



**GUSEİNOV' UN BİR BÖLGELİ TOPLAMA  
TEOREMİNİ VE LÖWDİN- $\alpha$  RADYAL  
FONKSİYONUNU KULLANARAK BİR  
ELEKTRONLU ÇOK MERKEZLİ  
MOLEKÜLER İNTEGRALLERİN  
SLATER ATOM ORBİTALİ BAZINDA  
BAŞ KUANTUM SAYISININ  
TAM VE KESİR SAYILI OLDUĞU  
DURUMLARDA İNCELENMESİ**

**EBRU ÇOPUROĞLU**

**Doktora Tezi**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU**

**2015**

**Her Hakkı Saklıdır**

T.C.  
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

GUSEİNOV'UN BİR BÖLGELİ TOPLAMA TEOREMİNİ VE  
LÖWDİN- $\alpha$  RADYAL FONKSİYONUNU KULLANARAK BİR  
ELEKTRONLU ÇOK MERKEZLİ MOLEKÜLER İNTEGRALLERİN  
SLATER ATOM ORBİTALİ BAZINDA BAŞ KUANTUM SAYISININ  
TAM VE KESİR SAYILI OLDUĞU DURUMLARDA İNCELENMESİ

EBRU ÇOPUROĞLU

TOKAT

2015

Her Hakkı Saklıdır

Bu tez TÜBİTAK Bilim insanı Destekleme Daire Başkanlığı (BİDEB) kapsamında bulunan Yurtiçi Doktora Burs Programı 2211 tarafından desteklenmiştir

Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU danışmanlığında, Ebru ÇOPUROĞLU tarafından hazırlanan bu çalışma 28/04/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Muzaffer CAN

İmza:

Üye : Prof. Dr. İskender ASKEROĞLU

İmza:

Üye : Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU

İmza:

Üye : Doç. Dr. İbrahim YİĞİTOĞLU

İmza:

Üye : Doç. Dr. Erhan ESER

İmza:

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof.Dr.Mehmet Ali SAKİN

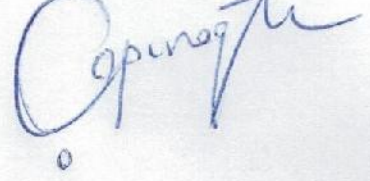
Enstitü Müdürü

20.05.2015

## TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğunu, tezin içerdığı yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

EBRU ÇOPUROĞLU



## ÖZET

Doktora Tezi

GUSEİNOV' UN BİR BÖLGELİ TOPLAMA TEOREMİNİ VE LÖWDİN- $\alpha$  RADYAL FONKSİYONUNU KULLANARAK BİR ELEKTRONLU ÇOK MERKEZLİ MOLEKÜLER İNTEGRALLERİN SLATER ATOM ORBİTALİ BAZINDA BAŞ KUANTUM SAYISININ TAM VE KESİR SAYILI DURUMLARI İÇİN İNCELENMESİ

Ebru ÇOPUROĞLU

Gaziosmanpaşa Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU

Elektronik yapı hesaplamalarının önemi ve çok cisim problemlerinden kaynaklanan karmaşıklığı nedeniyle, elektronik davranışı modellemek için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler uygun teorik ve nümerik teknikleri içermektedir. Yöntemlerin sayısı oldukça fazladır fakat hiçbirisi tüm uygulamalar için mükemmel değildir. Çünkü elektronik yapı hesabı için kullanılan her yöntemin faydasının yanında kısıtlamaları da mevcuttur. Bu tezde dikkate alınan bir diğer yaklaşım ise birleşik Hartree-Fock-Roothaan denklemlerinde ortaya çıkan bir elektronlu çok merkezli moleküler integrallerin analitik ifadesini Guseinov bir bölgesi toplama teoremini ve Löwdin-  $\alpha$  radyal fonksiyonunu kullanarak, Slater tipi atomik orbitalleri bazında baş kuantum sayısının tam ve kesir sayılı durumları için türetmektir. Özellikle bu formül, açık-kapalı kabuklu atom ve moleküllerin elektronik yapı özelliklerini belirlemede kullanışlı olabilir. Bu yaklaşım bazında Mathematica 7.0 programlama dili kullanılarak bir program oluşturulmuştur. Uygulamaya örnek olarak  $CH_2$  ve  $H_2O$  moleküllerinin  $\alpha$  öz-sürtünme kuantum sayısının farklı değerleri ( $\alpha = -1$ ,  $\alpha = 1$ ) için hesaplamalar yapılmıştır.

2015, 86 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** Elektronik yapı hesabı, Guseinov bir bölgesi toplama teoremi, Löwdin-  $\alpha$  radyal fonksiyonu, Birleşik Hartree-Fock-Roothaan denklemleri

## ABSTRACT

Ph. D. Thesis

USE OF GUSEINOV'S ONE RANGE ADDITION THEOREM AND LÖWDIN- $\alpha$  RADIAL FUNCTION IN EVALUATION OF ONE ELECTRON MULTICENTER MOLECULAR INTEGRALS OVER SLATER TYPE ORBITALS WITH INTEGER AND NONINTEGER PRINCIPAL QUANTUM NUMBERS

Ebru ÇOPUROĞLU

Gaziosmanpaşa University  
Natural and Applied Science Department of Physics Science

Supervisor: Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU

Because of the importance of electronic structure calculations and its complications arising from many-body effects, a wide range of methods have been developed for modeling electronic behavior. These methods include the available theoretical and numerical techniques. The number of methods is quite large and no one method is perfect for all applications. Because, all methods using in electronic structure calculations have restrictions as well as their usefulness. Another approximation which is taken into account in this thesis is deriving analytical expression of one electron multicenter molecular integrals over Slater type orbitals with integer and noninteger principal quantum numbers arising in Combined Hartree Fock Roothaan (CHFR) equations by using Guseinov's one range addition theorem and Löwdin- $\alpha$  radial function. This formula can be useful especially for the study of determining electronic structure properties of open-closed shell atoms and molecules. On the basis of this approximation, a program has been constructed by using Mathematica 7.0 programming language. As an example of application, the calculations have been performed for  $CH_2$  and  $H_2O$  molecules for different values of  $\alpha$  self-frictional quantum number ( $\alpha = -1, \alpha = 1$ ).

**2015, 86 pages**

**Keywords:** Electronic structure calculation, Guseinov's one range addition theorem, Löwdin- $\alpha$  radial function, Combined Hartree Fock Roothaan equations.

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım süresince bana her türlü kolaylığı sağlayan, karşılaştığım zorluklarda bana yol gösteren ve bu çalışmanın oluşmasında bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU' na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez sonuçlarımın uluslararası literatüre kazandırılmasında bize desteğini eksik etmeyen değerli hocamız Prof. Dr. İsrail GUSEİNOV' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman bilgilerinden yararlandığım değerli hocalarım Prof. Dr. İskender ASKEROĞLU, Doç. Dr. Erhan ESER ve Doç. Dr. İbrahim YİĞİTOĞLU' na teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmamın her aşamasında bana yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Öğr. Gör. Aycen AYBEK ve Elif SOMUNCU' a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyip hep yanımda olan canım aileme, sabrından ve desteğinden dolayı sevgili eşim Aydın ÇOPUROĞLU' na ve oğullarım Koray ve Kuzey' e sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans ve doktora çalışmalarım sırasında beni maddi olarak destekleyen TÜBİTAK' a teşekkür ederim.

Ebru ÇOPUROĞLU  
28/04/2015

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                                  | <b><u>Sayfa</u></b> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| ÖZET.....                                                                                        | i                   |
| ABSTRACT.....                                                                                    | ii                  |
| ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....                                                                           | iii                 |
| İÇİNDEKİLER.....                                                                                 | iv                  |
| SİMGE VE KISALTMALAR.....                                                                        | vi                  |
| ÇİZELGELER DİZİNİ.....                                                                           | viii                |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                                                             | ix                  |
| 1.GİRİŞ.....                                                                                     | 1                   |
| 1.1.Elektronik Yapı Hesabına ve Kuantum Mekaniğine Giriş.....                                    | 1                   |
| 1.2.Yaygın Olarak Kullanılan Kuantum Mekaniksel Yaklaşık Yöntemler....                           | 2                   |
| 1.2.1.Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....                                                            | 2                   |
| 1.2.2.Moleküler Orbital Teori.....                                                               | 4                   |
| 2.KURAMSAL TEMELLER.....                                                                         | 8                   |
| 2.1.Moleküler Mekanik Yöntemi.....                                                               | 8                   |
| 2.2.Moleküler Dinamik Yöntemi.....                                                               | 11                  |
| 2.3.Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....                                                            | 15                  |
| 2.4.Hartree-Fock-Roothaan (HFR) Yöntemi.....                                                     | 20                  |
| 2.5.Baz Fonksiyonları.....                                                                       | 31                  |
| 2.5.1.Slater Tipi Orbitaller (STO).....                                                          | 33                  |
| 2.5.2.GaussTipi Orbitaller (GTO).....                                                            | 35                  |
| 3.MATERYAL VE YÖNTEM.....                                                                        | 38                  |
| 3.1.Birleşik HFR Denklemi.....                                                                   | 38                  |
| 3.2.Guseinov $\Psi^\alpha$ - Eksponansiyel Tipi Orbitalleri ( $\Psi^\alpha$ -ETO) ve Bir Bölgesi |                     |
| Toplama Teoremleri.....                                                                          | 44                  |
| 3.3.Guseinov Çok Merkezli Yük Yoğunluğu Formülü.....                                             | 48                  |
| 4.BULGULAR.....                                                                                  | 53                  |
| 4.1.Löwdin- $\alpha$ Radyal Fonksiyonu İçin Binomial Katsayıları Yardımıyla                      |                     |
| Daha Hızlı ve Hassas Hesaplama Yöntemi ve Basit Nükleer Etkileşim                                |                     |
| İntegraline Uygulanması.....                                                                     | 53                  |

