_{nl}(\alpha, p)$ fonksiyonlarının çarpımı $(Q_{n_1 l_1, n_2 l_2}^{NL})$ dolayısıyla üç Gegenbauer polinomunun çarpımını içermektedir. Burada (3.33) ve (3.35) ifadeleri kullanılır ve gerekli matematiksel işlemler yapılırsa, bu ifadenin Binom ve Gegenbauer katsayıları cinsinden eşiti

$$\begin{aligned} Q_{n_1 l_1, n_2 l_2}^{NL} &= \alpha(\pi\alpha)^{1/2} \int_0^\infty Q_{n_1 l_1}(\alpha, p) Q_{n_2 l_2}(\alpha, p) Q_{NL}(\alpha, p) p^2 dp \\ &= \left[F_{l_1}(n_1) F_{l_2}(n_2) F_L(N) \sqrt{F_{n_1}(2n_1) F_{n_2}(2n_2) F_N(2N)} \right]^{-1} \quad (3.60) \\ &\quad \sum_{s=0}^{E\left(\frac{n_1-l_1}{2}\right)+E\left(\frac{n_2-l_2}{2}\right)+E\left(\frac{N-L}{2}\right)} (-1)^s a_s(l_1+1, n_1-l_1; l_2+1, n_2-l_2; L+1, N-L) \\ &\quad \sum_{m=0}^{g+1} (-1)^m 2^{2g-2m+1} F_m(g+1) F_\gamma(2\gamma-1) \end{aligned}$$

şeklinde bulunur (Guseinov et al., 1996). Burada $g = \frac{1}{2}(l_1 + l_2 + L)$ ve

$\gamma = n_1 + n_2 + N + 1 - g - s + m$ olarak tanımlanmaktadır.

(3.57) eşitliğinde köşeli parantez içindeki ifade

$$g_{n_1 l_1 m_1, n_2 l_2 m_2}^{NLM} = \sum_{N'=1}^{n_1+n_2+1} \Omega_{NN'}^L (n_1+n_2+1) T_{n_1 l_1 m_1, n_2 l_2 m_2}^{N'LM} \quad (3.61)$$

şeklinde tanımlanır ve (3.56) ifadesinde (3.57) kullanılarak örtme integrali

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{p}) = \sum_{N=1}^{n_1+n_2+1} \sum_{L=0}^{N-1} \sum_{M=-L}^L g_{n_1 l_1 m_1, n_2 l_2 m_2}^{NLM} \chi_{NLM}(\mathbf{1}, \mathbf{p}) \quad (3.62)$$

olarak bulunur (Guseinov et al., 1996). Burada

$$\chi_{NLM}(\mathbf{1}, \mathbf{p}) = \alpha^{-3/2} \chi_{NLM}(\alpha, \mathbf{R}) \quad (3.63)$$

tanımı yapılmıştır (Guseinov et al., 1996).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölüm;

- Momentum uzayında Stark olayının incelenmesini ve
- Moleküler integrallerin temelini oluşturan örtme integrallerini sayısal hesaplamak için gerekli indirgeme ve tekrarlama bağıntılarının oluşturulmasını

içeren iki kısımdan oluşmaktadır.

4.1. Momentum Uzayında Stark Etkisi

Bölüm 2.4.4.'te koordinat uzayında, düzgün dış elektrik alanın hidrojen ve hidrojene benzer bir atomun enerji düzeylerini nasıl etkilediği incelenmişti. İkinci bölümde incelenen diğer etkiler ihmal edilerek düzgün bir elektrik alan içerisinde bulunan hidrojen ve hidrojene benzer bir atom için momentum uzayında hamiltonyen ifadesi

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(i\hbar \nabla_p) - i\hbar \mathbf{E} \cdot \nabla_p \quad (4.1)$$

olarak yazılır. (4.1) eşitliği ile verilen hamiltonyen işlemcisindeki ilk iki terim, hidrojen atomu için momentum uzayında yazılan ve analitik çözümleri tam olarak bilinen hamiltonyen işlemcisidir. Üçüncü terim, $i\hbar \mathbf{E} \cdot \nabla_p$, ise dış elektrik alanın uygulanması durumunda momentum uzayında yazılan ve sistemin potansiyel enerjisini değiştiren tedirgenmiş hamiltonyen işlemci terimidir. Böylece sistemin hamiltonyeni $H = H_0 + H'$ şeklinde ifade edilir.

Koordinat uzayında, hidrojenimsi dalga fonksiyonları kullanılarak tedirgeme teriminin enerjiye olan katkıları

$$H'_{nm} = \langle \psi_n | H' | \psi_m \rangle = -e \langle \psi_n | \mathbf{E} \cdot \mathbf{r} | \psi_m \rangle \quad (4.2)$$

(2.133) eşitliği kullanılarak hesaplanmıştı. Elektrik alanın düzgün olması durumunda, bu eşitlik momentum uzayında

$$H'_{rs} = \langle \Phi_{nlm} | H' | \Phi_{n'l'm'} \rangle = -i\hbar \langle \Phi_{nlm} | \mathbf{E} \cdot \nabla_p | \Phi_{n'l'm'} \rangle \quad (4.3)$$

olarak yazılır. Burada Φ_{nlm} , hidrojen tip dalga fonksiyonunun Fourier dönüşümüdür. Elektrik alan z-yönünde alınır ve momentum uzayında z işlemcisinin değeri yerine yazılırsa (4.3) eşitliği yeniden

$$\begin{aligned} H'_{rs} &= -eE \langle \Phi_{nlm} | z | \Phi_{n'l'm'} \rangle \\ &= -i\hbar eE \langle \Phi_{nlm} | \frac{\partial}{\partial p_z} | \Phi_{n'l'm'} \rangle \end{aligned} \quad (4.4)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

Koordinat uzayında hidrojen tip dalga fonksiyonları, Rayleigh düzlem dalga açılımı ve küresel harmoniklerin diklik koşulu kullanılarak momentum uzayı dalga fonksiyonu

$$\Phi_{nlm}(p, \theta_p, \phi_p) = 2^l l! \left[\frac{2\beta n(n-l-1)!}{\pi(n+l)!} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{2\beta}{p^2 + \beta^2} \right]^{l+2} C_{n-l-1}^{l+1} \left(\frac{p^2 - \beta^2}{p^2 + \beta^2} \right) S_l^m(-ip) \quad (4.5)$$

matematiksel ifadesiyle verilmektedir (Weniger, 2019). Bu fonksiyonun davranışı ve parçacığın momentum uzayında bulunma olasılığı gibi konular Ek 5'te incelenmiştir.

Bölüm (2.4.4)'ten bilindiği gibi, koordinat uzayında dış elektrik alanın uygulanması taban enerji düzeyinde herhangi bir değişiklik yapmayacak uyarılmış enerji düzeylerinde yarılmalara neden olacağı bilinmektedir. Uyarılmış düzeyler katlı olduğu için katlı durumlar için teditrge yöntemi uygulanmıştır. Momentum uzayında da teditrgeyememiş enerji düzeyleri yalnızca baş kuantum sayısına bağlıdır. Momentum uzayında her enerji düzeyine karşılık gelen özfonksiyonlar (4.5) eşitliği ile verilmektedir. Koordinat uzayında olduğu gibi momentum uzayında da taban enerji düzeyine tek bir dalga fonksiyonu karşılık gelmektedir. Diğer düzeylerde enerji düzeylerine karşılık gelen dalga fonksiyonunun radyal kısmı (p 'ye bağlı kısım) Gegenbauer polinomları ile p 'nin bir fonksiyonunun çarpımından oluşmaktadır. Açısız kısım ise koordinat uzayında olduğu gibi küresel harmoniklerdir. Dolayısıyla; baş kuantum sayısının alacağı herhangi bir değer için uyarılmış enerji düzeylerine karşılık gelen özfonksiyonlar, küresel harmoniklerin alacakları birbirlerinden çizgisel bağımsız değerlerden dolayı katlı olacaktır. Bunlara göre; momentum uzayında düzgün dış elektrik alan uygulandığında enerji düzeyleri için hesaplanması gereken düzeltme terimleri, (4.5) dalga fonksiyonu (4.4) ortalama değerinde yerine yazılarak

hamiltonyen matris elemanları hesaplanmalı ve bu elemanlardan hamiltonyen matrisi oluşturularak bu matrsten enerji özdeğerleri bulunmalıdır.

Literatürde momentum uzayı değişkenlerini koordinat uzayındaki değişkenlerden ayırmak için, değişkenlerde alt indis olarak p gösterimi kullanılmaktadır. Bu çalışmada, yazım kolaylığı sağlamak amacıyla $\theta_p \rightarrow \theta$ ve $\phi_p \rightarrow \phi$ gösterimleri kullanılacaktır.

Hesaplamalar sırasında karşılaşılan tüm integrallerde integral sınırları diğer integral değişkenlerinden bağımsızdır ve hem alt sınırlar hem de üst sınırlar birer sabite eşittir. Bu, bize integrallerin birbirinden ayrılarak çarpım şeklinde yazılma olanağını sağlamaktadır. Bu amaca uygun olarak, (4.5) ile verilen momentum uzayı dalga fonksiyonu

$$\Phi_{nlm}(\beta; p, \theta, \phi) = N_{nl}(\beta) \Phi_{nl}(p, \beta) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (4.6)$$

radyal ve açısıl kısımlara bağlı iki fonksiyonun çarpımı şeklinde yazılır. Burada

$$\Phi_{nl}(p, \beta) = f_l(p, \beta) C_{n-l-1}^{l+1} \left(\frac{p^2 - \beta^2}{p^2 + \beta^2} \right) \quad (4.7)$$

$$f_l(p, \beta) = \frac{p^l}{(p^2 + \beta^2)^{l+2}} \quad (4.8)$$

$$N_{nl}(\beta) = (-i)^l 2^l l! \left[\frac{2n \beta (n-l-1)!}{\pi (n+l)!} \right]^{1/2} (2\beta)^{l+2} \quad (4.9)$$

olarak tanımlanmıştır.

Koordinat uzayında konum vektörünün bileşenleri, dolayısıyla potansiyel enerji, momentum uzayında birer işlemci olarak davranırlar. Bu işlemciler momentum uzayında kartezyen koordinat sisteminde

$$x = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x}, \quad y = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_y}, \quad z = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_z}$$

olarak ifade edilir. Küresel koordinatlar kullanılırsa bu işlemciler aşağıdaki gibi yazılır.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial p_x} &= \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial p} + \frac{\cos \theta \cos \phi}{p} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{p \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \\
\frac{\partial}{\partial p_y} &= \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial p} + \frac{\cos \theta \sin \phi}{p} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{p \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \\
\frac{\partial}{\partial p_z} &= \cos \theta \frac{\partial}{\partial p} - \frac{\sin \theta}{p} \frac{\partial}{\partial \theta}
\end{aligned} \tag{4.10}$$

(4.10) eşitliklerinden görüldüğü gibi, küresel koordinatlarda konum vektörünün z bileşeni iki, bunun dışındaki diğer iki bileşen ise üç farklı değişkene bağlı türev işlemcisi içermektedir. (4.4) eşitliğine göre hamiltonyen matris elemanlarını hesaplamanın matematiksel olarak en basit yolu elektrik alanın z – yönünde seçilmesidir. Bu seçim sonucuna göre; momentum uzayında matris elemanlarını hesaplamak için konum vektörünün z – bileşeninin ortalaması incelenmelidir.

Atomik birimlerde (4.4) eşitliği yeniden yazılır ve hesaplanması gereken ortalama değerdeki z konum işlemcisi yerine (4.10) eşitliğindeki üçüncü ifade kullanılırsa

$$\begin{aligned}
\langle z \rangle_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2} &= i \left\langle \Phi_{n_1 l_1 m_1} \left| \frac{\partial}{\partial p_z} \right| \Phi_{n_2 l_2 m_2} \right\rangle \\
&= N_{n_1 n_2}^{l_1 l_2} \left\{ \left\langle Y_{l_1}^{m_1} \right| \cos \theta \left| Y_{l_2}^{m_2} \right\rangle \left\langle \Phi_{n_1 l_1} \left| \frac{\partial}{\partial p} \right| \Phi_{n_2 l_2} \right\rangle \right. \\
&\quad \left. - \left\langle Y_{l_1}^{m_1} \right| \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left| Y_{l_2}^{m_2} \right\rangle \left\langle \Phi_{n_1 l_1} \left| \frac{1}{p} \right| \Phi_{n_2 l_2} \right\rangle \right\}
\end{aligned} \tag{4.11}$$

şeklinde yazılır. (4.11) eşitliğindeki katsayı

$$N_{n_1 n_2}^{l_1 l_2} = i \left(N_{n_1 l_1}(\beta) \right)^* N_{n_2 l_2}(\beta) \tag{4.12}$$

tanımı yapılmıştır. (4.11) eşitliğindeki integraller, birbirinden bağımsız değişkenlere bağlı fonksiyonların sabit aralıktaki integrallerin çarpımından oluşmaktadır. Bu integralleri hesaplamak için, $\hat{O}$ herhangi bir işlemci olmak üzere, iki tip integral tanımlanacaktır. Bunlardan birincisi uzaklıktan bağımsız

$$\left\langle Y_{l_1}^{m_1} \left| \hat{O} \right| Y_{l_2}^{m_2} \right\rangle \tag{4.13}$$

olan açısıl ve ikincisi ise açılardan bağımsız

$$\langle \Phi_{n_1 l_1} | \hat{O} | \Phi_{n_2 l_2} \rangle \quad (4.14)$$

şeklindeki radyal integrallerdir.

4.1.1. Açısıl İntegraller

(4.13) gösteriminde $\hat{O} = \cos \theta$ alınır ve oluşan integral ifadesinde (3.9) eşitliği ile verilen indirgeme bağıntısı ve (3.8) eşitliği ile verilen küresel harmoniklerin diklik bağıntısı kullanılırsa (4.11) eşitliğindeki birinci açısıl integralin değeri

$$\langle Y_{l_1}^{m_1} | \cos \theta | Y_{l_2}^{m_2} \rangle = \delta_{m_1 m_2} \begin{cases} A_{l_2}^{m_2}, & l_1 = l_2 + 1 \\ B_{l_2}^{m_2}, & l_1 = l_2 - 1 \\ 0, & l_1 \neq l_2 \pm 1 \end{cases} \quad (4.15)$$

olarak elde edilir. Burada

$$A_l^m = \left[\frac{(l-m+1)(l+m+1)}{(2l+1)(2l+3)} \right]^{1/2} \quad (4.16)$$

$$B_l^m = \left[\frac{(l-m)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)} \right]^{1/2} \quad (4.17)$$

şeklinde tanımlanmıştır. Bu integralin sıfırdan farklı olması için

$$\begin{aligned} \Delta m &= m_2 - m_1 = 0 \\ \Delta l &= l_2 - l_1 = \pm 1 \end{aligned} \quad (4.18)$$

seçim kurallarının sağlanması gerekmektedir.

(4.11) eşitliğindeki diğer açısıl integral;

$$\left\langle Y_{l_1}^{m_1} \left| \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right| Y_{l_2}^{m_2} \right\rangle \quad (4.19)$$

şeklindedir. Bu integralin hesaplanabilmesi için öncelikle küresel harmoniklerin θ açısına göre türevinin alınması gerekmektedir. Bağlı Legendre polinomlarının türevini içeren indirgeme bağıntısındaki türev işlemi argümente göredir. (4.19) eşitliğindeki türev işlemini oluşturmak için $x = \cos \theta$ dönüşümü yapılırsa bağlı

Legendre polinomlarının türevini içeren ifade elde edilir. Bu ifadede, bağlı Legendre polinomlarının türevi için indirgeme bağıntısı

$$\frac{d}{d\theta} P_l^m(\cos\theta) = \frac{1}{\sin\theta} [-(l+1)\cos\theta P_l^m(\cos\theta) + (l-m+1)P_{l+1}^m(\cos\theta)] \quad (4.20)$$

olarak verilmiştir (Gradshteyn and Ryzhik, 2007). $\frac{\partial}{\partial\theta} |Y_{l_2}^{m_2}\rangle$ ve bu terimin trigonometrik fonksiyonlar ile çarpımını yazmak için; (4.20) eşitliği, küresel harmoniklerin tanımı ve (3.9) ile verilen indirgeme bağıntısı kullanılırsa;

$$\frac{\partial Y_l^m(\theta, \phi)}{\partial\theta} = \frac{1}{\sin\theta} \{lA_l^m Y_{l+1}^m(\theta, \phi) - (l+1)B_l^m Y_{l-1}^m(\theta, \phi)\} \quad (4.21)$$

ifadesi elde edilir. Böylece (4.19) eşitliğindeki ifade

$$\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} |Y_l^m(\theta, \phi)\rangle = lA_l^m |Y_{l+1}^m(\theta, \phi)\rangle - (l+1)B_l^m |Y_{l-1}^m(\theta, \phi)\rangle \quad (4.22)$$

olarak bulunur. Benzer olarak

$$\cos\theta \frac{\partial}{\partial\theta} |Y_l^m(\theta, \phi)\rangle = \frac{1}{\tan\theta} \{lA_l^m |Y_{l+1}^m(\theta, \phi)\rangle - (l+1)B_l^m |Y_{l-1}^m(\theta, \phi)\rangle\} \quad (4.23)$$

elde edilir.