|                                                                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.2.Guseinov Bir Merkezli Açılım Formülü ve Löwdin- $\alpha$ Radyal Fonksiyonu<br>Kullanarak İki Merkezli Örtme İntegralinin Kesir Kuantum Sayılı Durumu<br>İçin Hesaplanması..... | 59 |
| 4.3.Birleşik HFR Denkleminin $CH_2$ ve $H_2O$ Molekülleri İçin Çözümü.....                                                                                                         | 67 |
| 5.TARTIŞMA ve SONUÇ.....                                                                                                                                                           | 77 |
| KAYNAKLAR.....                                                                                                                                                                     | 80 |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                                                                                                                                                      | 86 |

## SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

### Açıklamalar

$\psi(\vec{r}, t)$

Dalga fonksiyonu

$\hat{H}$

Hamilton operatörü

$\varphi_i$

Moleküler orbital

$\alpha$

Öz-sönümlleme kuantum sayısı

$k_B$

Boltzman sabiti

$\rho(r)$

Yoğunluk fonksiyonu

$E$

Enerji

$h_{pq}$

Bir elektronlu terim

$g_{pq}$

İki elektronlu terim

$C_{qi}$

Lineer toplam katsayıları

$Y_{lm}$

Küresel harmonikler

$L_q^p(x)$

Laguerre polinomları

$F_{\mu\nu}$

Fock matrisi

$S_{pq}$

Örtme integrali

$\zeta$

Slater perdeleme sabiti

$A_{kl}^{ij}$

İzdüşüm katsayısı

$B_{kl}^{ij}$

Yansıma katsayısı

$\hat{a}_{rs}^{ij}$

İzdüşüm operatörü

$\hat{b}_{rs}^{ij}$

Yansıma operatörü

$V^{\alpha N}$

Guseinov taşıma formülü

$\rho_{pp'}$

Guseinov iki merkezli yük yoğunluğu formülü

$W_{pp'q}^{\alpha N}$

Yük yoğunluğu açılım katsayısı

$C^{\nu|\sigma|}$

Gaunt Katsayısı

$F_m(n)$

Binomial Katsayısı

|                                          |                                                |
|------------------------------------------|------------------------------------------------|
| $J_{nlm}(\zeta, \vec{R})$                | Basit iki merkezli nükleer etkileşim integrali |
| $T_{lm,l'm'}^{\lambda}(\theta, \varphi)$ | Guseinov dönme açısal katsayısı                |
| $C_{mm'M}^{ll'L}$                        | Clebsch-Gordan katsayısı                       |

## Kısaltmalar

## Açıklamalar

|                      |                                             |
|----------------------|---------------------------------------------|
| PES                  | Potansiyel enerji yüzeyi                    |
| MO                   | Moleküler orbital                           |
| MOT                  | Moleküler orbital teori                     |
| LCAO                 | Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu     |
| DFT                  | Yoğunluk fonksiyon teorisi                  |
| KS                   | Kohn-Sham                                   |
| LDA                  | Yerel yoğunluk yaklaşımı                    |
| GGA                  | Genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı         |
| HF                   | Hartree-Fock                                |
| HFR                  | Hartree-Fock-Roothaan                       |
| STO                  | Slater tipi orbital                         |
| GTO                  | Gauss tipi orbital                          |
| RHF                  | Kısıtlı Hartree-Fock                        |
| CHFR                 | Birleşik Hartree-Fock-Roothaan              |
| $\Psi^{\alpha}$ -ETO | $\Psi^{\alpha}$ -Ekspansiyonel tipi orbital |
| ISTO                 | Tam sayılı Slater tipi orbital              |
| NISTO                | Kesir sayılı Slater tipi orbital            |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                                                             | <b>Sayfa</b> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Çizelge 4.1. Basit nükleer etkileşim integrali için elde edilen sonuçlar.....                                                                               | 58           |
| Çizelge 4.2. İki merkezli örtme integralinin tam ve kesir kuantum sayılı durumları için hesaplama sonuçları ( $N = N' = 20, \alpha = -1, \alpha = -3$ ).... | 63           |
| Çizelge 4.3. İki merkezli örtme integralinin tam ve kesir kuantum sayılı durumları için hesaplama sonuçları( $N = N' = 30, \alpha = -3, \alpha = -4$ )....  | 64           |
| Çizelge 4.4. Bağımsız determinant dalga fonksiyonları.....                                                                                                  | 70           |
| Çizelge 4.5. Termler ve onların bağımsız determinant dalga fonksiyonları.....                                                                               | 70           |
| Çizelge 4.6. İzdüşüm-yansıma katsayıları.....                                                                                                               | 71           |
| Çizelge 4.7. ${}^3B_1$ termi taban durumunun $\alpha = -1$ için alınan sonuçları.....                                                                       | 72           |
| Çizelge 4.8. ${}^3B_1$ termi taban durumunun $\alpha = 1$ için alınan sonuçları.....                                                                        | 73           |
| Çizelge 4.9. $H_2O$ molekülünün taban durumunun $\alpha = -1$ için lineer toplam katsayılarının ve orbital enerjilerinin değerleri.....                     | 75           |
| Çizelge 4.10. $H_2O$ molekülünün taban durumunun $\alpha = -1$ için lineer toplam katsayılarının ve orbital enerjilerinin değerleri.....                    | 76           |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                             | <b>Sayfa</b> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Şekil 1.1. $H_2O$ molekülünün potansiyel enerji yüzeyi diyagramı.....                                                                       | 3            |
| Şekil 1.2. Bazı atomik orbitallerin gösterimi.....                                                                                          | 5            |
| Şekil 1.3. Bazı moleküllerin geometrik gösterimi.....                                                                                       | 5            |
| Şekil 1.4. Molekülü oluşturmak için iki atom orbitalinin birbirini örtmesi .....                                                            | 6            |
| Şekil 1.5. Hidrojen molekülü için bağlanma ve anti-bağlanma diyagramı.....                                                                  | 7            |
| Şekil 2.1. Bağ dönmesinin kosinüs ifadesi ile gösterimi.....                                                                                | 9            |
| Şekil 2.2. Enerjinin bağ uzunluğuna bağlılığının harmonik, kübik ve Morse potansiyelleri için gösterimi.....                                | 9            |
| Şekil 2.3. Yaygın kullanılan kuvvet alanları ve enerji ifadeleri.....                                                                       | 10           |
| Şekil 2.4. Leonard-Jones potansiyeli.....                                                                                                   | 12           |
| Şekil 2.5. Morse potansiyeli.....                                                                                                           | 13           |
| Şekil 2.6. Etkileşmeyen elektron sistemi.....                                                                                               | 18           |
| Şekil 2.7. HFR denklemlerinin çözümü için öz-uyumlu alan yaklaşımı uygulanarak elde edilen tekrarlama yönteminin şematik gösterimi.....     | 31           |
| Şekil 2.8. Gauss tipi atomik orbitallerden bazılarının gösterimi.....                                                                       | 36           |
| Şekil 2.9. STO ve GTO kıyaslaması.....                                                                                                      | 36           |
| Şekil 2.10. STO- $n$ G gösterimi.....                                                                                                       | 37           |
| Şekil 4.1. $S_{3,7,2,2,3,3,2,2}(5.5, 2.2, 30, 300)$ iki merkezli örtme integralinin $\alpha = -1$ durumu için yığılmasının incelenmesi..... | 65           |
| Şekil 4.2. $S_{3,7,2,2,3,3,2,2}(5.5, 2.2, 30, 300)$ iki merkezli örtme integralinin $\alpha = -3$ durumu için yığılmasının incelenmesi..... | 66           |
| Şekil 4.3. $CH_2$ molekülünün geometrik gösterimi.....                                                                                      | 68           |

## 1. GİRİŞ

### 1.1. Elektronik Yapı Hesabına ve Kuantum Mekanikine Giriş

Gelişen bilim ile yeni kuramlar diğer bilim dallarında olduğu gibi fizikte ve kimyada da yeni yorumlar yapılmasına olanak sağlamıştır. Bilindiği gibi canlı cansız her varlığın temel taşı olan atom ve moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi oldukça önemlidir. Bu anlamda tarihte birçok saygın bilim insanı bu bilinmezliği çözmek için klasik ve yarı klasik yöntemler denemişlerdir. Elde edilen yöntemler ve çözümleri o dönemde kullanışlı görülse de 20. yüzyılın başlarında kuantum mekaniğinin keşfi ile yeni bir boyut kazanmıştır. Özellikle mikro-parçacıkların fiziksel özelliklerinin klasik fiziğin hareket denklemlerine göre incelenmesi mümkün değildir. Kuantum mekaniği atom, molekül ve atom altı parçacıkların davranışını doğru açıklamada kullanılan matematiksel bir araçtır. Bilgisayar teknolojisindeki gelişmeler sayesinde de bu alanda yapılan çalışmalar oldukça hız kazanmıştır.