(3.10) ve (3.11) ile verilen indirgeme bağıntıları kullanılarak, küresel harmoniklerin ϕ 'ye göre türevleri;

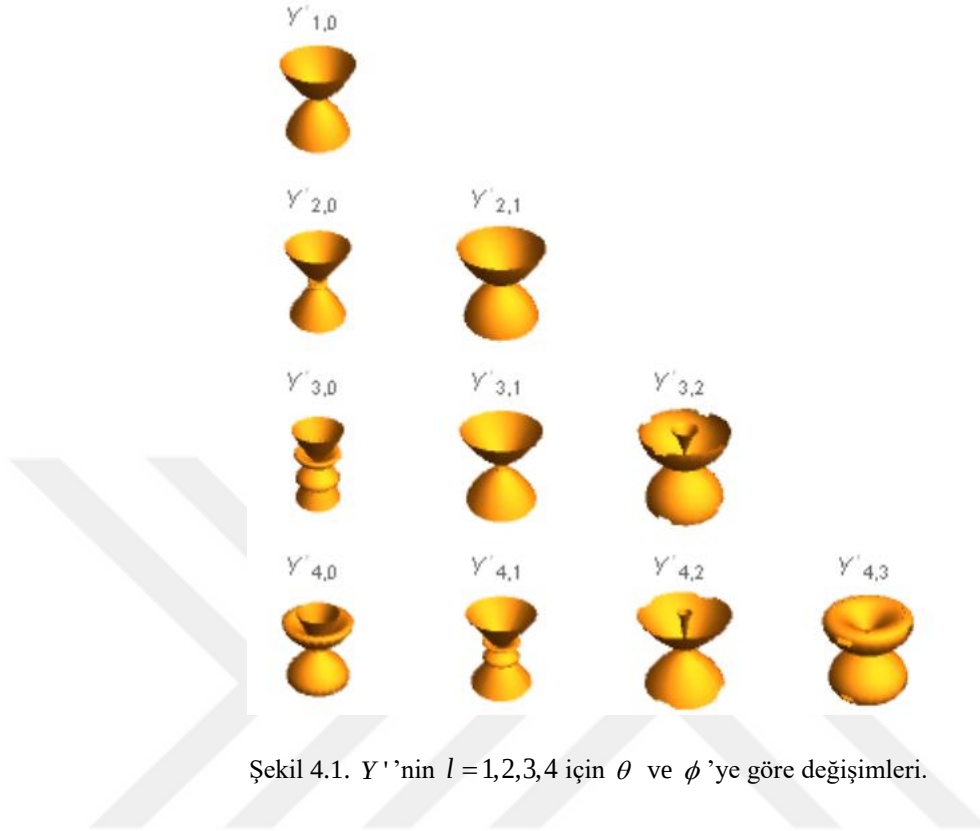
$$\sin\theta \frac{\partial}{\partial\phi} |Y_l^m(\theta, \phi)\rangle = ime^{-i\phi} \left\{ \left[\frac{(l+m+1)(l+m+2)}{(2l+1)(2l+3)} \right]^{1/2} |Y_{l+1}^{m+1}(\theta, \phi)\rangle - \left[\frac{(l-m-1)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)} \right]^{1/2} |Y_{l-1}^{m+1}(\theta, \phi)\rangle \right\} \quad (4.24)$$

$$\cos\theta \frac{\partial}{\partial\phi} |Y_l^m(\theta, \phi)\rangle = im \{ A_l^m |Y_{l+1}^m(\theta, \phi)\rangle + B_l^m |Y_{l-1}^m(\theta, \phi)\rangle \} \quad (4.25)$$

şeklinde bulunur. Şekil 4.1.'de (4.21) eşitliği ile verilen küresel harmoniklerin türevinin θ ve ϕ 'ye göre değişimi, $l=1, 2, 3, 4$ değerleri için, çizilmiştir.⁴

⁴Küresel harmoniklerin türevlerinin grafikleri Mathematica programında çizilmiştir.

Şekilde $Y' = \frac{\partial Y_l^m(\theta, \phi)}{\partial \theta}$ gösterimi kullanılmıştır.



Şekil 4.1. Y' 'nin $l=1,2,3,4$ için θ ve ϕ 'ye göre değişimleri.

(4.22) ile verilen indirgeme bağıntısı ve (3.8) ile verilen küresel harmoniklerin diklik koşulu kullanılarak (4.19) açısal integrali

$$\left\langle Y_{l_1}^{m_1} \left| \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right| Y_{l_2}^{m_2} \right\rangle = \delta_{m_1 m_2} \begin{cases} l_2 A_{l_2}^{m_2}, & l_1 = l_2 + 1 \\ -(l_2 + 1) B_{l_2}^{m_2}, & l_1 = l_2 - 1 \\ 0, & l_1 \neq l_2 \pm 1 \end{cases} \quad (4.26)$$

olarak elde edilir. Bu integral değerinin de sıfırdan farklı sonuçlar vermesi için (4.18) ile verilen seçim kurallarının sağlanması gerekmektedir.

4.1.2. Radyal İntegral

(4.11) eşitliğinin sağ tarafındaki birinci ve ikinci terimden görüldüğü üzere iki farklı radyal integral bulunmaktadır. Bunlardan birincisi;

$$\left\langle \Phi_{n_1 l_1} \left| \frac{\partial}{\partial p} \right| \Phi_{n_2 l_2} \right\rangle = \left\langle \Phi_{n_1 l_1} \left| \left(\frac{\partial}{\partial p} f_{l_2}(p, \beta) \right) C_{n_2 - l_2 - 1}^{l_2 + 1} \left(\frac{p^2 - \beta^2}{p^2 + \beta^2} \right) \right\rangle$$

$$\begin{aligned}
& + \left\langle \Phi_{n_{l_1}} \mid f_{l_2}(p, \beta) \left(\frac{\partial}{\partial p} C_{n_2-l_2-1}^{l_2+1} \left(\frac{p^2 - \beta^2}{p^2 + \beta^2} \right) \right) \right\rangle \Bigg\} \\
& = - \underbrace{\left\langle \Phi_{n_{l_1}} \mid \frac{l_2(p^2 - \beta^2) + 4p^2}{p(p^2 + \beta^2)} \varphi_{n_{l_2}} \right\rangle}_{I_1} \\
& \quad + 4\beta^3 \underbrace{\left\langle \Phi_{n_{l_1}} \mid \frac{1}{(p^2 + \beta^2)} \varphi_{n_{l_2}+1} \right\rangle}_{I_2} \tag{4.27} \\
& = -I_1 + 4\beta^3 I_2
\end{aligned}$$

şeklindedir. (4.27) eşitliğini elde edebilmek için, önce (4.8) denklemi ile verilen fonksiyonun ve Gegenbauer polinomlarının türevlerinin hesaplanması gerekmektedir. $f_l(p, \beta)$ fonksiyonunun türevi basitçe alınır ve

$$\frac{d}{dp} f_l(p, \beta) = - \frac{l(p^2 - \beta^2) + 4p^2}{p(p^2 + \beta^2)} f_l(p, \beta)$$

olarak elde edilir. Gegenbauer polinomlarının (3.31) eşitliği ile verilen türev bağıntısında fonksiyonun argümenti ile türev değişkeni aynıdır. (4.27) eşitliğinde bu iki değişken birbirinden farklı olduğu için önce $x = \frac{p^2 - \beta^2}{p^2 + \beta^2}$ dönüşümü yapılır ve daha sonra türev alınırsa, Gegenbauer polinomlarının türevleri (3.31) eşitliği de kullanılarak

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dp} C_{n_2-l_2-1}^{l_2+1} \left(\frac{p^2 - \beta^2}{p^2 + \beta^2} \right) &= \frac{(1-x)^2}{\beta} \sqrt{\frac{1+x}{1-x}} \frac{d}{dx} C_{n_2-l_2-1}^{l_2+1}(x) \\
&= 2(l_2+1) \frac{(1-x)^2}{\beta} \sqrt{\frac{1+x}{1-x}} C_{n_2-l_2-2}^{l_2+2}(x) \tag{4.28} \\
&= \frac{4\beta^3 p}{(p^2 + \beta^2)^2} C_{n_2-l_2-2}^{l_2+2} \left(\frac{p^2 - \beta^2}{p^2 + \beta^2} \right)
\end{aligned}$$

şeklinde yazılır. Aynı argümentli iki Gegenbauer polinomunun çarpımı (3.32) ile verilmiş olup dört parametrelili Gegenbauer katsayıları, iki parametrelili Gegenbauer katsayıları cinsinden

$$\begin{aligned}
a_s(\alpha, n; \alpha', n') &= \sum_{m=0}^{E(n/2)} a_m(\alpha, n) a_{s-m}(\alpha', n') \\
&= \sum_{m=0}^{E(n/2)} A_m(n, \alpha) A_{s-m}(n', \alpha')
\end{aligned} \tag{4.29}$$

şeklinde yazılır. (4.29) eşitliğindeki A_m ve A_{s-m} katsayıları modifiye Gegenbauer katsayısı olup aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$A_m(n, \alpha) = \frac{(\alpha - 2m)!}{(\alpha - 1)(n - 2m)!} a_m(n, \alpha)$$

İki parametrelili Gegenbauer katsayıları, binom katsayıları cinsinden (3.28) ile verilmiş olup bu katsayılar için aşağıda verilen simetri ve indirgeme bağıntıları elde edilmiştir.

$$\begin{aligned}
a_s(\alpha - 1, n) &= \frac{\alpha - 1}{\alpha + n - s - 1} a_s(\alpha, n) \\
a_s(\alpha, n - 1) &= \frac{\alpha + n - s}{n - 2s + 1} a_s(\alpha, n) \\
a_{s-1}(\alpha, n) &= \frac{s(\alpha + n - s)}{(n - 2s + 1)(n - 2s + 2)} a_s(\alpha, n)
\end{aligned} \tag{3.30}$$

$$a_s(n, \alpha) = \frac{n! F_n(\alpha)}{\alpha F_{\alpha-n}(\alpha - 2s)} a_s(\alpha, n)$$

$$a_s(\alpha, n; \alpha', n') = a_s(\alpha', n'; \alpha, n)$$

Aynı zamanda, bu çalışmada, Gegenbauer katsayısı için özel değerler;

$$a_0(\alpha, n) = \begin{cases} \alpha = 0, & \begin{cases} n = 0, & 1 \\ n \neq 0, & 0 \end{cases} \\ \alpha > 0, & \begin{cases} n < 0, & 0 \\ n \geq 0, & \frac{\prod_{i=1}^{\alpha-1} (n+i)}{(\alpha-1)!} \end{cases} \\ \alpha < 0, & \begin{cases} n < |\alpha - 1|, & \frac{(-1)^n}{n!} \frac{|\alpha - 1|!}{|\alpha - 1 + n|!} \\ \text{diğer durumlar,} & 0 \end{cases} \end{cases} \tag{4.31}$$

olarak elde edilmiş ve tüm $a_s(\alpha, n)$ katsayıları $a_0(\alpha, n)$ katsayısı cinsinden

$$a_s(\alpha, n) = \frac{n! a_0(\alpha, n)}{s!(n-2s)!} \prod_{i=1}^s \frac{1}{\alpha + n - i}, \quad n \geq 2s$$

olarak yazılmıştır. Bu eşitlikte parametrelerin özel değerleri için

$$a_s(0, n) = 0 \quad (4.32)$$

$$a_s(\alpha, 0) = \begin{cases} \alpha - 1 < s, & \frac{(-1)^{\alpha-s-1}}{(\alpha-1)!s!} \frac{(2s)!}{|\alpha-1-s|!} \\ \alpha - 1 \geq s, & 0 \end{cases} \quad (4.33)$$

eşitlikleri sağlanır.

(4.27) eşitliğindeki birinci integral

$$\begin{aligned} I_1 &= \left\langle \Phi_{n_1 l_1} \left| \frac{l_2(p^2 - \beta^2) + 4p^2}{p(p^2 + \beta^2)} \Phi_{n_2 l_2} \right. \right\rangle \\ &= \int_0^\infty \frac{\{l_2(p^2 - \beta^2) + 4p^2\} p^{l_1+l_2+1}}{(p^2 + \beta^2)^{l_1+l_2+5}} C_{n_1-l_1-1}^{l_1+1} \left(\frac{p^2 - \beta^2}{p^2 + \beta^2} \right) C_{n_2-l_2-1}^{l_2+1} \left(\frac{p^2 - \beta^2}{p^2 + \beta^2} \right) dp \end{aligned} \quad (4.34)$$

şeklinde. Radyal integrallerin hesaplanmasında kullanılan matematiksel detaylar Ek 3'te verilmiştir. (4.34) integralinde (E.3.4) eşitliği kullanılarak bu integral değeri;

$$I_1 = \frac{D_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}}{2^{l_1+l_2+4} \beta^{l_1+l_2+6}} \quad (4.35)$$

olarak elde edilir. Burada;

$$\begin{aligned} D_{n_1 l_1}^{n_2 l_2} &= 2^{n_1+n_2-l_1-l_2-3} \Gamma\left(1 + \frac{l_1+l_2}{2}\right) \\ &\sum_{s=0}^{E\left(\frac{n_1-l_1-1}{2}\right)+E\left(\frac{n_2-l_2-1}{2}\right)} \frac{(-1)^s}{4^s} a_s(l_1+1, n_1-l_1-1; l_2+1, n_2-l_2-1) \\ &\left\{ -\left[-1 + (-1)^{n_1+n_2-l_1-l_2} \right] \left\{ -(l_1+2) + l_2 \left(n_1+n_2-2s - \frac{l_1+l_2}{2} \right) \right\} \right\} \end{aligned} \quad (4.36)$$

$$\frac{\Gamma\left(\frac{n_1+n_2-l_1-l_2-2s}{2}\right)}{\Gamma\left(2+\frac{n_1+n_2-2s}{2}\right)} - \left[1+(-1)^{n_1+n_2-l_1-l_2}\right]$$

$$\left\{l_2(n_1+n_2-l_1-l_2-2s-2)-l_1-2\right\} \frac{\Gamma\left(\frac{n_1+n_2-l_1-l_2-2s-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n_1+n_2-2s+3}{2}\right)}$$

olarak tanımlanmıştır. Bu tanım, (4.35) ile verilen I_1 integralinde yerine yazılırsa

$$I_1 = \frac{2^{n_1+n_2-2l_1-2l_2-7}}{\beta^{l_1+l_2+6}} \Gamma\left(1+\frac{l_1+l_2}{2}\right)$$

$$\sum_{s=0}^{E\left(\frac{n_1-l_1-1}{2}\right)+E\left(\frac{n_2-l_2-1}{2}\right)} \frac{(-1)^s}{4^s} a_s(l_1+1, n_1-l_1-1; l_2+1, n_2-l_2-1) \quad (4.37)$$

$$\left\{-\left[1+(-1)^{n_1+n_2-l_1-l_2}\right]\right\} \left\{-(l_1+2)+l_2\left(n_1+n_2-2s-\frac{l_1+l_2}{2}\right)\right\}$$

$$\frac{\Gamma\left(\frac{n_1+n_2-l_1-l_2-2s}{2}\right)}{\Gamma\left(2+\frac{n_1+n_2-2s}{2}\right)} - \left[1+(-1)^{n_1+n_2-l_1-l_2}\right]$$

$$\left\{l_2(n_1+n_2-l_1-l_2-2s-2)-l_1-2\right\} \frac{\Gamma\left(\frac{n_1+n_2-l_1-l_2-2s-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n_1+n_2-2s+3}{2}\right)}$$

olarak elde edilir. (4.27) eşitliğinde verilen I_2 integrali

$$I_2 = \left\langle \Phi_{n_{l_1}} \left| \frac{1}{p^2 + \beta^2} \Phi_{n_{l_2}+1} \right. \right\rangle$$

$$= \int_0^\infty \frac{p^{l_1+l_2+3}}{(p^2 + \beta^2)^{l_1+l_2+6}} C_{n_1-l_1-1}^{l_1+1} \left(\frac{p^2 - \beta^2}{p^2 + \beta^2} \right) C_{n_2-l_2-2}^{l_2+2} \left(\frac{p^2 - \beta^2}{p^2 + \beta^2} \right) dp \quad (4.38)$$

şeklinde olup bu integral değerini hesaplamak için Ek 3'te verilen (E.3.6) eşitliği kullanılırsa, (4.38) ifadesi

$$I_2 = \frac{(l_2 + 1)C_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}}{2^{l_1 + l_2 + 3} \beta^{l_1 + l_2 + 6}} \quad (4.39)$$

olarak elde edilir. Burada $C_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}$;

$$C_{n_1 l_1}^{n_2 l_2} = 2^{n_1 + n_2 - l_1 - l_2 - 4} \Gamma\left(\frac{l_1 + l_2}{2} + 2\right) \sum_{s=0}^{E\left(\frac{n_1 - l_1 - 1}{2}\right) + E\left(\frac{n_2 - l_2 - 2}{2}\right)} \left\{ \frac{(-1)^s}{4^s} a_s(l_1 + 1, n_1 - l_1 - 1; l_2 + 2, n_2 - l_2 - 2) \right. \\ \left. - \left[1 + (-1)^{n_1 + n_2 - l_1 - l_2} \right] (n_1 + n_2 - l_1 - l_2 - 2s - 3) \frac{\Gamma\left(\frac{n_1 + n_2 - l_1 - l_2 - 2s - 3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n_1 + n_2 - 2s + 3}{2}\right)} \right. \\ \left. + \left[1 - (-1)^{n_1 + n_2 - l_1 - l_2} \right] \left(n_1 + n_2 - 2s - \frac{l_1 + l_2}{2} \right) \frac{\Gamma\left(\frac{n_1 + n_2 - l_1 - l_2 - 2s - 2}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n_1 + n_2 - 2s + 4}{2}\right)} \right\} \quad (4.40)$$

şeklinde tanımlanmıştır. Bu tanım (3.39) eşitliğinde kullanılarak I_2 integrali;

$$I_2 = \frac{2^{n_1 + n_2 - 2l_1 - 2l_2 - 7} (l_2 + 1)}{\beta^{l_1 + l_2 + 6}} \Gamma\left(\frac{l_1 + l_2}{2} + 2\right) \sum_{s=0}^{E\left(\frac{n_1 - l_1 - 1}{2}\right) + E\left(\frac{n_2 - l_2 - 2}{2}\right)} \left\{ \frac{(-1)^s}{4^s} a_s(l_1 + 1, n_1 - l_1 - 1; l_2 + 2, n_2 - l_2 - 2) \right. \\ \left. - \left[1 + (-1)^{n_1 + n_2 - l_1 - l_2} \right] (n_1 + n_2 - l_1 - l_2 - 2s - 3) \frac{\Gamma\left(\frac{n_1 + n_2 - l_1 - l_2 - 2s - 3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n_1 + n_2 - 2s + 3}{2}\right)} \right. \\ \left. + \left[1 - (-1)^{n_1 + n_2 - l_1 - l_2} \right] \left(n_1 + n_2 - 2s - \frac{l_1 + l_2}{2} \right) \frac{\Gamma\left(\frac{n_1 + n_2 - l_1 - l_2 - 2s - 2}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n_1 + n_2 - 2s + 4}{2}\right)} \right\} \quad (4.41)$$

olarak elde edilir. (4.27) eşitliğinde, (4.35) ve (4.39) integral değerleri yerine yazılırsa, birinci radyal integral

$$\langle \Phi_{n_1 l_1} | \frac{\partial}{\partial p} | \Phi_{n_2 l_2} \rangle = -\frac{D_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}}{2^{l_1 + l_2 + 4} \beta^{l_1 + l_2 + 6}} + \frac{(l_2 + 1)C_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}}{2^{l_1 + l_2 + 1} \beta^{l_1 + l_2 + 3}} \quad (4.42)$$

olarak bulunur.