Mikroskobik bir parçacığın  $t$  zaman anındaki durumu  $\psi(\vec{r}, t)$  dalga fonksiyonu ile belirlenir. Sistemin zamanla gelişmesini belirleyebilmek için ise klasik fizikte olduğu gibi bir hareket denkleme ihtiyaç vardır. Kuantum mekaniğinde dalga paketinin zamanla gelişmesini belirleyen hareket denklemi Schrödinger dalga denklemi olup

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\vec{r}, t) \quad (1.1)$$

şeklinde dir. Burada  $\hat{H}$  Hamilton işlemcisi ve sistemin Hamiltoniyeni olarak adlandırılır. Bu bir özdeğer-özvektör denklemi olup, amaç  $E$  enerji özdeğerlerinin belirlenebilmesidir. Çünkü sistemin enerjisinden diğer özelliklerinin belirlenmesi mümkündür. Sistemin  $\psi(\vec{r}, t)$  dalga fonksiyonu tam olarak belirlenebilirse doğru enerji değerleri elde edilebilir. Bu anlamda  $\psi(\vec{r}, t)$  dalga fonksiyonu tayini oldukça önemlidir.

Sistemin  $\hat{H}$  Hamiltonyeni moleküler sistem için genel şekliyle aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{i=1}^M \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{r_{\mu i}} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\mu > \nu}^N \frac{1}{r_{\mu \nu}} + \sum_{i=1}^M \sum_{i > j}^M \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} \quad (1.2)$$

burada ilk terim çekirdeklerin kinetik enerjisini, ikinci terim elektronların kinetik enerjisini, üçüncü terim çekirdekler arası itme potansiyel enerjisini, dördüncü terim elektronlar arası itme potansiyel enerjisini ve beşinci terim ise çekirdekler ve elektronlar arası çekme potansiyel enerjisini göstermektedir.

Rölativistik ve elektromanyetik ışıma durumları hesaba katıldığında  $\hat{H}$  Hamiltonyene ilave terimler eklenir. Hamiltonyenin Eşitlik 1.2 şeklinde kullanılarak çözümü günümüzde mümkün değildir. Teorik olarak kuantum mekaniği atom ve moleküllerin özelliklerini belirleyebilir gibi gözükse de uygulamada sadece tek atomlu sistemler için tam olarak çözülebilmiştir. Bu hesaplama zorluğunu aradan kaldırmak için birçok yaklaşık yöntem geliştirilmiştir.

## 1.2. Yaygın Olarak Kullanılan Kuantum Mekaniksel Yaklaşık Yöntemler

### 1.2.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

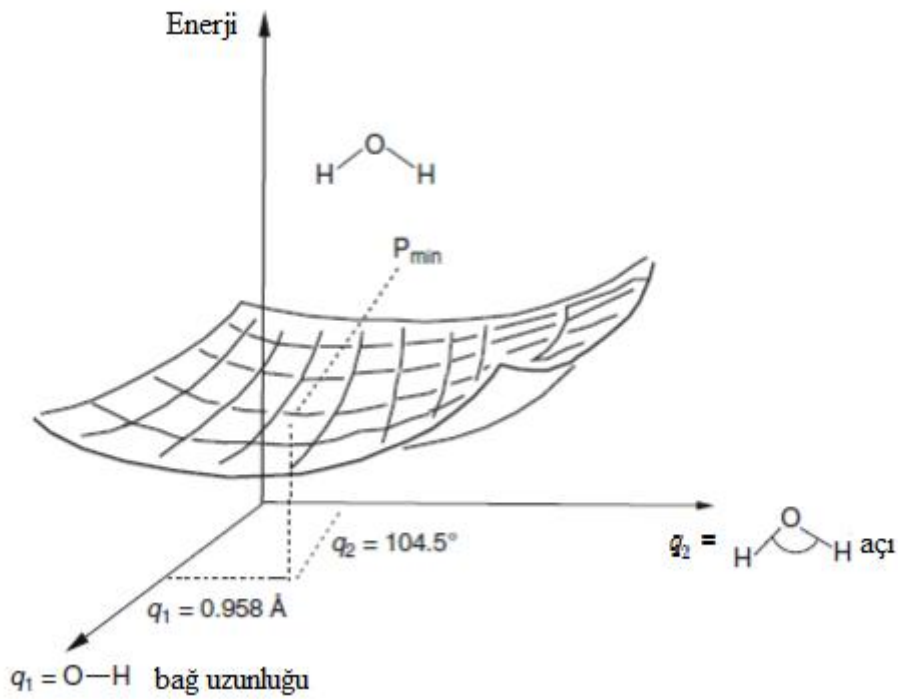
Hidrojen ve hafif elementlerin iyonları hariç bütün atomlar birden fazla elektrona sahiptirler. Çok elektronlu sistem için Schrödinger denkleminin direkt çözümü mümkün değildir. Hesaplamadaki en büyük zorluk, her elektronun çekirdek veya çekirdeklerle etkileşmelerine ek olarak kendi aralarındaki etkileşmelerinin de dikkate alınması gerektiğidir. Bu durumda bazı yaklaşık yöntemler uygulanmaktadır. Bu yaklaşık yöntemlerden en yaygın kullanılanı Born-Oppenheimer yaklaşımıdır.

Bilindiği gibi çekirdekler elektronlara göre daha ağır parçacıklardır. Bu yüzden elektronlara göre daha yavaş hareket ederler. Born-Oppenheimer yaklaşımı da bu özellikten yola çıkarak çok elektronlu sistemlerin elektronik yapısını açıklamaya yardımcı bir yöntemdir. Ayrıca çekirdek veya çekirdeklerin kinetik enerjileri de ihmal edilebilir. Aynı zamanda çekirdek-çekirdek etkileşimlerine de bir sabit gibi bakılabilir. Yani bu yaklaşıma göre çok elektronlu sistemde elektronların çekirdeğin (veya

çekirdeklerin) oluşturduğu bir alanda hareket ettiği düşünülür. Bu durumda çok elektronlu sistemin Hamiltonyeni aşağıdaki şekilde olur ve elektronik Hamiltonyen olarak adlandırılır (Born ve Oppenheimer, 1927):

$$\hat{H}_e = \sum_{\mu=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{r_{\mu i}} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\mu>\nu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}} + \sum_{i=1}^M \sum_{i>j}^M \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}}. \quad (1.2.1.1)$$

Çekirdek ve elektronlar arası belirgin kütle farkından yola çıkarak yine elektronların koordinatlarını çekirdeğin koordinatları belirler. Born-Oppenheimer yaklaşımında çekirdek bir potansiyel yüzeyde hareket eder ki bu potansiyel yüzey molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucunda oluşan enerjinin koordinata bağlılığı olarak adlandırılır. Buna potansiyel enerji yüzeyi (PES) (Cramer, 2004) denmektedir.