(4.11) eşitliğindeki ikinci radyal integral;

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{n_1 l_1} | \frac{1}{p} | \Phi_{n_2 l_2} \rangle &= \int_0^\infty \frac{p^{l_1+l_2+1}}{(p^2 + \beta^2)^{l_1+l_2+4}} C_{n_1-l_1-1}^{l_1+1} \left(\frac{p^2 - \beta^2}{p^2 + \beta^2} \right) C_{n_2-l_2-1}^{l_2+1} \left(\frac{p^2 - \beta^2}{p^2 + \beta^2} \right) dp \\ &= \frac{1}{2^{l_1+l_2+4} \beta^{l_1+l_2+6}} \int_{-1}^1 (1-x^2)^{\frac{l_1+l_2}{2}} (1-x)^2 C_{n_1-l_1-1}^{l_1+1}(x) C_{n_2-l_2-1}^{l_2+1}(x) dx \end{aligned} \quad (4.43)$$

şeklinde olur. Bu integral değerini hesaplamak için yine Ek 3'te verilen (E.3.7) eşitliği kullanılırsa oluşan integral değeri

$$\langle \Phi_{n_1 l_1} | \frac{1}{p} | \Phi_{n_2 l_2} \rangle = \frac{2^{n_1+n_2-2l_1-2l_2-6}}{\beta^{l_1+l_2+6}} E_{n_1 l_1}^{n_2 l_2} \quad (4.44)$$

şeklinde elde edilir. Burada

$$\begin{aligned} E_{n_1 l_1}^{n_2 l_2} &= \sum_{s=0}^{E\left(\frac{n_1-l_1-1}{2}\right)+E\left(\frac{n_2-l_2-1}{2}\right)} \left\{ \frac{(-1)^s}{4^s} \right. \\ &\quad a_s(l_1+1, n_1-l_1-1; l_2+1, n_2-l_2-1) \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{l_1+l_2+2}{2}\right) \\ &\quad \left. \left\{ \left[-1 + (-1)^{n_1+n_2-l_1-l_2} \right] (n_1+n_2-l_1-l_2-2s-2) \frac{\Gamma\left(\frac{n_1+n_2-l_1-l_2-2s-2}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n_1+n_2-2s+2}{2}\right)} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \left[1 + (-1)^{n_1+n_2-l_1-l_2} \right] \left(n_1+n_2-2s-\frac{l_1+l_2}{2} \right) \frac{\Gamma\left(\frac{n_1+n_2-l_1-l_2-2s-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n_1+n_2-2s+3}{2}\right)} \right\} \right\} \end{aligned} \quad (4.45)$$

olarak tanımlanmıştır. Böylece (4.43) ile verilen ikinci radyal integral

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{n_1 l_1} | \frac{1}{p} | \Phi_{n_2 l_2} \rangle &= \frac{2^{n_1+n_2-2l_1-2l_2-6}}{\beta^{l_1+l_2+6}} \sum_{s=0}^{E\left(\frac{n_1-l_1-1}{2}\right)+E\left(\frac{n_2-l_2-1}{2}\right)} \left\{ \frac{(-1)^s}{4^s} \right. \\ &\quad a_s(l_1+1, n_1-l_1-1; l_2+1, n_2-l_2-1) \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{l_1+l_2+2}{2}\right) \end{aligned}$$

$$\left\{ \left[-1 + (-1)^{n_1+n_2-l_1-l_2} \right] (n_1+n_2-l_1-l_2-2s-2) \frac{\Gamma\left(\frac{n_1+n_2-l_1-l_2-2s-2}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n_1+n_2-2s+2}{2}\right)} \right. \\ \left. + \left[1 + (-1)^{n_1+n_2-l_1-l_2} \right] \left(n_1+n_2-2s-\frac{l_1+l_2}{2} \right) \frac{\Gamma\left(\frac{n_1+n_2-l_1-l_2-2s-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n_1+n_2-2s+3}{2}\right)} \right\} \quad (4.46)$$

şeklinde elde edilir. (4.11) eşitliğinde (4.15), (4.26), (4.42) ve (4.44) eşitlikleri kullanılırsa ortalama değer aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\langle z \rangle_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2} = N_{n_1 n_2}^{l_1 l_2} \{ \delta_{m_1 m_2} \} \left\{ \begin{array}{c} A_{l_2}^{m_2} \\ B_{l_2}^{m_2} \\ 0 \end{array} \right\} \left\{ \left\{ -\frac{D_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}}{2^{l_1+l_2+4} \beta^{l_1+l_2+6}} + \frac{(l_2+1) C_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}}{2^{l_1+l_2+1} \beta^{l_1+l_2+3}} \right\} \right. \\ \left. + \left\{ \begin{array}{c} -l_2 \\ l_2+1 \\ 0 \end{array} \right\} \frac{2^{n_1+n_2-2l_1-2l_2-6}}{\beta^{l_1+l_2+6}} E_{n_1 l_1}^{n_2 l_2} \right\}, \quad \begin{array}{l} l_1 = l_2 + 1 \text{ için} \\ l_1 = l_2 - 1 \text{ için} \\ l_1 \neq l_2 \pm 1 \text{ için} \end{array} \right\} \quad (4.47)$$

Momentum uzayında Stark olayının etkilerini görebilmek için (4.3) eşitliği ile verilen ifadeye göre hamiltonyen matris elemanlarının hesaplanması gerekmektedir. Bu ortalama değer, düzgün elektrik alan vektörünün yönünün seçimine bağlıdır. Bu çalışmada alan z-yönünde seçilmiş, buna bağlı olarak momentum uzayında ortalama değer hesaplanmış ve elde edilen sonuç (4.47) eşitliği ile verilmiştir. Dışarıdan girilecek kuantum sayı setlerine bağlı olarak (4.47) eşitliği ile verilen ortalama değerlerin hesaplanması için;

- D katsayısı (4.36),
- C katsayısı (4.40) ve
- E katsayısı (4.45)

eşitlikleri kullanılmalıdır. Üç denklemden de bulunan toplam ifadeleri, kuantum sayılarına bağlı olarak, sonlu terim içerdiklerinden dolayı sayısal hesaplamalar için yazılacak algoritmalarda kolaylık sağlamaktadır.

İkinci bölümden de bilindiği gibi, hidrojen atomu düzgün bir dış elektrik alana koyulduğu zaman taban enerji düzeylerinde hiçbir yarılmama olmaktadır. Koordinat uzayında katlı durumlar için tedirgeme yöntemi kullanılarak yalnızca birinci uyarılmış düzeydeki etkiler incelenmiş, uyarılmış düzeylerin kısmen yarıldığı

(örneğin; tek bir çizgi halinde bulunan birinci uyarılmış düzey, elektrik alan uygulandığında $\pm 3ea_0|E|$ kadarlık iki çizgi şeklinde gözlenmektedir) görülmüştür.

Bu çalışmada, momentum uzayında elektrik alanın etkisi tüm uyarılmış düzeyler için analitik olarak hesaplanmış ve elde edilen ifade (4.47) eşitliği ile verilmiştir. (4.47) eşitliği kullanılarak oluşturulacak hamiltonyen matrisi $n^2 \times n^2$ boyutundadır. Herhangi bir n değeri için enerji özdeğerini ve bu özdeğerlere karşılık gelen özvektörleri bulmak için elde edilecek denklemleri çözmek ve gerekli matrisleri oluşturmak oldukça zordur. Bu işlemleri yapmak için algoritma oluşturulmuş ve bu algoritma Mathematica (Wolfram, 1998) programlama dilinde kodlanarak Ek 4'te verilmiştir. (4.47) eşitliğinde $n_1 = n_2 = 2$ kuantum durumu için program çalıştırılarak matris elemanları bulunarak hamiltonyen matrisi oluşturulmuştur. Elde edilen hamiltonyen matrisinin özdeğerleri ve özvektörleri Jacobi yöntemi kullanılarak, sonuçlar master formüller (elektrik alana bağlı olarak) bulunmuş ve elde edilen sonuçlar ikinci bölümde koordinat uzayında bulunan sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Sonuçlar tamamen birbiriyle uyum içerisindedir. Program diğer uyarılmış düzeyler için çalıştırılmış özdeğer ve özvektörler elde edilmiştir. Bu düzeyler için elde edilen değerler farklı yöntemler kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen master formüller karşılaştırıldığında aynı sonuçların elde edildiği görülmüştür.

4.2. Örtme İntegralleri

Farklı atom çekirdeğinde merkezleşmiş olan STO'ları içeren örtme integrali koordinat uzayında (3.55) ve momentum uzayında ise (3.56) eşitlikleri ile verilmiştir. Aynı perdeleme sabitli örtme integralleri, momentum uzayında analitik olarak hesaplanmış ve (3.62) eşitliğinden görüldüğü gibi bulunan ifadeler STO'ların çizgisel birleşimi şeklinde verilmiştir. Çizgisel birleşim katsayıları, $(g_{n_1l_1, n_2l_2}^{NLM})$, (3.61) eşitliği ile tanımlanmıştır. Bu eşitlikteki parametrelerin hesaplanması için (3.58) ve (3.59) eşitlikleri kullanılmalıdır. (3.59) eşitliğindeki $Q_{n_1l_1, n_2l_2}^{NL}$ niceliği radyal uzaklığa ve farklı kuantum sayılarına bağlı üç tane Q_{NL} radyal fonksiyonun tüm uzay üzerinden integraline eşittir. Bilindiği gibi moleküler integrallerin hesaplanmasında çözümü zor olan kısım bu değişkenleri (radyal kısım) içeren

integrallerdir. (3.53) eşitliği kullanılarak radyal fonksiyonların analitik ifadeleri, hipergeometrik fonksiyonlar cinsinden

$$\begin{aligned}
Q_{n0}(\alpha, p) &= \frac{(2\alpha)^{n+1/2}}{\sqrt{\pi(2n)!/2}} \int_0^\infty e^{-\alpha r} j_0(pr) r^{n+1} dr \\
&= \frac{2^n \Gamma(n+2)}{\sqrt{(2n)!} \alpha \Gamma(3/2)} {}_2F_1\left(\frac{n+5/2}{2}, \frac{n+7/2}{2}; \frac{3}{2}; -\frac{p^2}{\alpha^2}\right) \\
&= \frac{2^n \Gamma(n+2)}{\sqrt{(2n)!} \alpha \Gamma(3/2)} \left(1 + \frac{p^2}{\alpha^2}\right)^{-n-1} {}_2F_1\left(-\frac{n}{2}, -\frac{n+1}{2}; \frac{3}{2}; -\frac{p^2}{\alpha^2}\right) \quad (4.48) \\
&= \frac{(2\alpha)^{n+1/2} \Gamma(n+2)}{\sqrt{2(2n)!} (\alpha^2 + p^2)^{n+2} \Gamma(3/2)} {}_2F_1\left(n+2, -\frac{n}{2}; \frac{3}{2}; \frac{p^2}{\alpha^2 + p^2}\right)
\end{aligned}$$

şeklinde ifade edilir (Gradshteyn and Ryzhik, 2007). Bu eşitlikleri elde etmek için, hipergeometrik fonksiyonlar arasındaki

$$\begin{aligned}
F(a, b; c; x) &= (1-x)^{-a} F\left(a, c-b; c; \frac{x}{x-1}\right) \\
&= (1-x)^{-b} F\left(b, c-a; c; \frac{x}{x-1}\right) \\
&= (1-x)^{c-a-b} F(c-a, c-b; c; x)
\end{aligned}$$

dönüşüm bağıntıları kullanılmıştır (Gradshteyn and Ryzhik, 2007).

Q_{NL} radyal fonksiyonunun orijindeki değerini elde etmek için (4.48) integral eşitliğinde $p=0$ alınır ve $j_l(0) = \delta_{l,0}$ özel değeri de kullanılırsa

$$Q_{nl}(\alpha, 0) = \frac{(2\alpha)^{n+1/2}}{\sqrt{\pi(2n)!/2}} \int_0^\infty e^{-\alpha r} r^{n+1} dr \quad (4.49)$$

$$= \frac{2^{n+1} (n+1)!}{\sqrt{\pi \alpha^3 (2n)!}} \delta_{l,0} \quad (4.50)$$

elde edilir (Arfken and Weber, 2001).

Q_{NL} radyal fonksiyonları hesaplamanın başka bir yöntemi indirgeme bağıntılarını kullanmaktır. (4.48) eşitliğinde, hipergeometrik fonksiyonlar için Gauss' indirgeme bağıntıları (Gradshteyn and Ryzhik, 2007) kullanılır ve bazı düzenlemeler yapılırsa

$$Q_{nl}(\alpha, p) = \frac{2\alpha^2}{(\alpha^2 + p^2)\sqrt{2n-1}} \left\{ \sqrt{2n}Q_{n-1l}(\alpha, p) - \frac{(n+l)(n-l-1)}{\sqrt{n(n-1)(2n-3)}}Q_{n-2l}(\alpha, p) \right\} \quad (4.51)$$

$$Q_{n+l+1}(\alpha, p) = \frac{2(n-l-1)}{\sqrt{2n(2n-1)}}Q_{n-1l+1}(\alpha, p) + \frac{p}{\alpha}Q_{nl}(\alpha, p) \quad (4.52)$$

$$Q_{n+l+1}(\alpha, p) = \frac{2\alpha}{\sqrt{2(n+1)(2n+1)(\alpha^2 + p^2)}} \left\{ p(n+l+2)Q_{nl}(\alpha, p) + \alpha(n-l)Q_{n+l+1}(\alpha, p) \right\} \quad (4.53)$$

$$Q_{nl}(\alpha, p) = \frac{2\alpha}{\sqrt{2n(2n-1)(\alpha^2 + p^2)}} \left\{ (n+l+1)\alpha Q_{n-1l}(\alpha, p) - (n-l-1)pQ_{n-1l+1}(\alpha, p) \right\} \quad (4.54)$$

elde edilir (Özay ve Öztekin, 2013). (4.53) eşitliğinde $n \rightarrow n-1$ alınır ve oluşan yeni ifadede Q_{n-1l+1} , (4.52)'de yerine yazılırsa

$$Q_{n+l+1}(\alpha, p) = -\frac{\alpha}{p} \left\{ Q_{nl}(\alpha, p) - \frac{2(n+l+1)}{\sqrt{2n(2n-1)}}Q_{n-1l}(\alpha, p) \right\} \quad (4.55)$$

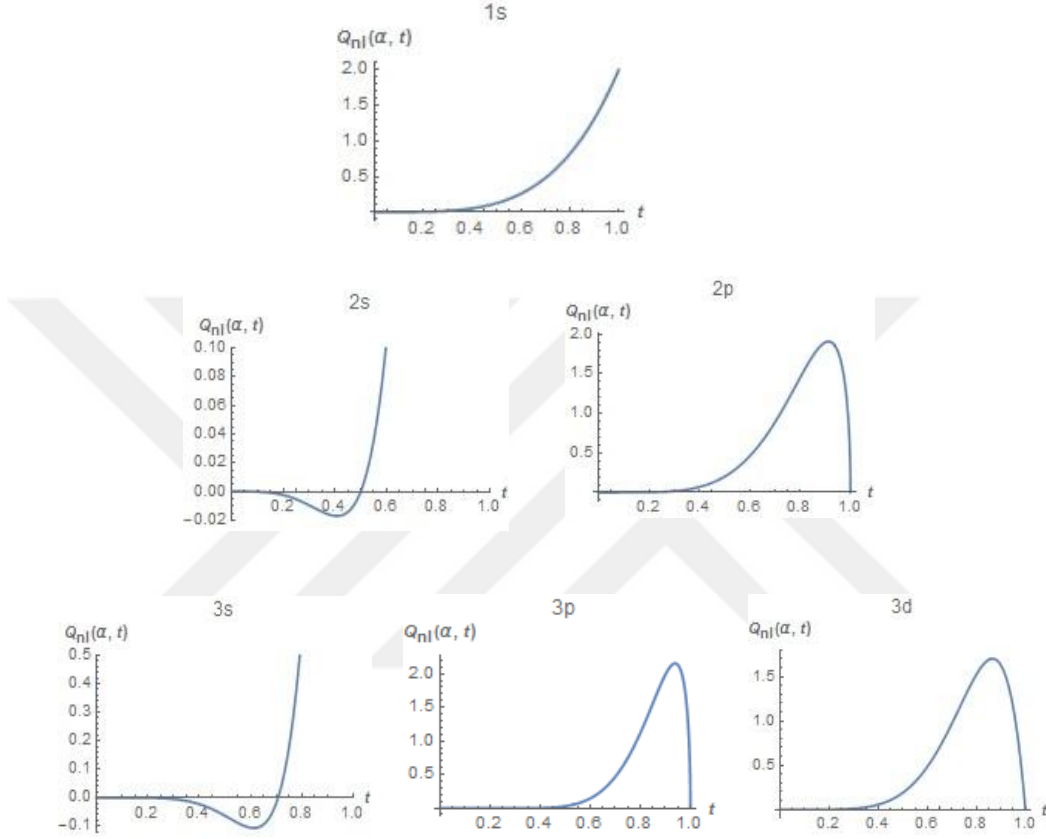
indirgeme bağıntısı bulunur.

Q_{NL} radyal fonksiyonlarını indirgeme bağıntıları yardımıyla hesaplamak için (3.27) ile (3.53) eşitlikleri kullanılarak

$$Q_{10}(\alpha, p) = \frac{(2\alpha)^{5/2}}{\sqrt{\pi}(\alpha^2 + p^2)^2} \quad (4.56)$$

$$Q_{20}(\alpha, p) = \frac{(2\alpha)^{5/2}(3\alpha^2 - p^2)}{\sqrt{3\pi}(\alpha^2 + p^2)^3} \quad (4.57)$$

başlangıç değerleri elde edilmiştir. Bu değerler kullanılarak, baş kuantum sayısının ilk üç değeri için radyal fonksiyonlarının grafikleri kuantum durumlarına karşılık gelen spektroskopik gösterimler ile birlikte Mathematica programı yardımıyla çizilmiş ve Şekil 4.2’de verilmiştir. Burada $t = \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + p^2}}$ tanımı yapılmıştır.



Şekil 4.2. $n = 1, 2, 3$ için momentum uzayındaki radyal fonksiyonların grafikleri.

Radyal fonksiyonlar için çağırma formülü

$$f_n^l = \frac{n(n-1)}{2} + l + 1 \quad (4.58)$$

şeklindedir.

Momentum uzayında (3.56) integral eşitliği ile örtme integrallerini hesaplamak için integrantta FT-STO yerine (3.54) eşitliği yazılırsa, iki radyal fonksiyonun çarpımı oluşur. Üstel terim için (3.37) eşitliği ile verilen Rayleigh düzlem dalga açılımı yapılırsa, farklı perdeleme sabitli örtme integralleri

$$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (-1)^{l+l_2} (i)^{l+l_1+l_2} [Y_l^m(\theta_R, \phi_R)]^*$$

$$\begin{aligned}
& \int_0^{\infty} j_l(pR) [Q_{n_1 l_1}(\alpha, p)]^* Q_{n_2 l_2}(\beta, p) p^2 dp \\
& \int_0^{\pi} P_{m_1}^{l_1}(\cos\theta) P_{m_2}^{l_2}(\cos\theta) P_m^l(\cos\theta) \sin\theta d\theta \\
& \int_0^{2\pi} \Phi_{m_1}^*(\phi) \Phi_{m_2}(\phi) \Phi_m(\phi) d\phi \\
& = \sum_{l=0}^{\infty} I_{n_1 l_1, n_2 l_2}^l(\alpha, \beta; R) \sum_{m=-l}^l I_{l_1 m_1, l_2 m_2}^{lm}(\theta_R, \phi_R)
\end{aligned} \tag{4.59}$$

şeklinde iki bağımsız integralin çarpımlarının toplamı olarak yazılır. İkinci integral açılara bağlıdır ve değeri (3.13) ile (3.24) eşitlikleri ile tanımlanmıştır. Birinci integral

$$\begin{aligned}
I_{n_1 l_1, n_2 l_2}^l(\alpha, \beta; R) &= \int_0^{\infty} j_l(pR) [Q_{n_1 l_1}(\alpha, p)]^* Q_{n_2 l_2}(\beta, p) p^2 dp \\
&= \int_0^{\infty} j_l(pR) Q_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}(\alpha, \beta; p) p^2 dp
\end{aligned} \tag{4.60}$$

ifadesi ile tanımlanmış olan radyal integraldir. Aynı perdeleme sabitli örtme integrali analitik olarak hesaplanmış ve sonuç (3.62) eşitliği ile verilmiştir. Perdeleme sabitlerinin farklı olduğu durumlarda bu integralleri hesaplamak için farklı metotlar kullanılmaktadır. Bu çalışmada (4.60) integrali, (4.51-55) eşitlikleri ile verilen indirgeme bağıntıları yardımıyla hesaplanmıştır. Radyal fonksiyonlar gerçel oldukları için, (4.60) eşitliğindeki integral ifadesindeki iki radyal fonksiyonun çarpımı

$$Q_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}(\alpha, \beta; p) = Q_{n_1 l_1}(\alpha, p) Q_{n_2 l_2}(\beta, p) \tag{4.61}$$

şeklinde yeni bir fonksiyon olarak tanımlanmıştır. Bu eşitlikte (4.51-55) indirgeme bağıntıları kullanılarak elde edilen ifadeler düzenlenirse aşağıdaki indirgeme bağıntıları bulunur.

$$\begin{aligned}
Q_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}(\alpha, \beta; p) &= \frac{2\sqrt{2}\beta^2(n_2 + l_2)}{(\beta^2 + p^2)\sqrt{2n_2 - 1}} \left\{ \frac{\sqrt{n_2}}{n_2 + l_2} Q_{n_1 l_1}^{n_2 - 1 l_2}(\alpha, \beta; p) \right. \\
&\quad \left. - \frac{(n_2 - l_2 - 1)}{\sqrt{2n_2(n_2 - 1)(2n_2 - 3)}} Q_{n_1 l_1}^{n_2 - 2 l_2}(\alpha, \beta; p) \right\}
\end{aligned} \tag{4.62}$$

$$Q_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}(\alpha, \beta; p) = -\frac{\beta(n_2 + l_2)}{p} \left\{ \frac{1}{n_2 + l_2} Q_{n_1 l_1}^{n_2 l_2 - 1}(\alpha, \beta; p) \right. \\ \left. - \frac{2}{\sqrt{2n_2(2n_2 - 1)}} Q_{n_1 l_1}^{n_2 - 1 l_2 - 1}(\alpha, \beta; p) \right\} \quad (4.63)$$

$$Q_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}(\alpha, \beta; p) = \frac{2\alpha^2}{(\alpha^2 + p^2)\sqrt{n_1(2n_1 - 1)}} \left\{ \frac{2n_1(n_2 - l_2 - 2)}{\sqrt{n_2(2n_2 - 1)}} Q_{n_1 - 1 l_1}^{n_2 - 1 l_2}(\alpha, \beta; p) \right. \\ - \frac{p(n_1 + l_1)(n_1 - l_1 - 1)}{\beta\sqrt{(n_1 - 1)(2n_1 - 3)}} Q_{n_1 - 2 l_1}^{n_2 l_2 - 1}(\alpha, \beta; p) + \frac{\sqrt{2}n_1 p}{\beta} Q_{n_1 - 1 l_1}^{n_2 l_2 - 1}(\alpha, \beta; p) \\ \left. - \frac{\sqrt{2}(n_1 + l_1)(n_1 - l_1 - 1)(n_2 - l_2 - 2)}{\sqrt{(n_1 - 1)(2n_1 - 3)}n_2(2n_2 - 1)} Q_{n_1 - 2 l_1}^{n_2 - 1 l_2}(\alpha, \beta; p) \right\} \quad (4.64)$$

$$Q_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}(\alpha, \beta; p) = \frac{2\alpha\beta}{(\alpha^2 + p^2)(\beta^2 + p^2)\sqrt{n_1(2n_1 - 1)}n_2(2n_2 - 1)} \\ \left\{ p^2(n_1 + l_1)(n_2 + l_2) Q_{n_1 - 1 l_1 - 1}^{n_2 - 1 l_2 - 1}(\alpha, \beta; p) \right. \\ + \beta p(n_1 + l_1)(n_2 - l_2) Q_{n_1 - 1 l_1 - 1}^{n_2 - 1 l_2}(\alpha, \beta; p) \\ + \alpha p(n_1 - l_1)(n_2 + l_2) Q_{n_1 - 1 l_1}^{n_2 - 1 l_2 - 1}(\alpha, \beta; p) \\ \left. + \alpha\beta(n_1 - l_1)(n_2 - l_2) Q_{n_1 - 1 l_1}^{n_2 - 1 l_2}(\alpha, \beta; p) \right\} \quad (4.65)$$

$$Q_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}(\alpha, \beta; p) = \frac{2(n_1 - l_1)(n_2 - l_2)}{\sqrt{n_1(2n_1 - 1)}n_2(2n_2 - 1)} Q_{n_1 - 1 l_1}^{n_2 - 1 l_2}(\alpha, \beta; p) \\ + \frac{p^2}{\alpha\beta} Q_{n_1 l_1 - 1}^{n_2 l_2 - 1}(\alpha, \beta; p) + \frac{2(n_1 - l_1)p}{\beta\sqrt{2n_1(2n_1 - 1)}} Q_{n_1 - 1 l_1}^{n_2 l_2 - 1}(\alpha, \beta; p) \\ + \frac{2(n_2 - l_2)p}{\alpha\sqrt{2n_2(2n_2 - 1)}} Q_{n_1 l_1 - 1}^{n_2 - 1 l_2}(\alpha, \beta; p) \quad (4.66)$$

$Q_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}(\alpha, \beta; p)$ fonksiyonları

$$Q_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}(\alpha, \beta; p) = Q_{n_2 l_2}^{n_1 l_1}(\beta, \alpha; p) \quad (4.67)$$

$$Q_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}(\alpha, \beta; p) = (-1)^{l_1 + l_2} Q_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}(\alpha, \beta; -p)$$

simetri bağıntılarını sağlamaktadırlar.

(4.56,57) ve (4.61) eşitlikleri kullanılarak, yukarı yönde indirgeme bağıntılarını çalıştırmak için gerekli olan başlangıç değerleri

$$\begin{aligned}
 Q_{10}^{10}(\alpha, \beta; p) &= \frac{(4\alpha\beta)^{5/2}}{\pi[(\alpha^2 + p^2)(\beta^2 + p^2)]^2} \\
 Q_{10}^{20}(\alpha, \beta; p) &= \frac{(4\alpha\beta)^{5/2}(3\beta^2 - p^2)}{\sqrt{3}\pi(\alpha^2 + p^2)^2(\beta^2 + p^2)^3} \\
 Q_{20}^{20}(\alpha, \beta; p) &= \frac{(4\alpha\beta)^{5/2}(3\beta^2 - p^2)(3\alpha^2 - p^2)}{3\pi[(\alpha^2 + p^2)(\beta^2 + p^2)]^3}
 \end{aligned} \tag{4.68}$$

olarak yazılır.

Herhangi bir fonksiyon ya da polinom, indirgeme bağıntıları yardımıyla hesaplanmak istenirse önceki değerler kullanılmalıdır. Bunun için de daha önceden bulunan değerlerin hafıza birimlerinde saklanması gerekmektedir. $Q_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}(\alpha, \beta; p)$ fonksiyonları için çağırma formülü

$$f_{n_1 l_1}^{n_2 l_2} = \left(\frac{n_1(n_1 - 1)}{2} + l_1 \right) \left(\frac{n_{\max}(n_{\max} + 1)}{2} \right) + \frac{n_2(n_2 - 1)}{2} + l_2 + 1 \tag{4.69}$$

şeklindedir. Burada

$$n_{\max} = \text{Max}[n_{1\max}, n_{2\max}]$$

olarak tanımlanmıştır.

(4.68) başlangıç değerleri verilerek (4.62-66) indirgeme bağıntıları Mathematica programında kullanılmış, iki radyal fonksiyonun çarpımı olan $Q_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}(\alpha, \beta; p)$ fonksiyonları oluşturulmuştur. Baş kuantum sayısının aldığı herhangi bir değer için yörüngesel açısal momentum kuantum sayısı $0 \leq l \leq n-1$ aralığında değiştirilerek aynı ve farklı perdeleme sabitleri için master formüller Tablo 4.1. (aynı perdeleme sabitli) ve Tablo 4.2.'de (farklı perdeleme sabitli) verilmiştir. Tablolarda, hesaplanan ve simetriden bulunan elemanları birbirinden ayırmak için köşegen elemanları farklı renkte gösterilmiştir. Her iki tabloda birer matris formundadır ve verilen maksimum baş kuantum sayısının değerine bağlı olarak oluşan matrisler $(2n_{\max}) \times (2n_{\max})$ boyutundadır. Tablolardan görüldüğü gibi (4.67) simetri bağıntısı sağlanmaktadır. Programda simetri bağıntısının kullanılması birçok radyal

fonksiyonun yeniden hesaplanmasını ortadan kaldırmakta böylece hesaplama süresi kısalmaktadır. Bu da hesaplamalarda büyük bir avantaj sağlamaktadır. Hesaplanması gereken toplam matris eleman sayısı

$$f_{top} = \frac{n_{\max}(n_{\max}+1)}{2} \frac{n_{\max}(n_{\max}+1)}{2} \quad (4.70.a)$$

kadardır. Simetri bağıntısı kullanıldığı zaman hesaplanacak eleman sayısı

$$f_{hsp} = \frac{\frac{n_{\max}(n_{\max}+1)}{2} (\frac{n_{\max}(n_{\max}+1)}{2} + 1)}{2} \quad (4.70.b)$$

ve hesaplanmadan simetri bağıntısı yardımıyla bulunan köşegen elemanlarının altında kalan matris elemanlarının sayısı ise

$$f_{smy} = \frac{\frac{n_{\max}(n_{\max}+1)}{2} (\frac{n_{\max}(n_{\max}+1)}{2} - 1)}{2} \quad (4.70.c)$$

ifadesi ile verilmektedir.

(4.62-66) indirgeme bağıntıları (4.60) integralinde kullanılırsa, yalnızca $n_1 l_1$, $n_2 l_2$ kuantum sayıları artırılır veya azaltılır. Oysa; integrali alınacak fonksiyon l kuantum sayısına da (integral içerisinde küresel Bessel fonksiyonlarının bağlı oldukları kuantum sayısı) bağlı olduğu için bu sayının da artırılıp/azaltılması gerekmektedir. l kuantum sayısını artırmak/azaltmak için küresel Bessel fonksiyonlarının sağladıkları

$$j_{n-1}(x) + j_{n+1}(x) = \frac{2n+1}{x} j_n(x) \quad (4.71)$$

indirgeme bağıntısı kullanılmıştır (Arfken and Weber, 2001).

Hem küresel Bessel fonksiyonlarının hem de $Q_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}(\alpha, \beta; p)$ fonksiyonlarının sağladıkları indirgeme bağıntıları kullanılarak, (4.60) eşitliği ile verilen radyal integralleri için indirgeme bağıntıları

$$I_{n_1 l_1, n_2 l_2}^l(\alpha, \beta; R) = \frac{\alpha R}{2l+1} \left\{ I_{n_1 l_1+1, n_2 l_2}^{l+1} - \frac{2(n_1 - l_1 - 1)}{\sqrt{2n_1(2n_1 - 1)}} I_{n_1 - l_1 + 1, n_2 l_2}^{l+1} \right. \\ \left. + I_{n_1 - l_1 + 1, n_2 l_2}^{l-1} - \frac{2(n_1 - l_1 - 1)}{\sqrt{2n_1(2n_1 - 1)}} I_{n_1 - l_1 + 1, n_2 l_2}^{l-1} \right\} \quad (4.72)$$

$$I_{n_1 l_1, n_2 l_2}^l(\alpha, \beta; R) = \frac{\alpha R}{2l+1} \left\{ \frac{2(n_1 + l_1)}{\sqrt{2n_1(2n_1-1)}} I_{n_1-1 l_1-1, n_2 l_2}^{l+1} - I_{n_1 l_1-1, n_2 l_2}^{l+1} \right. \\ \left. + \frac{2(n_1 + l_1)}{\sqrt{2n_1(2n_1-1)}} I_{n_1-1 l_1-1, n_2 l_2}^{l-1} - I_{n_1 l_1-1, n_2 l_2}^{l-1} \right\} \quad (4.73)$$

$$I_{n_1 l_1, n_2 l_2}^l(\alpha, \beta; R) = \frac{\beta R}{2l+1} \left\{ I_{n_1 l_1, n_2 l_2+1}^{l+1} - \frac{2(n_2 - l_2 - 1)}{\sqrt{2n_2(2n_2-1)}} I_{n_1 l_1, n_2-1 l_2+1}^{l+1} \right. \\ \left. + I_{n_1 l_1, n_2 l_2+1}^{l-1} - \frac{2(n_2 - l_2 - 1)}{\sqrt{2n_2(2n_2-1)}} I_{n_1 l_1, n_2-1 l_2+1}^{l-1} \right\} \quad (4.74)$$

$$I_{n_1 l_1, n_2 l_2}^l(\alpha, \beta; R) = \frac{\beta R}{2l+1} \left\{ \frac{2(n_2 + l_2)}{\sqrt{2n_2(2n_2-1)}} I_{n_1 l_1, n_2-1 l_2-1}^{l+1} - I_{n_1 l_1, n_2 l_2-1}^{l+1} \right. \\ \left. + \frac{2(n_2 + l_2)}{\sqrt{2n_2(2n_2-1)}} I_{n_1 l_1, n_2-1 l_2-1}^{l-1} - I_{n_1 l_1, n_2 l_2-1}^{l-1} \right\} \quad (4.75)$$

olarak elde edilir.

Radyal integraller, $(n_1 l_1)$ ile $(n_2 l_2)$ kuantum setlerinin yer değiştirmesine göre simetriktir. Simetri bağıntısı,

$$I_{n_1 l_1, n_2 l_2}^l(\alpha, \beta; R) = I_{n_2 l_2, n_1 l_1}^l(\beta, \alpha; R) \quad (4.76)$$

özellikliğini sağlamaktadır. (4.72-75) indirgeme ve (4.76) simetri bağıntısı kullanılarak bulunan farklı perdeleme sabitli örtme integrali değerleri sonuç kısmında tablo şeklinde verilmiş ve bulunan sonuçlar literatürdeki değerler ile karşılaştırılmıştır.

Radyal integraller içinde çağırma formülü

$$\left(f_{n_i l_i, n_j l_j}^l \right)^{(k)} = l \frac{n_i(n_i+1)n_j(n_j+1)}{4} + \left(\frac{n_i(n_i-1)}{2} + l_i \right) f_{\max}^{(k)} \\ + \frac{n_j(n_j-1)}{2} + l_j + 1, \quad k = 1, 2; \quad k \neq i \quad (4.77)$$

olarak yazılır. Burada kullanılan kısaltmalar

$$f_{\max}^{(i)} = \frac{N^{(i)}(N^{(i)} + 1)}{2} \quad (4.78)$$

$$N^{(i)} = (n_i)_{\max}, \quad i = 1, 2$$

şeklinde tanımlanmıştır.



Tablo 4.1. $n_{max} = 3$ için aynı perdeleme sabitli radyal fonksiyon matrisi.

	$Q_{10}(\alpha, p)$	$Q_{20}(\alpha, p)$	$Q_{21}(\alpha, p)$	$Q_{30}(\alpha, p)$	$Q_{31}(\alpha, p)$	$Q_{32}(\alpha, p)$
$Q_{10}(\alpha, p)$	$\frac{32\alpha^5}{\pi(p^2 + \alpha^2)^4}$	$\frac{32\alpha^5(3\alpha^2 - p^2)}{\sqrt{3}\pi(p^2 + \alpha^2)^5}$	$\frac{128p\alpha^6}{\sqrt{3}\pi(p^2 + \alpha^2)^5}$	$\frac{128\sqrt{\frac{2}{5}}\alpha^7(\alpha^2 - p^2)}{\pi(p^2 + \alpha^2)^6}$	$\frac{128\sqrt{\frac{2}{5}}p\alpha^6(5\alpha^2 - p^2)}{3\pi(p^2 + \alpha^2)^6}$	$\frac{256\sqrt{\frac{2}{5}}p^2\alpha^7}{\pi(p^2 + \alpha^2)^6}$
$Q_{20}(\alpha, p)$	$\frac{32\alpha^5(3\alpha^2 - p^2)}{\sqrt{3}\pi(p^2 + \alpha^2)^5}$	$\frac{32\alpha^5(p^2 - 3\alpha^2)^2}{3\pi(p^2 + \alpha^2)^6}$	$\frac{128p\alpha^6(3\alpha^2 - p^2)}{3\pi(p^2 + \alpha^2)^6}$	$\frac{128\sqrt{\frac{2}{15}}\alpha^7(p^4 - 4p^2\alpha^2 + 3\alpha^4)}{\pi(p^2 + \alpha^2)^7}$	$\frac{128\sqrt{\frac{2}{15}}p\alpha^6(p^4 - 8p^2\alpha^2 + 15\alpha^4)}{3\pi(p^2 + \alpha^2)^7}$	$\frac{256\sqrt{\frac{2}{15}}p^2\alpha^7(3\alpha^2 - p^2)}{\pi(p^2 + \alpha^2)^7}$
$Q_{21}(\alpha, p)$	$\frac{128p\alpha^6}{\sqrt{3}\pi(p^2 + \alpha^2)^5}$	$\frac{128p\alpha^6(3\alpha^2 - p^2)}{3\pi(p^2 + \alpha^2)^6}$	$\frac{512p^2\alpha^7}{3\pi(p^2 + \alpha^2)^6}$	$\frac{512\sqrt{\frac{2}{15}}p\alpha^8(-p^2 + \alpha^2)}{\pi(p^2 + \alpha^2)^7}$	$\frac{512\sqrt{\frac{2}{15}}p^2\alpha^7(5\alpha^2 - p^2)}{3\pi(p^2 + \alpha^2)^7}$	$\frac{1024\sqrt{\frac{2}{15}}p^3\alpha^8}{\pi(p^2 + \alpha^2)^7}$
$Q_{30}(\alpha, p)$	$\frac{128\sqrt{\frac{2}{5}}\alpha^7(\alpha^2 - p^2)}{\pi(p^2 + \alpha^2)^6}$	$\frac{128\sqrt{\frac{2}{15}}\alpha^7(p^4 - 4p^2\alpha^2 + 3\alpha^4)}{\pi(p^2 + \alpha^2)^7}$	$\frac{512\sqrt{\frac{2}{15}}p\alpha^8(-p^2 + \alpha^2)}{\pi(p^2 + \alpha^2)^7}$	$\frac{1024\alpha^9(-p^2 + \alpha^2)^2}{5\pi(p^2 + \alpha^2)^8}$	$\frac{1024p\alpha^8(p^4 - 6p^2\alpha^2 + 5\alpha^4)}{15\pi(p^2 + \alpha^2)^8}$	$\frac{2048p^2\alpha^9(-p^2 + \alpha^2)}{5\pi(p^2 + \alpha^2)^8}$
$Q_{31}(\alpha, p)$	$\frac{128\sqrt{\frac{2}{5}}p\alpha^6(5\alpha^2 - p^2)}{3\pi(p^2 + \alpha^2)^6}$	$\frac{128\sqrt{\frac{2}{15}}p\alpha^6(p^4 - 8p^2\alpha^2 + 15\alpha^4)}{3\pi(p^2 + \alpha^2)^7}$	$\frac{512\sqrt{\frac{2}{15}}p^2\alpha^7(5\alpha^2 - p^2)}{3\pi(p^2 + \alpha^2)^7}$	$\frac{1024p\alpha^8(p^4 - 6p^2\alpha^2 + 5\alpha^4)}{15\pi(p^2 + \alpha^2)^8}$	$\frac{1024\alpha^7(p^3 - 5p\alpha^2)^2}{45\pi(p^2 + \alpha^2)^8}$	$\frac{2048p^3\alpha^8(5\alpha^2 - p^2)}{15\pi(p^2 + \alpha^2)^8}$
$Q_{32}(\alpha, p)$	$\frac{256\sqrt{\frac{2}{5}}p^2\alpha^7}{\pi(p^2 + \alpha^2)^6}$	$\frac{256\sqrt{\frac{2}{15}}p^2\alpha^7(3\alpha^2 - p^2)}{\pi(p^2 + \alpha^2)^7}$	$\frac{1024\sqrt{\frac{2}{15}}p^3\alpha^8}{\pi(p^2 + \alpha^2)^7}$	$\frac{2048p^2\alpha^9(-p^2 + \alpha^2)}{5\pi(p^2 + \alpha^2)^8}$	$\frac{2048p^3\alpha^8(5\alpha^2 - p^2)}{15\pi(p^2 + \alpha^2)^8}$	$\frac{4096p^4\alpha^9}{5\pi(p^2 + \alpha^2)^8}$

Tablo 4.2. $n_{\max} = 3$ için farklı perdeleme sabitli radyal fonksiyon matrisi.