Şekil 1.1.  $H_2O$  molekülünün potansiyel enerji yüzeyi diyagramı

Şekil 1.1' den görüldüğü gibi  $P_{min}$  noktası su molekülünde bulunan üç atom için minimum enerjiye karşılık gelmektedir. Yani su molekülünün denge konumunun

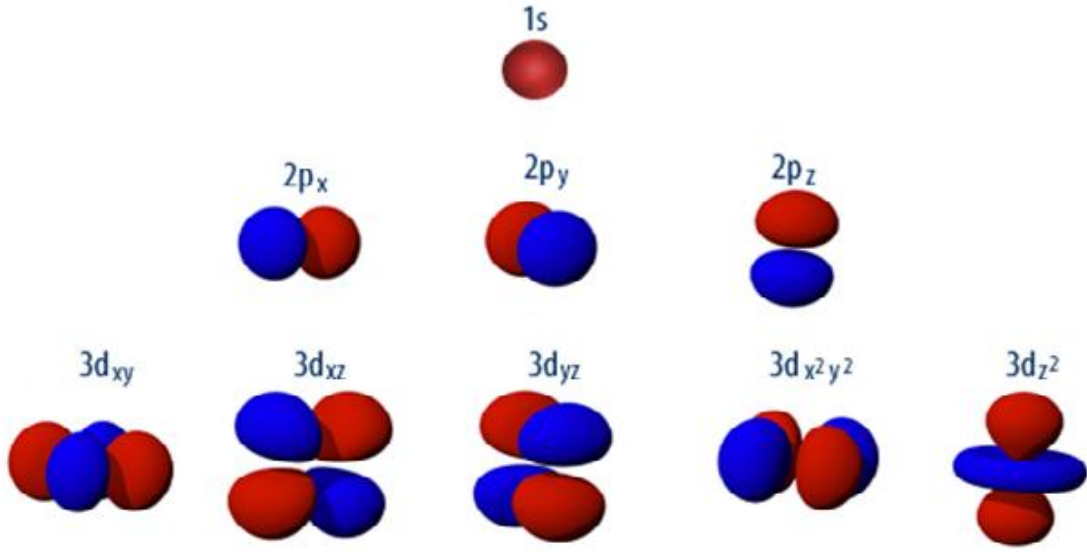
geometrisidir. Moleküler hesaplamalar için PES geometrisinin bilinmesi oldukça önemlidir. Elektronik problemin çözümüyle bu potansiyel de bulunabilir.

Görüldüğü gibi çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denkleminin çözülebilmesi için Born-Oppenheimer yaklaşımının kullanılmasıyla denklemdeki değişken sayısı azalmaktadır. Bu da hesaplama açısından kolaylık sağlamaktadır.

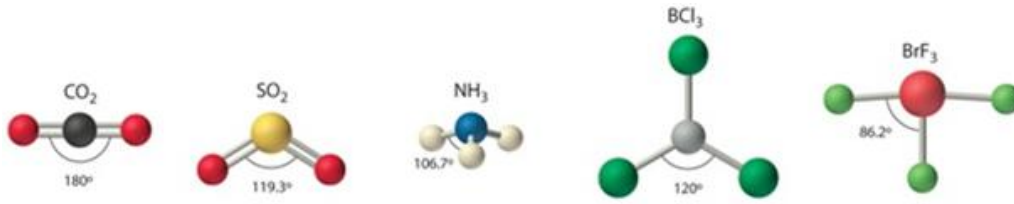
### **1.2.2. Moleküler Orbital Teori**

Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak çok elektronlu sistemlerin elektronik yapı hesabında ortaya çıkan değişken sayısının azaldığından bahsetmiştik. Fakat Born-Oppenheimer yaklaşımı da değişken sayısını ancak belli ölçüde azaltabilmektedir. Moleküler enerjilerin ve dalga fonksiyonlarının belirlenebilmesi için bu yeterli değildir. Yeni bazı yaklaşım yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bunların içinde moleküler orbital teorisi en çok kullanılanıdır.

Bu yaklaşıma geçmeden önce orbital tanımını yapmak gerekmektedir. Atomik orbital kısaca elektronların çekirdek etrafındaki yörüngelerde bulunma olasılığının en fazla olduğu hacimsel bölgelere denir (s,p,d,f atomik orbitalleri gibi). Moleküler orbital ise, bir molekül üzerinde dağılmış olduğu düşünülen atomik orbitallerle aynı matematiksel özelliklere sahip olan matematiksel fonksiyonlardır. Sigma, pi ve delta orbitalleri birer moleküler orbitaldir. Atomik orbitaller, uygun simetri ve enerjide karışarak moleküler orbitalleri meydana getirirler ve molekül oluştuktan sonra artık atomik orbitallerden bahsedilemez.



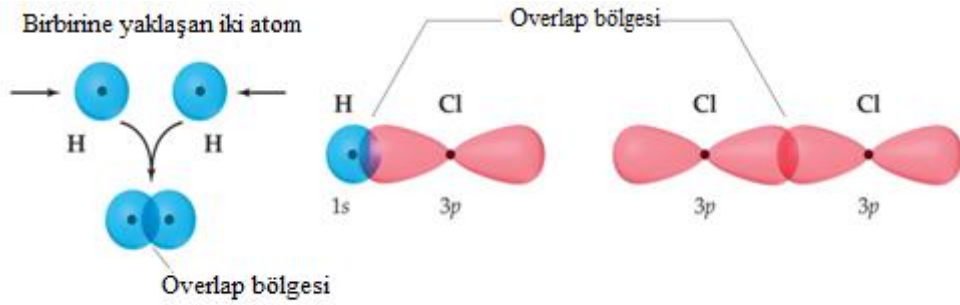
Şekil 1.2. Bazı atomik orbitallerin gösterimi



Şekil 1.3. Bazı moleküllerin geometrik gösterimi

Moleküler orbital teoriye göre molekülde incelenen elektronun çekirdeklerin ve geriye kalan elektronların ortalama alanında hareket ettiği düşünülür. Uygun simetri ve enerjide iki çekirdek bağ oluşturmak üzere belli bir denge mesafesine geldiklerinde, elektronlar moleküler orbitallere yerleşirler. Elektronların moleküler orbitallere yerleşirken yine atomlarda olduğu gibi Pauli ve Hund kuralları geçerlidir. Moleküler orbital teori atomik orbitallerin birbiri ile etkileşimlerini ve bunun sonucu olarak moleküler orbitallerin oluşumu üzerine kurulan ve özellikle kovalent bağları açıklamada oldukça başarılı olan bir teoridir. Kuantum fiziğinden yararlanarak orbitallerin hangi

durumlarda bağ oluşturacaklarını veya oluşturamayacaklarını açıklamaya çalışır. Bu teori günümüzde moleküler yapıların teorik olarak incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.



**Şekil 1.4.** Molekülü oluşturmak için iki atom orbitalinin birbirini örtmesi

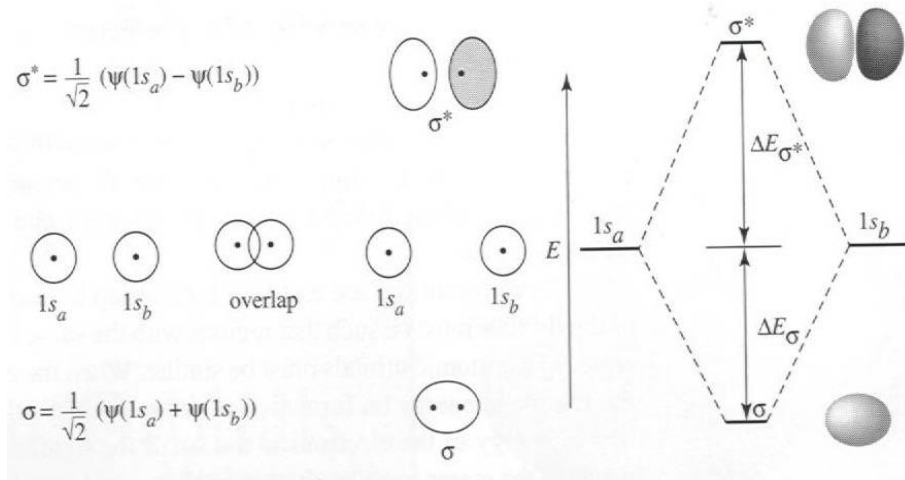
Şekil 1.4' den de görüldüğü gibi molekül orbital teorisine göre moleküller meydana gelirken, atomlar gerekli bağ mesafesinde birbirlerine yaklaştıklarında molekül oluşmadan önce atomlarda bulunan atomik orbitaller karışarak moleküle ait orbitalleri oluştururlar. Artık molekül oluşuktan sonra atomik orbitallerden bahsedemeyiz.

Moleküler orbitaller bir molekül üzerinde tamamen dağılmış olduğu düşünülen atomik orbitallerle aynı matematiksel özelliklere sahip olan matematiksel fonksiyonlardır. Fakat moleküler orbitallerinin matematiksel gösterimini yapmak atomik orbitallerinki kadar kolay değildir. Atomik orbital yalnız atomu oluşturan çekirdeğin yarıçap vektörüne bağlıyken, moleküler orbital molekülü oluşturan çekirdeklerin yarıçap vektörlerine bağlıdır.

Atomik orbitallerin birleşerek moleküler orbitalleri oluşturduğunu biliyoruz. Ayrıca moleküldeki elektronların zamanlarının çoğunu iki çekirdekten birine daha yakın geçireceğini de biliyoruz. Bu durumda moleküler orbitaller atomik orbitallere çok benzemelidir. Bu yaklaşımdan yola çıkarak bilim adamları moleküler yapı hesabında ortaya çıkan hesaplama zorluğunu aradan kaldırmak için atomik orbitallerin lineer kombinasyonu (LCAO) yöntemini geliştirmişlerdir (Murrell, 2012).

$$\phi_i = \sum_{\alpha}^{M_{\text{baz}}} c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad (1.2.2.1)$$

burada  $\chi_{\alpha}$  atomik orbital ve  $c_{\alpha i}$  lineer toplam katsayılarıdır.  $\phi_i$  ise moleküler orbitali temsil etmektedir. Eşitlik 1.2.2.1' den de görüldüğü gibi bu yaklaşım sayesinde problem en iyi fonksiyonu bulmak yerine, basitleşerek en iyi lineer toplam katsayılarını bulmaya dönüşür.