	$Q_{10}(\beta, p)$	$Q_{20}(\beta, p)$	$Q_{21}(\beta, p)$	$Q_{30}(\beta, p)$	$Q_{31}(\beta, p)$	$Q_{32}(\beta, p)$
$Q_{10}(\alpha, p)$	$\frac{32\alpha^{5/2}\beta^{5/2}}{\pi(p^2 + \alpha^2)^2(p^2 + \beta^2)^2}$	$-\frac{32\alpha^{5/2}\beta^{5/2}(p^2 - 3\beta^2)}{\sqrt{3}\pi(p^2 + \alpha^2)^2(p^2 + \beta^2)^3}$	$\frac{128p\alpha^{5/2}\beta^{7/2}}{\sqrt{3}\pi(p^2 + \alpha^2)^2(p^2 + \beta^2)^3}$	$\frac{128\sqrt{\frac{2}{5}}\alpha^{5/2}\beta^{9/2}(-p^2 + \beta^2)}{\pi(p^2 + \alpha^2)^2(p^2 + \beta^2)^4}$	$-\frac{128\sqrt{\frac{2}{5}}p\alpha^{5/2}\beta^{7/2}(p^2 - 5\beta^2)}{3\pi(p^2 + \alpha^2)^2(p^2 + \beta^2)^4}$	$\frac{256\sqrt{\frac{2}{5}}p^2\alpha^{5/2}\beta^{9/2}}{\pi(p^2 + \alpha^2)^2(p^2 + \beta^2)^4}$
$Q_{20}(\alpha, p)$	$-\frac{32\alpha^{5/2}(p^2 - 3\alpha^2)\beta^{5/2}}{\sqrt{3}\pi(p^2 + \alpha^2)^3(p^2 + \beta^2)^2}$	$\frac{32\alpha^{5/2}(p^2 - 3\alpha^2)\beta^{5/2}(p^2 - 3\beta^2)}{3\pi(p^2 + \alpha^2)^3(p^2 + \beta^2)^3}$	$-\frac{128p\alpha^{5/2}(p^2 - 3\alpha^2)\beta^{7/2}}{3\pi(p^2 + \alpha^2)^3(p^2 + \beta^2)^3}$	$\frac{128\sqrt{\frac{2}{15}}\alpha^{5/2}(p^2 - 3\alpha^2)(p^2 - \beta^2)\beta^{9/2}}{\pi(p^2 + \alpha^2)^3(p^2 + \beta^2)^4}$	$\frac{128\sqrt{\frac{2}{15}}p\alpha^{5/2}(p^2 - 3\alpha^2)\beta^{7/2}(p^2 - 5\beta^2)}{3\pi(p^2 + \alpha^2)^3(p^2 + \beta^2)^4}$	$-\frac{256\sqrt{\frac{2}{15}}p^2\alpha^{5/2}(p^2 - 3\alpha^2)\beta^{9/2}}{\pi(p^2 + \alpha^2)^3(p^2 + \beta^2)^4}$
$Q_{21}(\alpha, p)$	$\frac{128p\alpha^{7/2}\beta^{5/2}}{\sqrt{3}\pi(p^2 + \alpha^2)^3(p^2 + \beta^2)^2}$	$-\frac{128p\alpha^{7/2}\beta^{5/2}(p^2 - 3\beta^2)}{3\pi(p^2 + \alpha^2)^3(p^2 + \beta^2)^3}$	$\frac{512p^2\alpha^{7/2}\beta^{7/2}}{3\pi(p^2 + \alpha^2)^3(p^2 + \beta^2)^3}$	$\frac{512\sqrt{\frac{2}{15}}p\alpha^{7/2}\beta^{9/2}(-p^2 + \beta^2)}{\pi(p^2 + \alpha^2)^3(p^2 + \beta^2)^4}$	$-\frac{512\sqrt{\frac{2}{15}}p^2\alpha^{7/2}\beta^{7/2}(p^2 - 5\beta^2)}{3\pi(p^2 + \alpha^2)^3(p^2 + \beta^2)^4}$	$\frac{1024\sqrt{\frac{2}{15}}p^3\alpha^{7/2}\beta^{9/2}}{\pi(p^2 + \alpha^2)^3(p^2 + \beta^2)^4}$
$Q_{30}(\alpha, p)$	$\frac{128\sqrt{\frac{2}{5}}\alpha^{9/2}(-p^2 + \alpha^2)\beta^{5/2}}{\pi(p^2 + \alpha^2)^4(p^2 + \beta^2)^2}$	$\frac{128\sqrt{\frac{2}{15}}\alpha^{9/2}(p^2 - \alpha^2)\beta^{5/2}(p^2 - 3\beta^2)}{\pi(p^2 + \alpha^2)^4(p^2 + \beta^2)^3}$	$\frac{512\sqrt{\frac{2}{15}}p\alpha^{9/2}(-p^2 + \alpha^2)\beta^{7/2}}{\pi(p^2 + \alpha^2)^4(p^2 + \beta^2)^3}$	$\frac{1024(p^2 - \alpha^2)\alpha^{9/2}(p^2 - \beta^2)\beta^{9/2}}{5\pi(p^2 + \alpha^2)^4(p^2 + \beta^2)^4}$	$\frac{1024p\alpha^{9/2}(p^2 - \alpha^2)\beta^{7/2}(p^2 - 5\beta^2)}{15\pi(p^2 + \alpha^2)^4(p^2 + \beta^2)^4}$	$\frac{2048p^2\alpha^{9/2}(-p^2 + \alpha^2)\beta^{9/2}}{5\pi(p^2 + \alpha^2)^4(p^2 + \beta^2)^4}$
$Q_{31}(\alpha, p)$	$-\frac{128\sqrt{\frac{2}{5}}p\alpha^{7/2}(p^2 - 5\alpha^2)\beta^{5/2}}{3\pi(p^2 + \alpha^2)^4(p^2 + \beta^2)^2}$	$\frac{128\sqrt{\frac{2}{15}}p\alpha^{7/2}(p^2 - 5\alpha^2)\beta^{5/2}(p^2 - 3\beta^2)}{3\pi(p^2 + \alpha^2)^4(p^2 + \beta^2)^3}$	$-\frac{512\sqrt{\frac{2}{15}}p^2\alpha^{7/2}(p^2 - 5\alpha^2)\beta^{7/2}}{3\pi(p^2 + \alpha^2)^4(p^2 + \beta^2)^3}$	$\frac{1024p\alpha^{7/2}(p^2 - 5\alpha^2)(p^2 - \beta^2)\beta^{9/2}}{15\pi(p^2 + \alpha^2)^4(p^2 + \beta^2)^4}$	$\frac{1024p^2\alpha^{7/2}(p^2 - 5\alpha^2)\beta^{7/2}(p^2 - 5\beta^2)}{45\pi(p^2 + \alpha^2)^4(p^2 + \beta^2)^4}$	$-\frac{2048p^3\alpha^{7/2}(p^2 - 5\alpha^2)\beta^{9/2}}{15\pi(p^2 + \alpha^2)^4(p^2 + \beta^2)^4}$
$Q_{32}(\alpha, p)$	$\frac{256\sqrt{\frac{2}{5}}p^2\alpha^{9/2}\beta^{5/2}}{\pi(p^2 + \alpha^2)^4(p^2 + \beta^2)^2}$	$-\frac{256\sqrt{\frac{2}{15}}p^2\alpha^{9/2}\beta^{5/2}(p^2 - 3\beta^2)}{\pi(p^2 + \alpha^2)^4(p^2 + \beta^2)^3}$	$\frac{1024\sqrt{\frac{2}{15}}p^3\alpha^{9/2}\beta^{7/2}}{\pi(p^2 + \alpha^2)^4(p^2 + \beta^2)^3}$	$\frac{2048p^2\alpha^{9/2}\beta^{9/2}(-p^2 + \beta^2)}{5\pi(p^2 + \alpha^2)^4(p^2 + \beta^2)^4}$	$-\frac{2048p^3\alpha^{9/2}\beta^{7/2}(p^2 - 5\beta^2)}{15\pi(p^2 + \alpha^2)^4(p^2 + \beta^2)^4}$	$\frac{4096p^4\alpha^{9/2}\beta^{9/2}}{5\pi(p^2 + \alpha^2)^4(p^2 + \beta^2)^4}$

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, Stark olayı için z-ekseni boyunca uygulanan düzgün bir E elektrik alan içinde bulunan hidrojen ve hidrojene benzer bir atomun enerji düzeylerindeki yarılmalar, hidrojen tip dalga fonksiyonlarının Fourier dönüşümü kullanılarak, momentum uzayında analitik olarak genel ifadeler türetilmiştir. Hidrojen tip dalga fonksiyonlarının Fourier dönüşümünün radyal kısmı Gegenbauer polinomlarına, açısalları ise küresel harmoniklere bağlı olduğu için hesaplamalarda bu fonksiyonlarla ilgili indirgeme, simetri ve diklik bağıntıları kullanılmıştır. Bulunan analitik ifadeler tekrar bu fonksiyonlara bağlı olarak yazılmıştır.

Stark etkisi hidrojen ve hidrojene benzer atomların taban durumu enerji düzeylerini etkilememekte, uyarılmış düzeyler de ise kısmi yarılmalar oluşturmaktadır. Uyarılmış düzeyler katlı olduğu için dış alanın etkisi, tedirgeme hamiltonyeni olarak göz önüne alınmış ve katlı durumlar için tedirgeme yöntemi uygulanmıştır. Verilen baş kuantum sayısına bağlı olarak (4.47) eşitliği kullanılarak Mathematica programlama dilinde kodlanan program ile hamiltonyen matrisi oluşturulmuş, matrisin özdeğer ve özvektörleri Jacobi yöntemi ile sayısal olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, hamiltonyen matrisinin determinanı alınarak enerji özdeğerlerine bağlı n^2 dereceli denklemler elde edilmiştir. Mathematica'da, hamiltonyen matrisinin determinanı *Det* komutu ile alınarak bu denklemler oluşturulmuş ve *Solve* komutu ile denklemin köklerinden enerji özdeğerleri elde edilmiştir. Bu şekilde ve Jacobi yöntemi kullanılarak bulunan enerji özdeğerleri tamamen birbiriyle uyumludur. Baş kuantum sayısının $n=2, 3$ gibi küçük değerlerinde Stark olayının etkisi koordinat uzayında hesaplanmıştır (Schiff, 1968). Bu kuantum sayılarını kullanarak elde ettiğimiz sonuçlar bu değerlerle tamamen uyumludur.

Momentum uzayında Stark etkisi incelendiğinde karşımıza radyal ve açısallı integraller çıkmaktadır. Stark etkisi bu iki integralin çarpımlarının birleşimi şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle bu integraller ayrı ayrı incelenmiştir.

Açısallı integrallerin hesaplanması için, dipol geçişlerinde de sıkça kullanılan küresel harmonikler için indirgeme bağıntıları verilmiş ve bu bağıntılar yardımıyla bazı açısallı integraller direkt küresel harmoniklerin diklik koşulu kullanılarak

hesaplanmıştır. Karşımıza, küresel harmoniklerin açılara göre türevlerini içeren başka bir tip açılal integraller çıkmıştır. Bu integralleri hesaplamak için küresel harmoniklerin türevleri, bağılı Legendre polinomlarının indirgeme bağıntıları kullanılarak tekrar küresel harmonikler cinsinden yazılmıştır. Tüm açılal integraller, manyetik ve yörüngesel açılal momentum kuantum sayılarına bağılı olarak bulunan ve seçim kuralları olarak bilinen koşulların sağılandığı durumlarda sıfırdan farklı (izinli geğışler) sonuçlar vermiştir. Diğler durumlarda (yasak geğışler) bu integrallerin değlerleri sıfır olmaktadır. (4.47) eşitliğinden bulunan ortalama değlerler kullanılarak tüm hamiltonyen matris elemanları hesaplanmış, bu matris kullanılarak özdeğler ve özvektörler bulunmuş, kuantum durumları arasındaki geğışler izinli ya da yasak olarak tanımlanmış ve sonuçlar Tablo 5.1.'de verilmiştir. Tabloda (i) ve (j) gösterimi, $(n_1 l_1 m_1)$ ile $(n_2 l_2 m_2)$ kuantum setlerine bağılı olarak yazılan momentum uzayı dalga fonksiyonlarını temsil etmektedir.

Tablo 5.1. Birinci uyarılmış düzey için Stark olayından kaynaklı tedirgenmiş enerji değlerleri.

Kuantum durumu		Seçim kuralları		Kuantum durumları arasındaki geğışler	Tedirgenmiş enerji değeri
(i)	(j)	Δm	Δl	$\Delta m = 0, \Delta l = \pm 1$	$E^{(1)}$
1	1	0	0	Yasak	0
	2	1	1		
	3	0	1	İzinli	$3 E $
	4	-1	1	Yasak	0
2	1	-1	-1		
	2	0	0		
	3	-1	0		
	4	-2	0		
3	1	0	-1	İzinli	$-3 E $
	2	1	0	Yasak	0
	3	0	0		
	4	-1	0		
4	1	1	-1		
	2	2	0		
	3	1	0		
	4	0	0		

Radyal integrallerde ya iki Gegenbauer polinomunun ya da Gegenbauer polinomunun türevi ile kendisinin çarpımı oluşmaktadır. Gegenbauer polinomlarının türevi tekrar kendileri cinsinden yazılmış ve böylece farklı tipteki iki radyal integralin integrantı, iki Gegenbauer polinomunun çarpımı olarak ifade edilmiştir. Aynı argümentli iki Gegenbauer polinomunun çarpımı bir polinom şeklinde ifade edilmiş ve bunlar yardımıyla radyal intgraller analitik olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar seri ifadeler şeklindedir. Serilerde hesaplanması gereken en karmaşık nicelik Gegenbauer katsayılarıdır. Bu katsayılar için indirgeme ve simetri bağıntıları oluşturulmuş ve başlangıç değerleri kullanılarak tüm katsayılar hesaplanmıştır. Ayrıca, Gegenbauer katsayıları en düşük dereceli Gegenbauer katsayısının birleşimi şeklinde ifade edilmiş ve buradan bulunan sonuç ile diğer hesaplanan sonuçlar karşılaştırılarak elde edilen değerlerin doğruluğu kontrol edilmiştir. Radyal integrallerin sonuçları; Gegenbauer katsayıları ile gamma fonksiyonlarını içeren sonlu seriler şeklinde elde edilmiştir.

Hesaplanan radyal ve açısal integraller kullanılarak, tedirgemedan kaynaklanan enerji teriminin katkısı (4.47) eşitliği ile hesaplanmaktadır. (4.47) eşitliği çok karmaşık görünmesine rağmen sayısal hesaplamalar için oldukça uygundur. Küçük kuantum sayıları kullanıldığında, sayısal sonuç elde etmek için bilgisayar kullanmaya gerek yoktur. Matris elemanlarının sağladığı simetri özelliklerinin kullanılması, yalnızca matristeki köşegen elemanlarının ve bu elemanların üstündeki veya altındaki elemanların hesaplanmasını gerektirmektedir. $n=3$ için matris elemanları

$$\begin{pmatrix} -\alpha & 0 & 3\sqrt{6}\beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\alpha & 0 & 0 & 0 & \frac{9\beta}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 3\sqrt{6}\beta & 0 & -\alpha & 0 & 0 & 0 & 3\sqrt{3}\beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\alpha & 0 & 0 & 0 & \frac{9\beta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\alpha & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{9\beta}{2} & 0 & 0 & 0 & -\alpha & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3\sqrt{3}\beta & 0 & 0 & 0 & -\alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{9\beta}{2} & 0 & 0 & 0 & -\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\alpha \end{pmatrix}$$

olarak elde edilmiştir. Bu matriste $\beta = |E|$ tanımı yapılmıştır ve α ise özdeğerleri göstermektedir. Seküler denklemi sağlayan özdeğerler

$$\alpha^2 \left(-\alpha^7 + \frac{243\alpha^5\beta^2}{2} - \frac{59049\alpha^3\beta^4}{16} + \frac{531441\alpha\beta^6}{16} \right) = 0$$

denkleminin köklerinden bulunur. Bulunan kökler yukarıdaki matriste yerine yazılarak ve her bir özdeğere karşılık gelen özvektörler Mathematica programında Eigenvectors komutu ile bulunmuş ve Tablo 5.2.'nin üçüncü sütununda verilmiştir. Özvektörler bir sütun vektörüdür. Tabloda bu gösterim oldukça fazla yer kaplayacağı için özvektörler satır vektörü olarak gösterilmiştir. Gerçek özvektörleri bulmak için kullanılan gösterimlerin transpozu alınmalıdır. Spin göz önüne alınmadan hidrojen ve hidrojene benzer atomlarda her uyarılmış enerji düzeylerinin katlılığı n^2 kadardır. Tablo 5.2.'deki ikinci sütundan görüldüğü gibi $n = 3$ enerji düzeyinin sahip olduğu 9-katlılık kısmen azalarak beşe düşmüştür.

Tablo 5.2. $n = 3$ durumu için Stark olayından dolayı enerji düzeylerine gelen katkılar ve hamiltonyen matrisinin özdeğerlerine karşılık gelen özvektörler.