**Şekil 1.5.** Hidrojen molekülü için bağlanma ve anti-bağlanma diyagramı

Şekil 1.5' den görüldüğü gibi hidrojen molekülünün atomları bağ yapmak için birleşirken, atomların dalga fonksiyonları birbirlerini kuvvetlendirir veya zayıflatır. Böylece Bağlanma ve Anti-bağlanma orbitalleri oluşur.

Moleküllerin özelliklerinin hesaplanması, molekül orbital teoride matematiksel probleme indirgenebilmektedir. Burada en önemli husus, sistemin etkileşme matrisinin köşegenleştirilmesi ve lineer toplam katsayılarının hesaplanmasıdır. Elde edilen lineer toplam katsayılarını kullanarak ve enerjinin minimumluk ilkesini göz önünde tutarak uygun moleküler orbitaller oluşturulur. Bu hesaplamaları yapabilmek için günümüze kadar birçok bilgisayar programı geliştirilmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Moleküler Mekanik Yöntemi

Bir bileşiğin moleküler mekanik enerji ifadesi basit cebirsel bir denklemden oluşmaktadır. Moleküler mekanik hesaplamalarında dalga fonksiyonu veya toplam elektron yoğunluğu kullanılmaz. Moleküler mekanik denkleminde ortaya çıkan katsayılar spektroskopik verilerden veya ab initio hesaplamalarından elde edilir. İlgili katsayıları içeren bir denklem kümesi kuvvet alanı olarak adlandırılır. Moleküler mekanik yönteminin temel varsayımı hesaplamalarda kullanılan parametrelerin aktarılabilir olmasına dayanır. Yani, belli bir moleküler hareketten kaynaklanan enerji kaybı bir molekülden diğerine aynı olacaktır. Böylece moleküler mekanik yöntemi kullanılarak, çok büyük moleküler sistemler için hesaplama kolaylığı elde edilmiş olur. Bu yöntemin çalışma prensibi 4 adımda gerçekleşmektedir (Young, 2001):

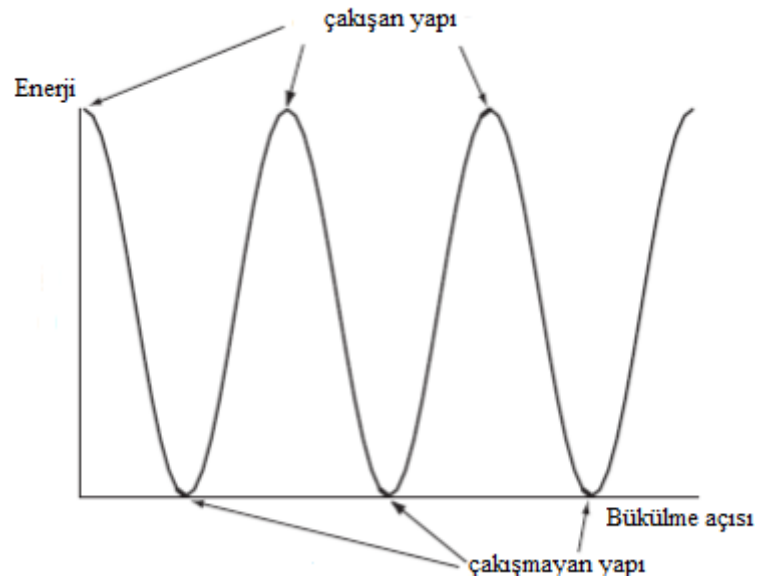
1. Enerji ifadesinin fonksiyonel şeklinin oluşturulması
2. Katsayıları parametreleştirmek için kullanılacak verilerin tayini
3. Katsayıları en uygun hale getirmek için kullanılacak tekniğin tayini
4. Yöntemi zayıf ve güçlü yönleriyle uygulayabilme yeteneği

Enerji ifadesi basit klasik denklemlerin toplamını içermektedir. Bu denklemler bağ gerilmesi, bağ bükülmesi, elektrostatik etkileşimler, Van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağı gibi moleküle ait birçok özelliği açıklamada yardımcıdır. Enerji ifadesinde kullanılan kuvvet alanları terim sayısı bakımından katsayıların elde edilmesine göre farklılık gösterebilir (Pettersson ve Liljefors, 1996).

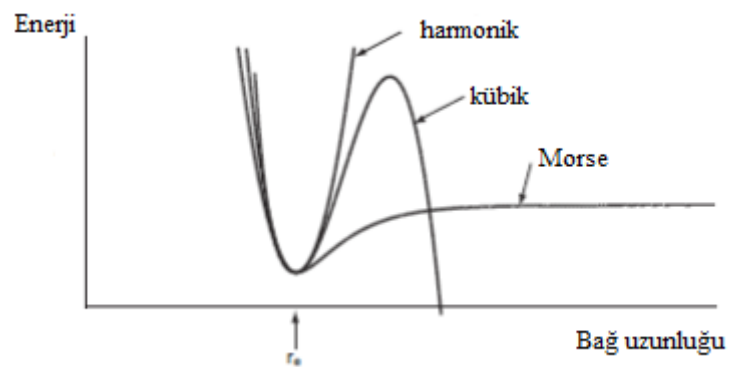
Enerji ifadesindeki valans terimleri diye adlandırılan terimler bağ gerilmesi, açılı bükülmesi veya burulma hareketi gibi moleküler şeklin tek bir özelliğini belirler. Bütün kuvvet alanları en azından tek bir valans terimini içerir (Comba ve Hambley, 2003).

Enerji ifadesinde yer alan, bir molekülün hareketinin diğerlerini nasıl etkilediğini açıklayan terimlere çapraz terimler denir. Gerilme terimleri en sık kullanılan çapraz terimlerdir. Bu terim denge bağ uzunluklarının, bağ açısı bağı olarak göstereceği değişim eğilimini açıklamaktadır. Bazı kuvvet alanları çapraz terim içermemektedir. Bu durumu telafi etmek için ilave gelişmiş elektrostatik fonksiyonlar kullanılır.

Kuvvet alanları elektrostatik terim içermeyebileceği gibi içerdiği takdirde en çok kullanılan Coulomb terimidir. Coulomb terimi yük merkezlerinin etkileşim enerjilerinin hesaplanabilmesi için kullanılır.



**Şekil 2.1.** Bağ dönmesinin kosinüs ifadesi ile gösterimi



**Şekil 2.2.** Enerjinin bağ uzunluğuna bağlılığının harmonik, kübik ve Morse potansiyelleri için gösterimi

| Kuvvet Alanı        | Kullanım        | Enerji ifadesi                                                    |
|---------------------|-----------------|-------------------------------------------------------------------|
| Harmonik            | Bağ gerilmesi   | $k(l - l_0)^2$                                                    |
| Harmonik            | Açı bükülmesi   | $k(\theta - \theta_0)^2$                                          |
| Kosinüs             | Bükülme         | $k[1 + \cos(n\theta)]$                                            |
| Leonard-Jones 6-12  | van der Waals   | $4k\left(\frac{A}{r}\right)^{12} - \left(\frac{B}{r}\right)^6$    |
| Leonard-Jones 10-12 | van der Waals   | $4k\left(\frac{A}{r}\right)^{12} - \left(\frac{B}{r}\right)^{10}$ |
| Coulomb             | Elektrostatik   | $\frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 r}$                               |
| Taylor              | Gerilme-bükülme | $k(\theta - \theta_0)[(l_1 - l_0)(l_2 - l_0)]$                    |
| Morse               | Bağ gerilmesi   | $D_e[1 - e^{-a(l-l_0)}]^2$                                        |

Şekil 2.3. Yaygın kullanılan kuvvet alanları ve enerji ifadeleri

Bağ gerilmesini açıklamada Morse potansiyeli ve Leonard-Jones potansiyeli kullanılsa da yaygın olarak bir harmonik osilatör denklemi tercih edilir. Aynı şekilde bağ eğilmesi de bir harmonik osilatör denklemi kullanılarak tanımlanır. Şekil 2.1’ den görüldüğü gibi bağ dönmesi ise bir kosinüs ifadesi yardımıyla ifade edilir. Van der Waals etkileşimleri ve hidrojen bağı gibi molekül içi kuvvetler Lenard-Jones potansiyeli denklemleri kullanılarak tanımlanır (Young, 2001). Yukarıda bahsettiğimiz tüm denklemlerin fonksiyonel formlarının seçimi, denge geometrisinden kaynaklanan bozuk molekül enerji hesaplamaları için oldukça önemlidir.