Kökler	Enerji özdeğerleri	Özvektörler (matrislerin transpozu alınmalıdır)
α_1	0	(0 0 0 0 1 0 0 0 0)
α_2	0	(0 0 0 0 0 0 0 0 1)
α_3	0	(-0.57735 0 0 0 0 0 0.816497 0 0)
α_4	-9β	(-0.57735 0 0.707107 0 0 0 -0.408248 0 0)
α_5	$-\frac{9\beta}{2}$	(0 -0.707107 0 0 0 0.707107 0 0 0)
α_6	$-\frac{9\beta}{2}$	(0 0 0 -0.707107 0 0 0 0.707107 0)
α_7	$\frac{9\beta}{2}$	(0 0 0 0.707107 0 0 0 0.707107 0)
α_8	$\frac{9\beta}{2}$	(0 0.707107 0 0 0 0.707107 0 0 0)
α_9	9β	(0.57735 0 0.707107 0 0 0 0.408248 0 0)

Özdeğer ve özvektörleri bulmak için ikinci yöntem olarak, Jacobi yöntemi kullanılmıştır. Yazılan algoritma EK 4'te verilmiştir. Jacobi yöntemi yalnızca hermityen matrislerin (simetrik ve elemanları gerçek) özdeğer ve özvektörlerini

bulmak için kullanılmaktadır. Fiziksel büyüklükler gerçel olmak zorundadır. Hamiltonyen işlemcisi hermitiyen olduğu için, (4.47) eşitliği kullanılarak oluşturulan hamiltonyen matrisi hem simetrik hem de gerçeldir. Jacobi yöntemi, peş peşe bulunan iki ardışık sonuç arasındaki fark belirli bir hassasiyete ulaşınca kadar çözüme devam eden iterasyona dayalı bir yöntemdir. İterasyon tüm matris elemanlarına uygulanmaktadır. Bu çalışmada simetri göz önüne alınarak iterasyon yalnızca $n^2 \times n^2$ tane eleman içeren matrisin, köşegen elemanlarının üstünde/altında kalan $\frac{n(n-1)}{2}$ tane elemana uygulanmıştır. Yöntemi; köşegen elemanlarının üstünde/altında kalan elemanlara uygulama kararı, matrisin ne şekilde oluşturulduğuna (alt/üst üçgen elemanlardan hangisi hesaplanıyorsa) bakılarak verilmektedir. Teorik olarak Jacobi yöntemi ile sonuçların bulunması için sonsuz sayıda iterasyon uygulamak gerekmektedir. Hassasiyetin sağlanmadığı durumda, iterasyon sayısı, yazdığımız algoritmaya göre en fazla $\frac{n(n-1)}{2}$ kadardır. Ek 4'te verilen program $n = 3$ için çalıştırılmış, oluşturulan hamiltonyen matrisinin özdeğer ile ortonormal özvektörleri Jacobi yöntemi kullanılarak bulunmuştur. Döngüden çıkmak için, ardışık iki çözüm arasındaki farkın mutlak değerinin 10^{-6} basamağında olması istenmiş, program döngü içerisinde 10 iterasyon sonucunda çıkmış ve bulunan özdeğer ile bu özdeğerlere karşılık gelen özvektörler ekrana yazdırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Tablo 5.2.'de verilen değerler ile aynıdır.

Çok elektronlu atomlarda Schrödinger denkleminin çözümünde değişim ilkesine dayalı HFR yöntemi en etkin metottur. Hesaplamalar sonucunda bulunması gereken fiziksel nicelikler, moleküler integraller olarak adlandırılan, Coulomb, hibrit, değiş-tokuş, nükleer çekim ve örtme integralleri cinsinden ifade edilmektedir. Tüm moleküler integraller örtme integralleri cinsinden yazılmaktadır. Hatta farklı perdeleme sabitli örtme integralleri bile aynı perdeleme sabitli örtme integralleri cinsinden ifade edilmektedir. Buna göre; moleküler integrallerin sayısal olarak hesaplamasında bilinmesi gereken en önemli integral, aynı perdeleme sabitli örtme integralleridir.

Literatürde var olan, aynı perdeleme sabitli örtme integralleri (3.62) eşitliği ile STO'ların çizgisel birleşimi olarak tanıtılmıştır. Bu çalışmada, farklı perdeleme sabitli örtme integralleri (4.59) eşitliği ile açısal ve radyal integrallerin çarpımı

şeklinde yazılmıştır. Örtme integrallerinin açısai kısımları perdeleme sabitine bağı olmayıp yalnızca Gaunt katsayıları cinsinden ifade edilmektedir. Gaunt katsayıları faktöriyel/binom katsayıları cinsinden (3.18), simetri bağıntıları (3.20) ve çağırma formülleri (3.21,22) eşitlikleri ile verilmiştir. (3.18) eşitliği kullanılarak yapılan Mathematica programı kullanılarak Gaunt katsayıları hesaplanmış, elde edilen sonuçlar literatürle karşılaştırılmış ve aynı zamanda (3.20) eşitlikleriyle verilen simetri bağıntılarının sağlanıp/sağlanmadığı kontrol edilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürle uyum içerisinde ve simetri bağıntıları sağlanmaktadır. Açısai integralleri oluşturan ikinci kısım ϕ açısı üzerinden alınan ve Gaunt katsayısı ile çarpım durumunda bulunan (3.24) eşitliği ile tanımlanan $A_{m_1 m_2}^M$ katsayısıdır. Bu katsayı $M = |m_1 \pm m_2|$ koşulu sağlanmadığı sürece sıfıra eşittir. Bu sonuç bize, açısai integrallerin yalnızca bu koşulun sağlandığı durumlarda hesaplanması gerektiğini söylemektedir.

(4.59) eşitliğindeki $I_{n_1 l_1, n_2 l_2}^l(\alpha, \beta; R)$ radyal integral, $Q_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}(\alpha, \beta; p)$ ve küresel Bessel fonksiyonları cinsinden ifade edilmiştir. $I_{n_1 l_1, n_2 l_2}^l(\alpha, \beta; R)$ radyal integraller, küresel Bessel fonksiyonları (4.71) ve $Q_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}(\alpha, \beta; p)$ fonksiyonları (4.62-66) indirgeme bağıntıları kullanılarak hesaplanmıştır. $Q_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}(\alpha, \beta; p)$ fonksiyonlarını indirgeme bağıntısıyla hesaplamak için (4.68) eşitliği ile verilen başlangıç değerleri kullanılmıştır. (4.62) indirgeme bağıntısında baş kuantum sayısı azalırken yörüngesel açısai momentum kuantum sayısı sabit kalmış, (4.63) eşitliğinde ise bu durumun tersi olmuştur. $Q_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}(\alpha, \beta; p)$ fonksiyonlarını hesaplayan Mathematica programında, yörüngesel açısai momentum kuantum sayısının aldığı değerler dikkate alınarak ilgili alt program çağırılmış ve buna göre sayısal sonuçlar elde edilmiştir. Kuantum setlerinin aldıkları değerlere göre hangi $Q_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}(\alpha, \beta; p)$ fonksiyonun gerektiği (4.69) çağırma formülü kullanılarak belirlenmiş ve buna göre indirgeme bağıntıları formüle edilmiştir. Literatürde $Q_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}(\alpha, \beta; p)$ fonksiyonlarını sayısal olarak hesaplayan bir çalışma olmadığı için, sonuçların doğruluğuna (4.67) simetri bağıntılarının sağlanıp/sağlanmadığı kontrol edilerek karar verilmiştir. Tüm kuantum setleri için (4.67) eşitlikleri ile verilen simetri bağıntıları sağlanmaktadır.

$I_{n_1 l_1, n_2 l_2}^l(\alpha, \beta; R)$ radyal integral değerleri (4.72-75) indirgeme bağıntıları kullanılarak bulunmuştur. Bulunan sayısal değerler (4.76) eşitliği ile verilen simetri bağıntısını sağlamaktadır. (4.59) ile verilen örtme integrali ifadesindeki birinci toplam $0 \leq l \leq \infty$ aralığında değişmektedir. Clebsch-Gordan veya Gaunt katsayılarından bilindiği gibi l kuantum sayısı $|l_1 - l_2| \leq l \leq l_1 + l_2$ aralığında, ikişer adımla değişmektedir. Toplamda, l kuantum sayısı sürekli değişeceği için (diğer kuantum setleri sabit kalmaktadır) sürekli farklı radyal integral değerlerinin hesaplanması gerekmektedir. Bu işlem, radyal integraller için yazdığımız (4.77) çağırma formülü kullanılarak gerçekleştirildi. Bulunan farklı perdeleme sabitli radyal integral değerleri için elde edilen sayısal değerler Tablo 5.3.'te verilmiştir.

Örtme integrallerini daha kısa sürede sayısal olarak hesaplamanın yolu, Gaunt katsayılarının sıfırdan farklı değerler aldığı L ve M kuantum sayıları üzerindeki sınırlamaları göz önüne almaktan geçer. Bu sınırlamalara göre; (4.59) eşitliğinde verilen toplamın sınırları yeniden düzenlenerek bu ifade

$$S_{n_1 l_1, n_2 l_2}^{n_2 l_2, m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R}) = \sum_{l=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} {}^{(2)}I_{n_1 l_1, n_2 l_2}^l(\alpha, \beta; R) \sum_{m=|m_1-m_2|}^{m_1+m_2} I_{l_1 m_1, l_2 m_2}^{lm}(\theta, \phi)$$

$$= \sum_{l=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} {}^{(2)}I_{n_1 l_1, n_2 l_2}^l(\alpha, \beta; R) \left[I_{l_1 m_1, l_2 m_2}^{l|m_1-m_2|}(\theta, \phi) + I_{l_1 m_1, l_2 m_2}^{l|m_1+m_2|}(\theta, \phi) \right]$$

şeklinde yazılır. Hesaplanan açısız ve radyal integral değerleri yukarıdaki seride yerine yazılarak örtme integralleri hesaplanmış ve bulunan değerler, literatür ile karşılaştırmalı olarak Tablo 5.4.'te verilmiştir. Sayısal değerlerin karşılaştırıldığı literatür, değerlerin üzerinde a , b , c ve d sembolleriyle gösterilmiş ve bu literatürler tablo altında açıklama olarak yazılmıştır. Bu çalışmada örtme integralleri virgülden sonra 25 basamak olarak hesaplanmıştır. Literatürde verilen değerler; $a=11$, $b=c=d=14$ basamak sayısı kadardır. Hesapladığımız sonuçlar a ile 10, b ile 7, c ile 8 ve d ile 6 basamak olacak şekilde uyum içerisindedir.

Tablo 5.3. İndirgeme formülü kullanılarak hesaplanan radyal integral değerleri.

l	n_1	l_1	n_2	l_2	α	β	R	$I_{n_1 l_1, n_2 l_2}^l(\alpha, \beta; \mathbf{R})$
0	1	0	1	0	1.2	4.5	0.2	-7.40534 68654 83129 37882 x 10 ⁻¹
1	1	0	2	1	5	2	1.4	-2.38327 28861 42868 70289 x 10 ⁻¹
2	2	1	2	1	1.5	2.3	2.5	-2.23707 73430 08253 03064 x 10 ⁻¹
3	3	2	3	1	1.4	3.2	2.0	-2.60483 23186 64603 85674 x 10 ⁻¹
4	5	4	3	2	0.5	0.8	1.2	-5.03262 69440 05113 65875 x 10 ⁻⁴
5	7	3	5	2	2	1.5	3.0	-1.46820 19305 52077 49980 x 10 ⁻¹
6	8	7	6	5	0.4	0.3	0.6	-1.80325 03992 51780 07801 x 10 ⁻⁹

Tablo 5.4. Radyal integraller kullanılarak hesaplanan aynı/farklı perdeleme sabitli örtme integral değerleri ve literatürle karşılaştırılması.

n_1/n_2	l_1/l_2	m_1/m_2	α/β	R	θ	ϕ	$S_{n_1 l_1 m_1}^{n_2 l_2 m_2}(\alpha, \beta; \mathbf{R})$
1/1	0/0	0/0	1.3/6.2	0.2	0	0	4.12584 97424 89160 89443 97062 x 10 ⁻¹ 4.12584 97424 9 x 10 ⁻¹ ^a
1/2	0/0	0/0	1.3/2.3	8.7	0	0	2.18047 10225 15336 65648 17225 x 10 ⁻⁴ 2.18047 10225 2 x 10 ⁻³ ^a
2/2	1/1	0/0	7.5/2.5	5.0	60	120	-2.01912 76316 97823 51044 06860 x 10 ⁻⁵ -2.01912 76316 9782 x 10 ⁻⁵ ^b
3/2	2/1	1/-1	8.5/1.5	3.0	30	60	-1.97894 65585 46329 20845 04219 x 10 ⁻³ -1.97894 65586 2444 x 10 ⁻³ ^b
5/5	4/4	2/0	8.5/1.5	30	45	210	-2.27511 17668 32830 43597 25853 x 10 ⁻¹⁷ -2.27511 17589 6203 x 10 ⁻¹⁷ ^b
7/5	4/3	1/1	6.8/1.2	50	45	210	-2.00183 86891 03951 89767 89452 x 10 ⁻²³ -2.00183 86747 5571 x 10 ⁻²³ ^b
12/12	7/4	5/3	0.5/1.5	15	45	300	2.21868 60276 30951 98845 46962 x 10 ⁻² -2.21868 60230 4708 x 10 ⁻² ^c
20/10	8/8	2/1	2.5/2.5	10	60	45	7.93865 47806 61313 11456 69845 x 10 ⁻⁴ 7.93865 46213 2564 x 10 ⁻⁴ ^d
35/15	5/4	4/2	5/5	5	60	60	2.12097 85178 48603 74904 68638 x 10 ⁻² 2.12097 85192 5636 x 10 ⁻² ^c

^a(Magnasco et al., 1999); ^b(Guseinov and Mamedov, 1999); ^c(Öztekin et al., 2001);^d(Özdoğan, 2004).

KAYNAKLAR

- Alliluev, S. P., Eletsy, V. L. and Popov V. S. (1979). The high orders of perturbation theory for the Stark effect in hydrogen. *Physics Letters A*, 73 (2) 103-106.
- Arfken, G. B. and Weber, H. J. (2001). *Mathematical methods for physicists*. Academic Press, London.
- Atkins, P. W. (1970). *Molecular quantum mechanics*. New York: Oxford University Press.
- Barnett, M. P. (2000). Symbolic calculation of auxiliary functions for molecular integrals over Slater orbitals. *International Journal of Quantum Chemistry*, 76 (3), 464-472.
- Baym, G. (1973). *Lectures on quantum mechanics*. Canada: The Benjamin/Cummings Publishing Company.
- Bethe, H. A. and Salpeter, E. E. (1957). *Quantum mechanics of one- and two-electron atoms*.
- Bixby, W. (1997). *Galileo ve Newton'un evreni*. Nermin Arık (çev.), İstanbul: Pro-Mat Basım Yayın A.Ş.
- Boas, M. L. (1983). *Mathematical methods in the physical sciences*. Canada: John Wiley-Sons Inc.
- Bouferguene, A. and Fares, M. (1994). Some convergence aspects of the one-center expansion methods. *International Journal of Quantum Chemistry*, 51 (6), 345-356.
- Bransden, B. H. and Joachain, C. J. (1983). *Physics of atoms and molecules*, England: Longman Scientific & Technical.
- Bransden, B. H. and Joachain, C. J. (2000). *Quantum mechanics*, England: Pearson Education Limited.
- Condon, E. U. and Shortley G. H. (1951). *The theory of atomic spectra*. England: Cambridge University Press.
- Damburg, R. J., and Kolosov, V. V. (1976). A hydrogen atom in a uniform electric field. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 9 (18), 3149-3157.
- Damburg, R. J. and Kolosov, V. V. (1977). Highly excited atomic states in a static electric field. *Physics Letters A*, 61A (4), 233-234.
- Dolgov, A. D. and Turbiner, A.V. (1980). A new approach to the Stark effect in hydrogen. *Physics Letters A*, 77 (1), 15-18.
- Fernandez, F. M. and Garcia, J. (2015). Comment on "Stark effect in natural hydrogen by direct integration of the Hamiltonian in parabolic coordinates". *Physical Review A*, 91 (066501).
- Fernandez, L., Menchero, L. and Summers, H. P. (2013). Stark effect in neutral hydrogen by direct integration of the Hamiltonian in parabolic coordinates. *Physical Review A*, 88 (022509), 1-10.
- Fernandez, L., Menchero, L. and Summers, H. P. (2014). Stark effect in neutral hydrogen by direct integration of the Hamiltonian in parabolic coordinates. *Journal of Physics: Conference Series*, 488 (032001).
- Filter, E. and Steinborn, E. O. (1978). Extremely compact formulas for molecular two-center one-electron integrals and Coulomb integrals over Slater-type orbitals. *Physical Review A*, 18 (1), 1-11.
- Gallas, J. A. C., Walther H. and Werner E. (1982). WKB solution of the Stark effect in hydrogen. *Physical Review A*, 26 (3), 1775-1778.

- Geller M. (1963). Two-electron, one- and two-center integrals. *Journal of Chemical Physics*, 39 (3), 853-854.
- Gradshteyn, I. S. and Ryzhik, I. M. (eds.). (2007). *Table of Integrals, Series, and Products*. Burlington: Academic Press.
- Griffiths, D. J. (1995). *Introduction to quantum mechanics*. New Jersey: Prentice Hall.
- Grotendorst, J., Weniger, E. J. and Steinborn, E. O. (1986). Efficient evaluation of infinite-series representations for overlap, two-center nuclear attraction, and Coulomb integrals using nonlinear convergence accelerators. *Physical Review A*, 33 (6), 3706-3726.
- Guseinov, I. I. (1970). Analytical evaluation of two-centre Coulomb, hybrid and one-electron integrals for Slater-type orbitals. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 3 (11), 1399-1412.
- Guseinov, I. I. (1985). Expansion of Slater-type orbitals about a displaced center and the evaluation of multicenter electron-repulsion integrals. *Physical Review A*. 31 (5), 2851-2853.
- Guseinov, I. I. (1995). On the evaluation of multielectron molecular integrals over Slater-type orbitals using binomial coefficients. *Journal of Molecular Structure:Theochem*, 336 (1), 17-20.
- Guseinov, I. I. and Mamedov, B. A. (1999). Computation of molecular integrals over Slater type orbitals I. Calculations of overlap integrals using recurrence relations. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 465 (1), 1-6 (1999).
- Guseinov, I. I., İlik, A. and Allahverdiyev, S. I. (1996). On the evaluation of overlap integrals with the same screening parameters of Slater-type orbitals using binomial coefficients. *International Journal of Quantum Chemistry*, 60 (2), 637-640.
- Guseinov, I. I., Özmen A., Atav Ü. and Yüksel H. (1995). Computation of Clebsch-Gordan and Gaunt coefficients using Binomial coefficients, *Journal of Computational Physics*, 122 (2), 343-347.
- Homeier, H. H. and Steinborn, E. O. (1996). Some properties of the coupling coefficients of real spherical harmonics and their relation to Gaunt coefficients. *Journal of Molecular Structure*, 368, 31-37.
- İdeman, M. (2015). *Elektromanyetik alan teorisinin temelleri*. İstanbul: İTÜ Vakfı Yayınları.
- Johnson, C. S. and Pedersen, L. G. (1974). *Problems and solutions in quantum chemistry and physics*. New York: Dover Publications.
- Kato, T. (1957). On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics. *Communications on Pure and Applied Mathematics*, 10 (2), 151-177.
- KolosoV, V. V. (1987). A hydrogen atom in a strong electric field. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 20 (11), 2359-2367.
- Landau L. D. and Lifshitz E. M. (1958). *Quantum mechanics*. Oxford: Pergamon Press.
- Levine, I. N. (2000). *Quantum chemistry*. New Jersey: Prentice-Hall.
- Lowe, J. P. (1978). *Quantum chemistry*, London: Academic Press.
- Lowe, J. P. and Peterson, K. A. (2006). *Quantum chemistry*. Burlington: Elsevier Academic Press.
- Magnasco, V., Rapallo, A. and Casanova, N. (1999). New translation method for STOs and its application to calculation of overlap integrals. *International Journal of Quantum Chemistry*, 73(4), 333-340.