Şekil 2.3’ de popüler kuvvet alanları için kullanılan enerji ifadelerinin matematiksel formları görülmektedir. Buradaki katsayılar kullanılan kuvvet alanına göre değişiklik gösterebilir. Bu tamamen kullanıcının seçtiği birim sisteme ve uyum prosedürüne bağlıdır. Yani moleküler mekanik yönteminin iyi sonuç vermesi, tekniği kullananın becerisine ve uyum stratejisine de bağlıdır.

Bileşiklerin veri tabanı, uygulanan yöntemin parametreleşmesi için kullanılır ve metodun başarısı için oldukça önemlidir. Bir moleküler mekanik yöntemi, proteinler veya nükleotidler gibi belirli bir molekül sınıfına parametreleşebilir. Moleküler mekanik yöntemiyle hesaplanan enerji ifadeleri genelde uyarlanabilir enerjilerdir. Yani hesaplanan enerji öyle bir enerjidir ki, bir uyarlamadan diğerine geçerken elde edilecek enerji değişimlerini güvenilir bir şekilde tahmin etmeye yarar. Aynı zamanda bu enerji ifadesi, gerilmiş bağ uzunluklarının veya açıların etkilerini de içermektedir.

Fakat elde edilen enerji ifadeleri ab initio hesaplamalarından elde edilen toplam enerjilerle aynı değildir (Gundertofte ve ark., 1996). Uyarlamalı enerji hesaplamaları fiziksel bir anlam içermez veya farklı kuvvet alanları ile kıyaslanabilir değildir. Oluşum ısılarını hesaplayabilmek için, moleküler mekanik yöntemi bir veri tabanı veya hesaplama şeması içerecek şekilde düzeltilebilir. Fakat genel olarak, moleküler mekanik yöntemi dengeden uzak yapılara, özellikle geçiş yapılarına uygun bir hesaplama yöntemi değildir.

Moleküler mekanik yönteminin avantajı ise, büyük moleküllerin özellikle proteinlerin ve DNA bölümlerinin modellenmesine imkân vermesidir. Bu nedenle hesaplamalı biyokimyanın temel parçasıdır (Cramer, 1994). Aynı zamanda moleküler mekanik yöntemi moleküller içi kuvvetleri de iyi açıklar. Moleküler mekanik yönteminin en büyük dezavantajı, elektronik uyarılmış durumlar gibi halen açıklayamadığı birçok kimyasal özelliğin bulunmasıdır. Bu yöntemi kullanmak kolay olabilir fakat bir sistemi tanımlamada yeterli ve iyi bir yöntem değildir.

## 2.2. Moleküler Dinamik Yöntemi

Moleküler dinamik yöntemi çok parçacıklı sistemlerin klasik kuramıdır. İstatistik ve termodinamik yaklaşımlardan yola çıkarak çok parçacıklı sistemlerin zamana bağımlı davranışlarını incelememize imkân sağlamaktadır. İstatistik mekanik ile yoğun madde fizikine bağlanırken, termodinamik ile de deney sonuçlarını elde edilen sayısal değerler ile ilişkilendirir. Moleküler dinamik yöntemi sistemin entropisini kullanarak gözlenebilirle ilgili yorum yapmaya çalışır ve aşağıdaki eşitliği baz almaktadır (Young, 2001; McQuarrie, 1976):

$$S = k_B \ln \Omega \quad (2.2.1)$$

burada  $\Omega$ , istatistik mekaniğinden de bildiğimiz, sistemin girilebilir durum sayısıdır yani sistemin faz uzayının hacmidir. Sistemin iyi temsil edilmesi elde edilecek simülasyon sonuçlarının deneysel sonuçlarla tutarlılığı için oldukça önemlidir. Bunun için de sistemin hangi atomlardan oluştuğu, bu atomların başlangıç konumları,

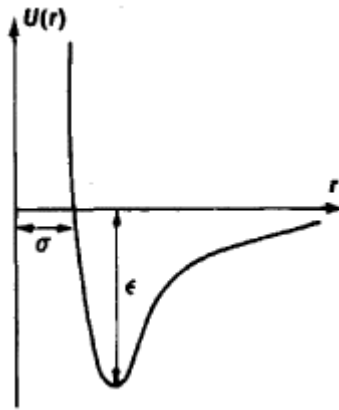
momentumları ve bu atomlar arasındaki etkileşim potansiyelinin yani modelin iyi tanımlanması gerekmektedir (Balbuena ve Seminario, 1996).

Moleküler dinamik yönteminin programını oluştururken girdiler aşağıdaki gibidir (Young, 2001):

1. Sistemin içinde bulunduğu hacim, periyodiklik vb. koşullar
2. Atomik yapılandırma yani sistemdeki tüm atom türleri ve sayıları
3. Sistemde hangi tür atomların arasında hangi bağlar var
4. Tüm atomların başlangıç konumları ve momentumları
5. Sistemdeki tüm atomlar arasındaki etkileşim potansiyeli

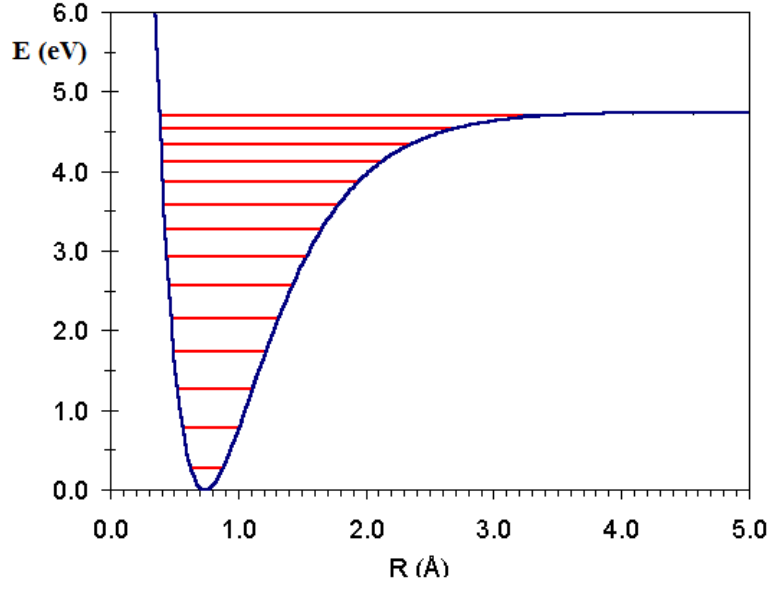
Etkileşim potansiyellerinin seçimi sistemin durumunu tam olarak belirleyebilmek için oldukça önemlidir. En sık kullanılan etkileşim potansiyellerine kısaca değinecek olursak (Allen ve Tildesley, 1987);

- Leonard-Jones Potansiyeli: İndüklenmiş dipol-dipol etkileşimidir. İki atom arası uzaklık  $r$  ise bu iki atom arasında Leonard-Jones potansiyeli  $\frac{1}{r^6}$  ile orantılı olarak çekici,  $\frac{1}{r^{12}}$  ile orantılı olarak iticidir.



Şekil 2.4. Leonard-Jones potansiyeli

- Morse Potansiyeli: Sıkı bağlı atomları tanımlamak için daha uygundur. Potansiyel derin ve çabuk sıfıra giden negatif bir bölgeye sahiptir. Özellikle diatomik moleküllere uygun bir potansiyel modelidir.



Şekil 2.5. Morse potansiyeli

- Embedded Atom, Tight Binding, Glue Model: Özellikle metaller için uygun olan potansiyel çeşitleridir.
- DCCF, OPLS/A, B, AMBER, ECEP, EBOP: Organik yapılar için geliştirilmiş potansiyellerdir.
- Van der Waals Potansiyeli: Birbirine bağlı olmayan iki atom için kullanılan uzun erimli potansiyeldir.
- Elektrostatik Etkileşim Potansiyeli: İki iyonun etkileşimi için yazılan elektrostatik potansiyeldir.

Sistemi yukarıdaki şekilde tanımladıktan sonra, sistemi oluşturan parçacıkların başlangıç konumları ve hızları verilir. Parçacıkların başlangıç hızları Maxwell-Boltzman dağılımına uygundur (McQuarrie, 1976). Bu dağılım

$$\alpha \int \exp\left(-\frac{1}{2}\beta m v^2\right) v^2 dv \quad (2.2.2)$$

ile orantılıdır. Burada  $k$  Boltzman sabiti ve  $T$  sıcaklık olmak üzere  $\beta = \frac{1}{kT}$  şeklindedir. Kütle merkezinin hızı sıfır olmalıdır. Dağılım çok büyük sayıda parçacıklı sistemler için, kütle merkezinin hızını sıfır verir fakat az sayıda parçacık içeren sistemlerde kütle merkezinin hızını sıfır vermeyebilir. Bu durumda başlangıç hızları

verilirken birinci parçacığın hızına  $\vec{v}_1$  diyorsak, ikinciye  $-\vec{v}_1$  vererek ve bunun gibi, sistemin kütle merkezinin hızının sıfır olması sağlanabilir.

Bunun dışında sistemde toplam enerji, çizgisel momentum ve açısal momentum bileşenleri korunmalıdır. Gerekli bütün adımlar ve girdiler sağlandıktan sonra tipik bir moleküler dinamik programında şu adımlar izlenir:

- Etkileşim potansiyelinden sistemdeki  $i$ . parçacığa etkiyen kuvvetin hesaplanması
- Bu kuvvetten yararlanarak  $i$ . parçacığın ivmesinin bulunması
- Bu ivme ile  $i$ . parçacığın hareket denklemi integrasyonu

Böylece  $i$ . parçacığın yeni konumu ve hızı elde edilir. Aynı işlem sistemdeki diğer parçacıklar için de tekrar edildiğinde, sistemin belli bir zaman sonrasındaki yeni şekli elde edilmiş olacaktır. Hareket denkleminin integrasyonu için konum Taylor serisine açılır:

$$\vec{r}(t+dt) = \vec{r}(t) + \dot{\vec{r}}(t)dt + \frac{1}{2!}\ddot{\vec{r}}(t)dt^2 + \dots \quad (2.2.3)$$

Eşitlik 2.2.3'ü  $i$ . parçacık için  $t$  zaman adımındaki konum, hız ve ivmesini  $\vec{r}_t^{(i)}$ ,  $\vec{v}_t^{(i)}$ ,  $\vec{a}_t^{(i)}$  ile gösterip ilk üç terim için tekrar yazarsak:

$$\vec{r}_{t+1}^{(i)} = \vec{r}_t^{(i)} + \vec{v}_t^{(i)}dt + \frac{1}{2}\vec{a}_t^{(i)}dt^2 \quad (2.2.4)$$

elde edilir. Sistemi oluşturan tüm parçacıkların konum, hız ve ivmelerinin  $t$  anındaki değeri biliniyorsa Eşitlik 2.2.4 ile  $t+1$  anındaki değeri elde edilebilir. Buna Taylor algoritması denir (Street ve ark., 1978).

Eşitlik 2.2.3'ü  $t-dt$  için yazacak olursak;

$$\vec{r}(t-dt) = \vec{r}(t) - \dot{\vec{r}}(t)dt + \frac{1}{2!}\ddot{\vec{r}}(t)dt^2 + \dots \quad (2.2.5)$$

Eşitlik 2.2.3 ile Eşitlik 2.2.5' in ilk üç terimini taraf tarafa toplarsak;

$$\vec{r}(t+dt) + \vec{r}(t-dt) = 2\vec{r}(t) + \ddot{\vec{r}}(t)dt^2 \quad (2.2.6)$$

elde edilir. Eşitlik 2.2.6' ı Eşitlik 2.2.4' e benzeterek tekrar yazarsak;

$$\vec{r}_{t+1}^{(i)} = 2\vec{r}_t^{(i)} - \vec{r}_{t-1}^{(i)} + \vec{a}_t^{(i)}dt^2 \quad (2.2.7)$$

ifadesi elde edilir. Eşitlik 2.2.7'e Verlet algoritması denir ve Taylor algoritmasının alternatifi olup daha az bilgisayar alanı ve CPU zamanı harcadığı için yaygın olarak kullanılır (Grubmüller ve ark., 2006).

Moleküler dinamik yönteminin zamana bağlı hesaplama yöntemi olduğundan ve zaman adımının hesaplamaya nasıl dâhil olduğundan bahsettik. Bunların yanında zaman adımının seçimi de oldukça önemlidir. Çok büyük bir zaman adımı atomların verilen yörüngeden uzaklaşmalarına sebep olabilir ki, bu doğru bir simülasyon yapmamıza engel olur. Çok küçük bir zaman adımı ise hesaplamalarda daha çok döngü olmasına sebep olur ki bu da hesaplama zamanının artmasına sebep olacaktır. O halde zaman adımı en kısa hareket için geçen zaman aralığından, titreşim hareketi veya çarpışmalar arası gibi, merteye olarak daha kısa olmalıdır.

Moleküler dinamik yöntemi ile hesaplama yapmak tek bir molekül hesabından daha zordur (Tuckerman ve ark., 1996). Moleküler dinamik yöntemini uygulayabilmek için gerekli olan adımlardaki girdiler sadece moleküler yapıyı değil aynı zamanda sıcaklığı, basıncı, yoğunluğu, sınır şartlarını, zaman adımlarını, vb. gibi özellikleri de belirtmelidir.

### 2.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyonel teorisinin (DFT) temeli Hohenberg-Kohn teoremleri (Hohenberg ve Kohn, 1964) ve bu çalışmaların devamı olan Kohn-Sham teoremlerine (Kohn ve Sham, 1965) dayanmaktadır. DFT' de esas olarak, çok elektronlu sistemin taban durumlarını belirleyebilmek için kuantum mekaniksel yöntemlerde olduğu gibi dalga fonksiyonu kullanmak yerine temel değişken olarak elektron yoğunluğu kullanılır. Tek cisim yoğunluğu  $\rho(r)$  sadece üç uzaysal koordinata bağlı olduğundan büyük sistemlerde DFT yöntemi diğer ab initio yöntemlere göre hesaplama kolaylığı

sağlamaktadır. Orijinal DFT bir taban durum teorisidir ayrıca uyarılmış durumlara ve zamana bağlı potansiyellere uygulanabilmektedir. DFT' nin bir diğer avantajı da açık kabuklu sistemler için kullanılabilmesidir. Hartree- Fock teorisinde olduğu gibi toplam elektron yoğunluğu tek elektron yoğunluklarına ayrıştırılabilmektedir.

Enerji bilindiği gibi kinetik ve potansiyel bileşenlerine ayrılabilir. Çekirdeğin yoğunlukla etkileşimi;

$$V_{ne}[\rho(r)] = \sum_k^{\text{çekirdek}} \int \frac{Z_k}{|r - r_k|} \rho(r) dr \quad (2.3.1)$$

olup, klasik yük dağılımının elektronlar arası itici etkileşimi ise

$$V_{ee}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (2.3.2)$$

şeklinde. Burada  $r_1$  ve  $r_2$  tüm uzay üzerinden integral değişenleridir. Kuantum mekaniksel elektron gazı modelini ele aldığımızı düşünelim. Bu elektronik dağılım sabit sıfırdan farklı bir yoğunluğa sahiptir. Thomas ve Fermi 1927 yılında fermiyon istatistik mekaniğini kullanarak elektron gazı için kinetik enerji ifadesini aşağıdaki şekilde elde etmişlerdir: (Thomas, 1927; Fermi, 1927)

$$T_{eg}[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) dr . \quad (2.3.3)$$

Eşitlik 2.3.1 ve Eşitlik 2.3.3'de görüldüğü gibi  $T$  ve  $V$  terimleri yoğunluğun bir fonksiyonu şeklinde ifade edilebilmektedir ki bu yoğunluk sadece üç boyutlu uzaysal koordinata bağlıdır. Matematikten bilindiği gibi eğer bir fonksiyonun değişeni de bir fonksiyon ise bu fonksiyon “fonksiyonel” diye adlandırılır. Bu durumda  $T$  ve  $V$  terimleri birer yoğunluk fonksiyoneli. Thomas-Fermi denklemleri enerji ifadesinin dalga fonksiyonu kullanımını gerektirmeden ifade edilebileceğini göstermiştir. DFT yönteminin temelini de bu yaklaşım oluşturmuştur.