- Mekelleche, S. M. and Baba-Ahmed, A. (1997). Calculation of the one-electron two-center integrals over Slater-type orbitals by means of the ellipsoidal coordinates method. *International Journal of Quantum Chemistry*, 63 (4), 843-852.
- Özay S. and Öztekin E. (2013). Recurrence relations for radial parts of STOs and evaluation of overlap integrals via the Fourier transform methods, *Advances in Quantum Chemistry: Molecular Electronic Structure Theory*, 67(10), 245-265.
- Özdoğan, T. (2004). Evaluation of two-center overlap integrals over Slater-type orbitals using Fourier transform convolution theorem. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 69 (2), 279-291.
- Öztekin, E., Yavuz, M. and Atalay, Ş. (2001). Calculations of overlap integrals using recurrence-based algorithms. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 544 (1-3), 69-77.
- Pedersen, T. G., Mera, H. and Nikolic, B. K. (2016). Stark effect in low-dimensional hydrogen. *Physical Review A*, 93 (013409), 1-6.
- Pinchon, D. and Hoggan, P. E. (2007). New index functions for storing Gaunt coefficients. *International Journal of Quantum Chemistry*, 107 (12), 2186-2196.
- Powell, J. L. and Crasemann B. (1961). *Quantum mechanics*. United States of America: Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- Pople, J. A. and Beveridge, D. L. (1970). *Approximate molecular orbital theory*. New York: McGraw-Hill.
- Prosser F. P. and Blanchard, C. H. (1962). On the evaluation of two-center integrals. *Journal of Chemical Physics*, 36, 1112-1113.
- Rasch, J. and Yu, A. C. H. (2004). Efficient storage scheme for precalculated Wigner 3j, 6j and Gaunt coefficients. *Journal on Scientific Computing*, 25 (4), 1416-1428.
- Rice M. H. and Good R. H. (1962). Stark effect in hydrogen. *Journal of the Optical Society of America*, 52 (3), 239-246.
- Rico, J. F., Lopez, R. and Ramirez, G. (1989). Molecular integrals with Slater basis I. general approach. *Journal of Chemical Physics*, 91 (7), 4204-4212.
- Sakurai, J. J. and Napolitano, J. (1994). *Modern quantum mechanics*. United States of America: Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- Schiff, L. I. (1949). *Quantum mechanics*. New York: McGraw-Hill Book Company.
- Silk, J. (1999). *Evrenin kısa tarihi*. Murat Alev (çev.), Ankara: Tübitak.
- Silverstone, H. J. (1966). On the evaluation of two-center overlap and Coulomb integrals with non-integer-n Slater type orbitals. *Journal of Chemical Physics*, 45, 4337-4341.
- Slater, J. C. (1930). Atomic shielding constants. *Physical Review*, 36, 57-64.
- Slater, J. C. (1932). Analytic atomic wave functions. *Physical Review*, 42, 33-43.
- Stark, J. (1914). Beobachtungen über den effekt des elektrischen feldes auf spektrallinien. *Annalen der Physik*, 43 (7), (965-982).
- Taylor, J., Zafiratos, C. D. and Dubson, M. A. (2008). *Modern fizik*. Bekir Karaoğlu (çev.), Ankara: Okutman Yayıncılık.
- Weniger E, J. (2019). Common on “Fourier transform of hydrogen-type atomic orbitals”. *Canadian Journal of Physics*, 97 (12), 1349-1346.
- Weniger, E. J. and Steinborn, E. O. (1983). Numerical properties of the convolution theorems of B functions. *Physical Review A*, 28 (4), 2026-2041.

- Weniger, E. J., Grotendorst, J. and Steinborn, E. O. (1986). Unified analytical treatment of overlap, two-center nuclear attraction and Coulomb integrals of B functions via the Fourier-transform method. *Physical Review A*, 33 (6), 3688-3705.
- Wolfram, S. (1998). *A system for doing mathematics by computer*. United Kingdom: Addison Wesley.
- Xu, Y. L. (1996). Fast evaluation of Gaunt coefficients. *Mathematics of Computation*, 65 (216), 1601-1612.
- Yıldırım, C. (1995). *Bilimin öncüleri*. Ankara: Tübitak.
- Yükçü, S. A., Yükçü, N. and Öztekin, E. (2019). New representations for Gaunt coefficients. *Chemical Physics Letters*, 735 (UNSP 136769), 1-3.



EKLER

Ek 1. Atomik Orbitalerin Grafiklerini Çizmek için Oluşturulan Program

Ek 2. Küresel Harmoniklerin θ Açısına Göre Türevinin Grafiklerini Çizmek için Oluşturulan Program

Ek 3. Radyal İntegrallerin Hesaplanmasında Karşılaşılan İntegral Değerleri

Ek 4. Jacobi Yöntemi ile Özdeğer ve Özvektörlerin Bulunması için Oluşturulan Program

Ek 5. Momentum Uzayında Olasılık Dağılım Fonksiyonu



Ek 1. Atomik Orbitalerin Grafiklerini Çizmek için Oluşturulan Program

Burada verilen program; Şekil 2.3.'te verilen, istenilen kuantum durumları için, atomik orbitalerin üç boyutlu grafiklerini çizmek için oluşturulmuştur.

Program 1:

```
In[4]:= OrbitalModel[n_] := Module[{pairs, fun, fun1, fun2, fun3, a, b, l, m, y1, y2, y3},
  pairs = Flatten[Table[{i, j}, {i, 0, 5}, {j, 0, i}], 1];
  fun = {};
  Do[l = pairs[[i, 1]];
    m = pairs[[i, 2]];
    a = SphericalHarmonicY[l, -m, theta, phi];
    b = SphericalHarmonicY[l, m, theta, phi];
    y1 = b;
    y2 = ExpToTrig[(a - b) / 2];
    y3 = ExpToTrig[(a + b) / 2 / I];
    If[m == 0, AppendTo[fun, y1], AppendTo[fun, {y2, y3}]];
    fun1 = Flatten[fun, 1], {i, 1, Length[pairs]};
    fun2 = Table[{Abs[fun1[[i]]] Sin[
      theta] Cos[
        phi], Abs[fun1[[i]]] Sin[theta] Sin[phi], Abs[fun1[[i]]] Cos[
          theta]}, {i, 1, Length[fun1]}];
    fun3 = Table[{fun2[[i, 3]], fun2[[i, 2]], fun2[[i, 1]]}, {i, 1, Length[fun2]}];
    ParametricPlot3D[Evaluate[fun3[[n]]], {theta, 0, Pi}, {phi, 0, 2 Pi}, Axes -> False, PlotRange -> All,
      PlotStyle -> Yellow, ViewVertical -> {1, 0, 0}, SphericalRegion -> True,
      ImageSize -> {500, 350}, MaxRecursion -> ControlActive[2, Automatic]];
  OrbitalData[i_] := Module[{myData1, myData2},
    myData1 = {"1s"}, {"2pz"}, {"2px"}, {"2py"}, {"3dz2"}, {"3dxx"}, {"3dyz"}, {"3dxy"}, {"3dx2-y2"},
      {"4fz3"}, {"4fxx2"}, {"4fyz2"}, {"4fxy2"}, {"4fz(x2-y2)"}, {"4dy(3x2-y2)"}, {"4dx(x2-3y2)"};
    myData2 = Table[Transpose[{"Atomik orbitalin tipi: ", myData1[[j]]}], {j, 1, 16}];
    Return[TableForm[myData2[[i]]]];
  Manipulate[Pane[Text@Style[Column[{OrbitalData[i], OrbitalModel[i]}], ImageSize -> {425, 425}],
    {{i, 1, "model numarası"}, 1, 16, 1, Appearance -> "Labeled"}, SaveDefinitions -> True]
```

Ek 2. Küresel Harmoniklerin θ Açısına Göre Türevinin Grafiklerini Çizmek için Oluşturulan Program

Bu kısımda verilen program, 4.1.1 kısmında Şekil 4.1. ile sunulan, seçilen kuantum durumları için, $Y' = \frac{\partial Y_l^m(\theta, \phi)}{\partial \theta}$,nin θ ve ϕ 'ye göre grafiklerini çizmek için oluşturulmuştur.

Program 2:

```
GraphicsGrid@Table[SphericalPlot3D  
  [Evaluate@Abs@((SphericalHarmonicY[l+1, m,  $\theta$ ,  $\phi$ ] +  
    SphericalHarmonicY[l-1, m,  $\theta$ ,  $\phi$ ]) / Sin[ $\theta$ ]), { $\theta$ , 0, Pi}, { $\phi$ , 0, 2 Pi},  
  PlotLabel ->  $Y'_{l,m}$ , PlotRange -> 0.6, Mesh -> False, Boxed -> False, Axes -> None],  
  {l, 1, 4}, {m, 0, l-1}]
```

Ek 3. Radyal İntegrallerin Hesaplanmasında Karşılaşılan İntegral Değerleri

Bölüm 4.1. içerisinde (4.11) eşitliği ile verilen ve 4.1.2. kısmında radyal integraller olarak tanımlanan integrallerin hesaplanması burada yapılmıştır.

(4.27) ile verilen birinci radyal integral hesaplanırken karşılaşılan (4.34) integrali aşağıda verilmiştir.

$$I_1 = \int_0^\infty \frac{\{l_2(p^2 - \beta^2) + 4p^2\} p^{l_1+l_2+1}}{(p^2 + \beta^2)^{l_1+l_2+5}} C_{n_1-l_1-1}^{l_1+1} \left(\frac{p^2 - \beta^2}{p^2 + \beta^2} \right) C_{n_2-l_2-1}^{l_2+1} \left(\frac{p^2 - \beta^2}{p^2 + \beta^2} \right) dp \quad (\text{E.3.1})$$

Bu integrali hesaplamak için $x = \frac{p^2 - \beta^2}{p^2 + \beta^2}$ dönüşümü yapılırsa

$$I_1 = \int_{-1}^1 \{x(l_2 + 2) + 2\} (1-x)^2 (1-x^2)^{\frac{l_1+l_2}{2}} C_{n_1-l_1-1}^{l_1+1}(x) C_{n_2-l_2-1}^{l_2+1}(x) dx \quad (\text{E.3.2})$$

şeklinde olur. Burada iki Gegenbauer polinomunun çarpımı için (3.32) eşitliği kullanılırsa bu integral

$$I_1 = \sum_{s=0}^{E\left(\frac{n_1-l_1-1}{2}\right) + E\left(\frac{n_2-l_2-1}{2}\right)} (-1)^s 2^{n_1+n_2-l_1-l_2-2s-2} a_s(l_1+1, n_1-l_1-1; l_2+1, n_2-l_2-1) \int_{-1}^1 x^{n_1+n_2-l_1-l_2-2s-2} \{x(l_2 + 2) + 2\} (1-x)^2 (1-x^2)^{\frac{l_1+l_2}{2}} dx \quad (\text{E.3.3})$$

olarak elde edilir. Bu ifadede integral içeren kısım gamma fonksiyonları cinsinden;

$$\begin{aligned} & \int_{-1}^1 x^a \{x(c+2) + 2\} (1-x)^2 (1-x^2)^b dx \\ &= \frac{1}{8} \Gamma[1+b] \left\{ -4(-1+(-1)^a)(-2(1+b) + (3+a+b)c) \frac{\Gamma[1+\frac{a}{2}]}{\Gamma[3+\frac{a}{2}+b]} \right. \\ & \quad \left. -2(1+(-1)^a)(-1+a)(-2-2b+c+ac) \frac{\Gamma[\frac{1}{2}(-1+a)]}{\Gamma[\frac{5+a}{2}+b]} \right\} \end{aligned} \quad (\text{E.3.4})$$

şeklinde verilmektedir (Gradshteyn and Ryzhik 2007). Bu integraller Mathematica'da kolaylıkla hesaplanmaktadır (Wolfram, 1998).

(E.3.3) ve (E.3.4) integralleri karşılaştırılırsa (E.3.3) ile verilen integral

$$\begin{aligned}
I_1 &= \frac{2^{n_1+n_2-2l_1-2l_2-7}}{\beta^{l_1+l_2+6}} \Gamma\left(1+\frac{l_1+l_2}{2}\right) \\
&\sum_{s=0}^{E\left(\frac{n_1-l_1-1}{2}\right)+E\left(\frac{n_2-l_2-1}{2}\right)} \frac{(-1)^s}{4^s} a_s(l_1+1, n_1-l_1-1; l_2+1, n_2-l_2-1) \\
&\left\{-\left[-1+(-1)^{n_1+n_2-l_1-l_2}\right]\left\{(l_1+l_2+2)+l_2\left(1+n_1+n_2-2s-\frac{l_1+l_2}{2}\right)\right\}\right. \\
&\frac{\Gamma\left(\frac{n_1+n_2-l_1-l_2-2s}{2}\right)}{\Gamma\left(2+\frac{n_1+n_2-2s}{2}\right)}-\left[1+(-1)^{n_1+n_2-l_1-l_2}\right] \\
&\left.\left\{l_2(n_1+n_2-l_1-l_2-2s-2)-l_1-2\right\} \frac{\Gamma\left(\frac{n_1+n_2-l_1-l_2-2s-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n_1+n_2-2s+3}{2}\right)}\right\}
\end{aligned} \tag{E.3.5}$$

olarak elde edilir.

(4.38) eşitliği ile verilen birinci radyal integralin ikinci kısmında benzer şekilde, $x = \frac{p^2-\beta^2}{p^2+\beta^2}$ dönüşümü yapılır ve iki Gegenbauer polinomunun çarpımı için (3.32) eşitliği kullanılırsa, yeni ifadede karşılaşılan integral ve integralin gamma fonksiyonları cinsinden değeri;

$$\begin{aligned}
\int_{-1}^1 x^a (1-x)^2 (1-x^2)^b dx &= \frac{1}{2} \Gamma[1+b] \\
&\left\{(-1+(-1)^a) a \frac{\Gamma\left[\frac{a}{2}\right]}{\Gamma\left[2+\frac{a}{2}+b\right]} + (1+(-1)^a)(2+a+b) \frac{\Gamma\left[\frac{1+a}{2}\right]}{\Gamma\left[\frac{5+a}{2}+b\right]}\right\}
\end{aligned} \tag{E.3.6}$$

şeklinde bulunur.

(E.3.4) ve (E.3.6) eşitliklerini elde etmek için yapılan matematiksel işlemlerin aynı sıra ile benzer şekilde yapılmasıyla (4.43) ile verilen ikinci radyal integralin hesaplanmasında karşılaşılan integralin yine gamma fonksiyonları cinsinden eşiti;

$$\int_{-1}^1 x^a (1-x)^2 (1-x^2)^b dx = \frac{1}{2} \Gamma[1+b]$$

$$\left\{ \left(-1 + (-1)^a \right) a \frac{\Gamma\left[\frac{a}{2}\right]}{\Gamma\left[2 + \frac{a}{2} + b\right]} + (1 + (-1)^a)(2 + a + b) \frac{\Gamma\left[\frac{1+a}{2}\right]}{\Gamma\left[\frac{5+a}{2} + b\right]} \right\} \quad (\text{E.3.7})$$

olarak elde edilir (Gradshteyn and Ryzhik 2007; Wolfram,1998).

Ek 4. Jacobi Yöntemi ile Özdeğer ve Özvektörlerin Bulunması için Oluşturulan Program

```

In[33]:= sphra[sal_, sam_] :=  $\sqrt{\frac{(sal - sam + 1) * (sal + sam + 1)}{(2 * sal + 1) * (2 * sal + 3)}}$ ;

sphrb[sbl_, sbm_] :=  $\sqrt{\frac{(sbl - sbm) * (sbl + sbm)}{(2 * sbl - 1) * (2 * sbl + 1)}}$ ;

normc[nn_, nl_, nbeta_] :=  $(2^{(2 * nl + 5/2)}) * (nbeta^{(nl + 5/2)}) * nl! * \sqrt{\frac{nn * (nn - nl - 1)!}{(nn + nl)!}}$ ;

geg1[aalfa_, an_, am_] := Module[{geg1son},
  x = an - 2 * am;
  y = aalfa - 1;
  If[y < 0, gegson = 0,
    If[x < 0, gegson = 0, gegson =  $\frac{(aalfa + an - am - 1)!}{(aalfa - 1)! * am! * x!}$ ]];
  geg1son = gegson];

geg2[aalfa1_, an1_, aalfa2_, an2_, as_] := Module[{geg2son},
  up = IntegerPart[an1/2];
  gegtot = 0;
  For[i = 0, i ≤ up, i++,
    gterm1 = geg1[aalfa1, an1, i];
    i2 = as - i;
    gterm2 = geg1[aalfa2, an2, i2];
    gegtot = gegtot + gterm1 * gterm2];
  geg2son = gegtot];

int1[a_, b_] := Module[{int1son},
  int1kat = Gamma[b + 1];

  If[IntegerPart[a/2] == a/2,
    
$$\text{termint1} = \frac{(2 + a + b) * \Gamma\left[\frac{1+a}{2}\right]}{\Gamma\left[\frac{5+a}{2} + b\right]},$$

    
$$\text{termint1} = -\frac{a * \Gamma\left[\frac{a}{2}\right]}{\Gamma\left[2 + \frac{a}{2} + b\right]};$$

  int1son = int1kat * termint1];

int2[aa_, bb_, cc_] := Module[{int2son},
  int2kat = Gamma[1 + bb] / 2;
  If[IntegerPart[aa/2] == aa/2,
    
$$\text{termint2} = -\left(\left((-1 + aa) * (-2 - 2 * bb + cc + aa * cc) * \Gamma\left[\frac{1}{2} * (-1 + aa)\right]\right) / \Gamma\left[\frac{5 + aa}{2} + bb\right]\right),$$

    
$$\text{termint2} = \left(2 * (-2 * (1 + bb) + (3 + aa + bb) * cc) * \Gamma\left[1 + \frac{aa}{2}\right]\right) / \Gamma\left[3 + \frac{aa}{2} + bb\right];$$

  int2son = int2kat * termint2];

```

```

n = 2;
degen = n^2;
a = RandomReal[1, {degen, degen}];
n1 = n;
n2 = n;
z = 1.;
beta = z/n;
im = 0;
For[l1 = 0, l1 ≤ n - 1, l1++,
  For[m1 = 11, m1 ≥ -l1, m1 = m1 - 1,
    im = im + 1;
    jm = 0;
    For[l2 = 0, l2 ≤ n - 1, l2++,
      For[m2 = 12, m2 ≥ -l2, m2 = m2 - 1,
        jm = jm + 1;
        If[m1 != m2, zort = 0.,
          If[Or[l1 == l2 + 1, l1 == l2 - 1],
            nkat = normc[n1, l1, beta] * normc[n2, l2, beta];
            fazkat = Power[-1, l2];
            If[IntegerPart[(l1 + l2 + 1) / 4] == (l1 + l2 + 1) / 4,
              fazkat = fazkat, fazkat = -fazkat];
            nkat = nkat * fazkat;
            dkat = Power[2, n1 + n2 - l1 - l2 - 2];
            ekat = Power[2, n1 + n2 - 2 * l1 - 2 * l2 - 6] / Power[beta, l1 + l2 + 6];
            dtop = 0;
            etop = 0;
            up1 = IntegerPart[(n1 - l1 - 1) / 2] + IntegerPart[(n2 - l2 - 1) / 2];
            For[s = 0, s ≤ up1, s++,
              termg = Power[-1, s] * geg2[l1 + 1, n1 - l1 - 1, l2 + 1, n2 - l2 - 1, s] / (4^s);
              termeint1 = int1[n1 + n2 - l1 - l2 - 2 * s - 2, (l1 + l2) / 2];
              termdint2 = int2[n1 + n2 - l1 - l2 - 2 * s - 2, (l1 + l2) / 2, l2];
              dterm = termg * termdint2;
              eterm = termg * termeint1;
              dtop = dtop + dterm;
              etop = etop + eterm];
            dtop = dtop * dkat;
            etop = etop * ekat;

          up2 = IntegerPart[(n1 - l1 - 1) / 2] + IntegerPart[(n2 - l2 - 2) / 2];
          ckat = Power[2, n1 + n2 - l1 - l2 - 3];
          ctop = 0;
          For[s2 = 0, s2 ≤ up2, s2++,
            ctermg = Power[-1, s2] * geg2[l1 + 1, n1 - l1 - 1, l2 + 2, n2 - l2 - 2, s2] / (4^s2);
            termcint1 = int1[n1 + n2 - l1 - l2 - 2 * s2 - 3, (l1 + l2) / 2 + 1];
            cterm = ctermg * termcint1;
            ctop = ctop + cterm];
          ctop = ctop * ckat;
          a1 = -dtop / (Power[2, l1 + l2 + 4] * Power[beta, l1 + l2 + 6]);
          a2 = (l2 + 1) * ctop / (Power[2, l1 + l2 + 3] * Power[beta, l1 + l2 + 6]);
          i1 = a1 + a2;
          If[l1 = l2 + 1,
            i1 = i1 * sphra[l2, m2],
            i1 = i1 * sphrb[l2, m2]];
          If[l1 = l2 + 1,
            i2 = l2 * etop * sphra[l2, m2],
            i2 = -(l2 + 1) * etop * sphrb[l2, m2]];
          zort = nkat * (i1 - i2) / Pi, zort = 0.]];

```

```

n = degen;
r = RandomReal[1, {n, n}];
rt = RandomReal[1, {n, n}];
c = RandomReal[1, {n, n}];
cmod = RandomReal[1, {n, n}];
cc = RandomReal[1, {n, n}];
Print[" verilen matrisi"];
Print[MatrixForm[a]];
iter = 1;
ustelsay = n * (n - 1) / 2;
itsay = 100;
eps = 0.000001;
While[iter ≤ itsay,
  amax = Abs[a[[1, 2]]];
  p = 1;
  q = 2;
  For[i = 1, i ≤ n, i++,
    For[j = i + 1, j ≤ n, j++,
      If[Abs[a[[i, j]]] > amax,
        amax = Abs[a[[i, j]]];
        p = i;
        q = j]]];
  If[a[[p, p]] == a[[q, q]],
    teta = Pi / 4;
    If[a[[p, q]] < 0, teta = -teta],
    teta = ArcTan[2 * a[[p, q]] / (a[[p, p]] - a[[q, q]])] / 2];
  For[i = 1, i ≤ n, i++,
    For[j = 1, j ≤ n, j++,
      r[[i, j]] = 0;
      If[i = j,
        If[Or[i = p, i = q], r[[i, j]] = Cos[teta], r[[i, j]] = 1]];
      If[And[i = p, j = q], r[[i, j]] = -Sin[teta]];
      If[And[i = q, j = p], r[[i, j]] = Sin[teta]]];

  If[iter == 1, cmod = r,
    For[i = 1, i ≤ n, i++,
      For[j = 1, j ≤ n, j++,
        top = 0;
        For[k = 1, k ≤ n, k++,
          top = top + cmod[[i, k]] * r[[k, j]]];
        cc[[i, j]] = top];
    cmod = cc];
  For[i = 1, i ≤ n, i++,
    For[j = 1, j ≤ n, j++,
      rt[[i, j]] = r[[j, i]]];
  iter = iter + 1;
]

```

```

For[i = 1, i ≤ n, i++,
  For[j = 1, j ≤ n, j++,
    top = 0;
    For[k = 1, k ≤ n, k++,
      top = top + a[[i, k]] * r[[k, j]]];
    c[[i, j]] = top]];
For[i = 1, i ≤ n, i++,
  For[j = 1, j ≤ n, j++,
    top = 0;
    For[k = 1, k ≤ n, k++,
      top = top + rt[[i, k]] * c[[k, j]]];
    a[[i, j]] = top]];
kossay = 0;
For[i = 1, i ≤ n - 1, i++,
  For[j = i + 1, j ≤ n, j++,
    If[Abs[a[[i, j]]] ≤ eps, kossay = kossay + 1]];
If[ustelsay == kossay, iter = itsay + 1];
iter = iter + 1];
For[i = 1, i ≤ n, i++,
  lamdai = a[[i, i]];
  Print[i, ". özdeğer = ", lamdai]];
Print[" modal matrisi"];
Print[MatrixForm[cmod]];

```

Ek 5. Momentum Uzayında Olasılık Dağılım Fonksiyonu

Bölüm 4.1’de hidrojen ve hidrojene benzer atomlar için momentum uzayında dalga fonksiyonu (4.5) eşitliği ile verilmiş ve bu fonksiyon, (4.6) tanımı kullanılarak bir katsayı, radyal ve açısal kısımların çarpımı şeklinde ifade edilmiş, bu ifadelerin açık halleri (4.7-9) eşitlikleri ile sunulmuştur. Bu tanımlar kullanılarak olasılık yoğunluğu fonksiyonu

$$|\Phi_{nlm}(p)|^2 d\mathbf{p} = (-1)^l N_{nl}(\beta)^2 |\varphi_{nl}(p)|^2 |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 p^2 \sin\theta d\theta d\phi dp \quad (\text{E.5.1})$$

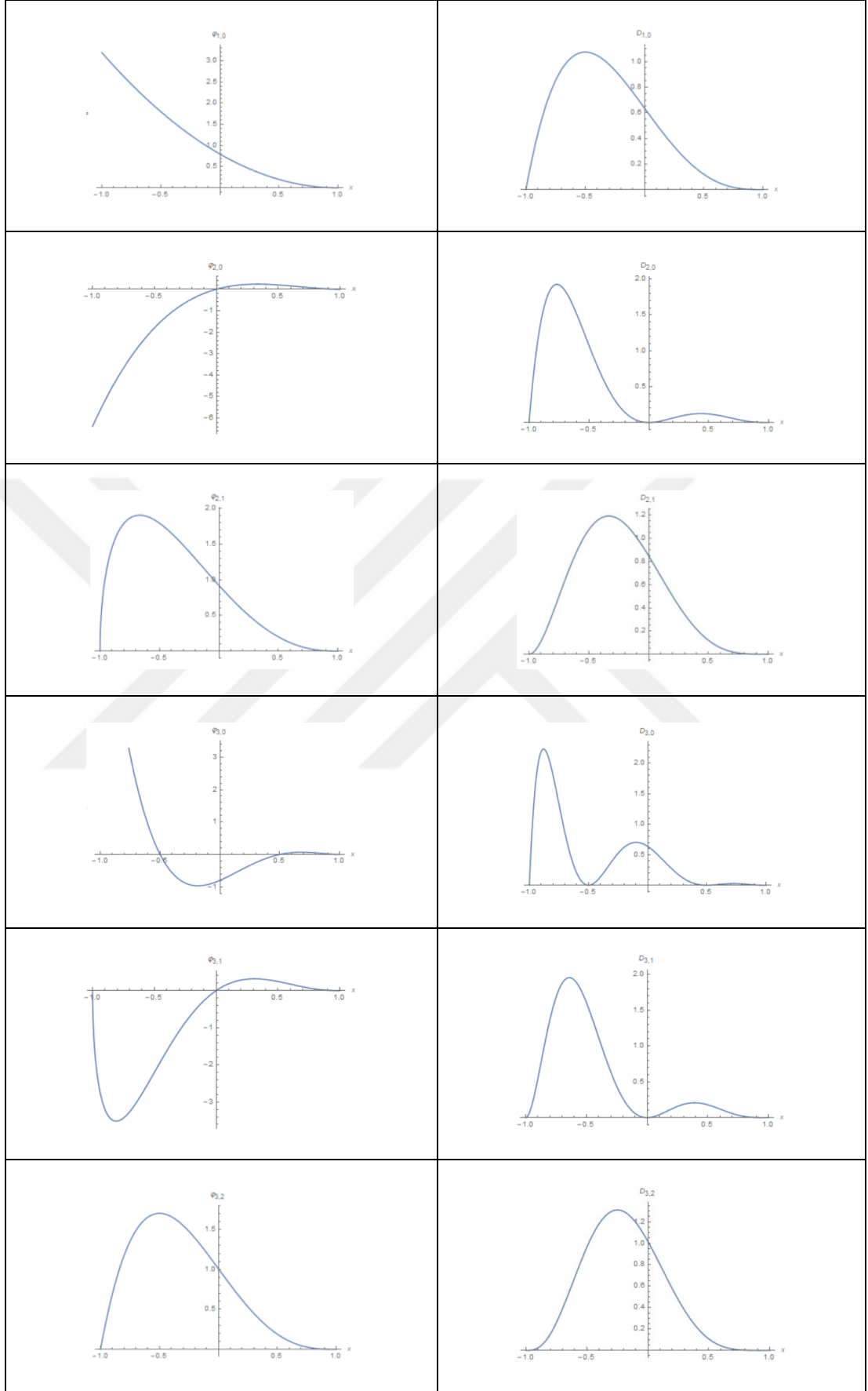
olarak yazılır. (E.5.1) ile verilen momentum olasılık yoğunluğu ifadesi, (n, l, m) kuantum sayılarıyla temsil edilen sistem kararlı durumdayken, küresel koordinatlarda $d\mathbf{p}$ hacim elemanında elektronun bulunma olasılığını verir. Tüm uzay üzerinden integral alındığında parçacığın herhangi bir yerde bulunma olasılığı 1 olmalıdır ve bu koşulları saylayan fonksiyonlara *karesi integrallenebilir fonksiyonlar* denir. Küresel harmonikler birim küre üzerinden normalize edildiği için normalizasyon koşulu

$$|N_{nl}(\beta)|^2 \int_0^\infty p^2 \varphi_{nl}^2 dp = 1 \quad (\text{E.5.2})$$

şeklinde olur. Böylece momentum olasılık yoğunluğu, koordinat uzayında konum olasılık yoğunluğunun sağladığı özellik gibi, açısal kısımlardan bağımsızdır. Bu durumda (4.7) ve (4.9) tanımları kullanılarak momentum olasılık yoğunluğunun

$$\begin{aligned} D_{nl}(p) &= p^2 |N_{nl}(\beta)|^2 |\varphi_{nl}(p)|^2 \\ &= \frac{2^{2l+1} l!^2 n(n-l-1)!}{\pi \beta (n+l)!} f_{2(l+1)}(x) (C_{n-l-1}^{l+1}(x))^2 \end{aligned} \quad (\text{E.5.3})$$

şeklinde olduğu görülür ve bu ifade açılardan bağımsız olduğu için *momentum dağılım fonksiyonu* olarak adlandırılır. (E.5.3) eşitliği, elektronun çekirdekten p ile $p + dp$ momentumları aralığındaki bulunma olasılığını verir. Hidrojen ve hidrojene benzer atomlar için momentum uzayında dalga fonksiyonları ve bu durumlara karşılık gelen momentum dağılım fonksiyonları baş kuantum sayısının ilk üç değeri için Şekil E.5.1.’de verilmiştir.



Şekil E.5.1. Hidrojen ve hidrojene benzer atomlar için momentum uzayından radyal dalga fonksiyonları ve momentum olasılık yoğunlukları.

(E.5.3) eşitliği kullanılarak p 'ye göre birinci türev alınır ve denklem sıfıra eşitlenirse

$$\frac{d}{dp} D_{nl}(p) = (1-x)(1-x^2)^{\frac{1}{2}} \frac{d}{dx} D_{nl}(x) = 0 \quad (\text{E.5.4})$$

elde edilir. Bu denklemin çözümünden elde edilen x veya p değerleri momentum olasılık yoğunluğu fonksiyonunu maksimum/minimum yapan değerlerdir. (E.5.4) eşitliğinde (E.5.3) kullanılırsa çözülmesi gereken denklem

$$f_{2(l+1)}(x) \left\{ \frac{1+x+x(l+1)}{1-x^2} C_{n-l-1}^{l+1}(x) + 2(l+1) C_{n-l-2}^{l+2}(x) \right\} = 0 \quad (\text{E.5.5})$$

şeklindedir. Bu eşitliğin sağlanabilmesi için $x = \pm 1$ durumlarının dışında aşağıda verilen iki denklemden birinin sağlanması gerekmektedir. İlk denklem Gegenbauer polinomlarının köklerine eşittir. β_i Gegenbauer polinomlarının i . kökünü göstermek üzere

$$C_{n-l-1}^{l+1}(x_i = \beta_i) = 0 \quad (\text{E.5.6})$$

şeklinde olur ve burada $i = 1, 2, \dots, n-l-1$ olarak tanımlanır. $C_n^\alpha(x)$ Gegenbauer polinomları n dereceli bir polinomdur ve böylece hidrojen tip dalga fonksiyonlarının Fourier dönüşümünün radyal kısmı $n-l-1$ tane radyal düğüme ve $n-l$ tane ise maksimuma sahiptir.

(E.5.5) eşitliğinden görüldüğü üzere, yoğunluk fonksiyonunu maksimum/minimum yapan p değerlerinin sağladığı denklem

$$\frac{1+x(l+2)}{1-x^2} C_{n-l-1}^{l+1}(x) = 2(l+1) C_{n-l-2}^{l+2}(x) \quad (\text{E.5.7})$$

şeklindedir. Bu eşitliğin sağ ve sol tarafının ayrı ayrı grafikleri çizilerek, bu eğrilerin kesişim noktalarından, momentum olasılık dağılım fonksiyonunu maksimum/minimum yapan x değerleri bulunur. İlk dört baş kuantum sayısı ve bu kuantum durumlarına karşılık gelen yörüngesel açısal momentum sayısının aldığı değerlere göre (E.5.7) eşitliğini sağlayan ve dönüm noktaları olarak adlandırılan x değerleri Tablo E.5.1.'de verilmiştir. Burada $p = \beta \sqrt{\frac{1+x}{1-x}}$ eşitliği kullanılarak bu değerlere karşılık gelen momentum değerleri bulunabilir.

Tablo E.5.1. Momentum yoğunluk fonksiyonunun dönüm noktaları.

n	l	x_{nl}
1	0	$\{-0.5\}$
2	0	$\{-0.767592\}, \{0\}, \{0.434259\}$
	1	$\{-0.333333\}$
3	0	$\{-0.879704\}, \{-0.5\}, \{-0.0976748\}, \{0.5\}, \{0.727379\}$
	1	$\{-0.640388\}, \{0\}, \{0.390388\}$
	2	$\{-0.25\}$
4	0	$\{-0.928417\}, \{-0.707107\}, \{-0.41901\}, \{0\}, \{0.30522\}, \{0.707107\}, \{0.842207\}$
	1	$\{-0.783716\}, \{-0.408248\}, \{-0.0655123\}, \{0.408248\}, \{0.649228\}$
	2	$\{-0.558258\}, \{0\}, \{0.358258\}$
	3	$\{-0.2\}$

Momentum olasılık dağılım fonksiyonunun dönüm noktalarını bulmanın diğer bir yolu da (E.5.3) eşitliğinin Mathematica’da grafiği çizdirilerek grafik üzerinde Get Coordinates komutu yardımı ile dönüm noktalarının üstüne gelerek bu noktaların koordinatları okunabilir. Ayrıca (E.5.3) eşitliğinin Mathematica’da D komutu ile türevi alınıp Solve komutu ile denklem çözülürse yine maksimum/minimum noktaları bulunabilir.

ÖZ GEÇMİŞ

Selda ÖZAY, Samsun Karşıyaka Lisesi’ni bitirdikten sonra Ondokuz Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi, Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Öğretmenliği Bölümü, Fizik Öğretmenliği Programından 22.06.2009 tarihinde mezun oldu. 2009 yılında OMÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans programına girdi ve 2011 yılında bitirdi. Aynı yıl OMÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalı Doktora programına başladı. 2014 yılında Batman/Gercüş Dicle Anadolu Lisesine fizik öğretmeni olarak atandı. 2017 yılında Amasya/Gümüşhacıköy Şehit Sercan Koç Çok Programlı Anadolu Lisesine tayin oldu. Halen bu kurumda görev yapmaktadır.

İletişim Bilgileri

ORCID ID : 0000-0001-5205-4519

Yayınlar

1. S. Özay, E. Öztekin, “Recurrence Relations for Radial Parts of STOs and Evaluation of Overlap Integrals via the Fourier Transform Methods”, Advances in Quantum Chemistry: Molecular Electronic Structure Theory, 67, 10, 245-265, (2013).

Uluslararası Hakemli Konferanslarda Sözlü/Poster Olarak Sunulan Bildiriler:

1. S. Özay and E. Öztekin, “Recurrence Relations for Radial Parts of STOs and Evaluation of Overlap Integrals via the Fourier Transform Methods”, Molecular Electronic Structure at Troy (MEST-2012), 9-13 September, Onsekiz Mart University, Çanakkale, (2012)./Poster Presentatitation
2. S. Özay and E. Öztekin, “Stark Effect in Momentum Space”, Turkish Physical Society 37th International Physics Congress-(TPS-37), (1-5) September, Herodot Culture Center, Bodrum/Muğla, (2021)./Poster Presentatitation
3. S. Özay, S. Akdemir and E. Öztekin, “Calculation of Basic Molecular Integrals in Momentum Space Using Symmetry and Recurrence Relations”, Turkish Physical Society 38th International Physics Congress-(TPS-38), 31 August-4 September, Herodot Culture Center, Bodrum/Muğla, (2022)./Oral Presentatitation