Bu yaklaşımı geliştirmek için ilk önce uygun deneme yoğunluk fonksiyonlarının uygun sayıda ( $N$ ) elektron için integrali alınır. Daha sonra bu deneme yoğunluğu, bir

dalga fonksiyonu ve Hamiltonyen belirleyebiliyor mu diye bakılır. Enerjinin beklenen değeri için aşağıdaki ifade alınır:

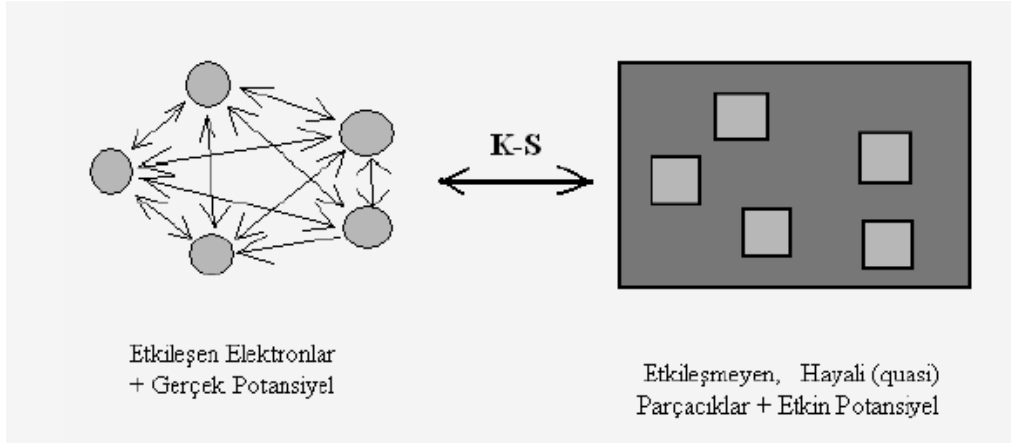
$$\langle \psi_{aday} | H_{aday} | \psi_{aday} \rangle = E_{aday} \geq E_0 . \quad (2.3.4)$$

Bu ifade bizim moleküler orbital teorisinden de bildiğimiz varyasyon ilkesidir. Elde edilen enerji taban durum enerjisinden büyük veya eşit olacaktır. Farklı yoğunluklar seçilerek Eşitlik 2.3.4 hesaplandığında minimum enerji değeri elde edilebilir. Fakat bu durumda da iki hususta sıkıntı çıkmaktadır. İlk olarak aday yoğunlukları belirlemek zordur. İkincisi DFT Schrödinger denklemini çözmekten kaçınan bir yöntemdir fakat enerjiyi Hamiltonyenin beklenen değerini kullanarak elde etmeye çalışır ki bu yenilik değildir. Asıl zorluk fonksiyonelin kendi doğasındadır.

Buraya kadar yoğunluğun, Hamiltonyen, dalga fonksiyonu ve enerji ile eşleştirilebileceği üzerine yoğunlaştık. Aslında Eşitlik 2.3.3' de olduğu gibi yoğunluğun genel argüman olarak kullanılıp kullanılmayacağı, dalga fonksiyonuna ihtiyaç duyulmadan enerjiyi direkt hesaplayıp hesaplayamayacağı hakkında fikir yürütülmemiştir. Bu şekilde bir yaklaşım ilk olarak 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından ileri sürülmüştür (Kohn ve Sham, 1965). Kohn ve Sham etkileşim içinde olmayan bir elektron sistemi için tek bir Hamilton operatörü alınmasının daha kolay olacağını düşündüler. Bu Hamiltonyenin bir elektronlu operatörlerin toplamı şeklinde olabileceğini ve sahip olduğu özfonksiyonların da Slater determinantı şeklinde gösterilebilen bir elektronlu özfonksiyonlar ile ele alınabileceğini ileri sürmüşlerdir. Ayrıca aynı yaklaşımla özdeğerlerinin de bir elektronlu özdeğerlerin toplamı şeklinde olacağını savunmuşlardır. Bütün bunlar göz önüne alındığında enerji fonksiyonelinin aşağıdaki gibi gösterdiler:

$$E[\rho(r)] = T_{ni}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + \Delta T[\rho(r)] + \Delta V_{ee}[\rho(r)] \quad (2.3.5)$$

buradaki terimler sırasıyla etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisi, çekirdek-elektron etkileşimi, klasik elektron-elektron itmesi, kinetik enerjideki elektronların doğası gereği etkileşmelerden gelen düzeltme terimi ve elektron-elektron itme terimine gelen tüm klasik olmayan düzeltmeler şeklindedir.



**Şekil 2.6.** Etkileşmeyen elektron sistemi

Etkileşmeyen bir elektron sistemi için, kinetik enerji ifadesi sadece her bir elektronun sahip olduğu kinetik enerjilerin toplamı şeklindedir. Orbital ifadesini kullanarak Eşitlik 2.3.5'i tekrar yazacak olursak:

$$E[\rho(r)] = \sum_i^N \left( \langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \chi_i \rangle - \langle \chi_i | \sum_k^{\text{çekirdek}} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} | \chi_i \rangle \right) + \sum_i^N \langle \chi_i | \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' | \chi_i \rangle + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.3.6)$$

elde edilir. Burada  $N$  elektronların sayısıdır ve etkileşmeyen sistem için doğru özfonksiyon olan Slater determinantal dalga fonksiyonu için yoğunluk ifadesi kullanılmıştır ve aşağıdaki gibi gösterilir:

$$\rho = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \chi_i \rangle. \quad (2.3.7)$$

Ayrıca Eşitlik 2.3.5' de hesaplanması zor  $\Delta T$  ve  $\Delta V_{ee}$  düzeltme terimleri de  $E_{xc}$  terimi altında toplanmıştır ve değiş-tokuş korelasyon enerjisi olarak adlandırılmaktadır. Eşitlik 2.3.6'da  $E$  enerji değerini minimum yapacak orbitallerin  $\chi$  olduğunu düşünürsek özdeğer-özvektör denklemini sağlar.

$$h_i^{KS} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i. \quad (2.3.8)$$

Burada  $h_i^{KS}$  Kohn-Sham (KS) bir elektronlu operatörü olup

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_k^{\text{çekirdek}} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} + \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' + V_{xc} \quad (2.3.9)$$

ve

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (2.3.10)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlik 2.3.10' da  $V_{xc}$  değiş- tokuş korelasyon fonksiyonel türevi olarak adlandırılır.

Etkileşmeyen Hamiltonyenin bir elektronlu operatörlerin toplamı şeklinde olabileceğini ve sahip olduğu özfonksiyonların da Slater determinantı şeklinde gösterilebilen bir elektronlu özfonksiyonlar ile ele alınabileceğini söylemiştik. Bu durumda etkileşmeyen elektron sistemi için aşağıdaki genel ifade alınır:

$$\sum_{i=1}^N h_i^{KS} |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle = \sum_{i=1}^N \epsilon_i |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle. \quad (2.3.11)$$

Kısaca Kohn-Sham, sistemin temel durum elektron yoğunluğu bilinirse diğer tüm özelliklerin bilinebileceği varsayımından yola çıkarak Hamiltonyen denklemini zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin benzer bir formu şeklinde yeniden yazdılar ve Kohn-Sham denklemleri olarak adlandırdılar.

DFT yaklaşımının kesinliğini Eşitlik 2.3.6' da ortaya çıkan  $E_{xc}$  değiş-tokuş korelasyon enerjisi bozmaktadır. Çünkü bu terimi yoğunluğun bir fonksiyoneli şeklinde yazmak oldukça zordur. Bu zorluğun üstesinden gelmek için kullanılan iki yaklaşım vardır (Parr ve Yang, 1989). Bunlar, yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı (GGA)' dır. Bunlardan en çok kullanılanı LDA yöntemidir.

LDA veya Hartree-Fock yaklaşımlarından hangisinin daha iyi sonuçlar verdiği çok açık değildir. Ancak elektronlar arasındaki çok cisim etkileşimleri atomlar arası mesafenin birkaç katı kadarsa Hartree-Fock yaklaşımının LDA' a göre daha iyi sonuçlar

verdiği görülmektedir. Daha öncede bahsettiğimiz gibi DFT' nin başarısında  $E_{xc}$  değiş-tokuş korelasyon enerjisinin türevi olan  $V_{xc}$  değiş-tokuş korelasyon potansiyelinin tayini oldukça önemlidir. Enerji fonksiyonelinin bilinmemesinin yanında yoğunluk gradyantının da eklenmesi DFT denklemlerinin çözümünün daha da zorlaşmasına sebep olmuştur. LDA elektron yoğunluğunun çok hızlı bir şekilde değişmediği sistemler için yani homojen elektron gazları için tam olarak çözülebilmektedir.

## 2.4. Hartree-Fock-Roothaan (HFR) Yöntemi

Hartree-Fock (HF) yöntemi elektronik yapı hesaplamalarında kullanılan en temel yaklaşımlardan biridir. HF yönteminin temelini moleküler orbital teori (MOT) oluşturmaktadır. Bu teoride her bir elektronun hareketi tek elektronlu fonksiyon ile tanımlanabilir. HF yöntemi elektronik Schrödinger denklemini çözmede kullanılan karışık teorik yöntemlerin başlangıç noktası olmuştur.

Hartree-Fock yöntemi, Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak ve elektronlar arası etkileşimi yok sayarak, elektronik Schrödinger denklemini çözmek için geliştirilmiş bir yöntemdir (Cramer, 2004).

Elektronik Schrödinger denklemini aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{A,i} \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi(r; R) = E_{el} \Psi(r; R) \quad (2.4.1)$$

veya

$$\left[ \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{eN}(r; R) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{V}_{ee}(r) \right] \Psi(r; R) = E_{el} \Psi(r; R) \quad (2.4.2)$$

burada  $r$  elektronun yarıçap vektörü ve  $R$  ise çekirdeğin yarıçap vektörü olmak üzere, ilk terim elektronların kinetik enerjisi toplamını, ikinci terim elektronların çekirdekle olan Coulomb etkileşimini, üçüncü terim çekirdekler arası etkileşimi ve dördüncü terim ise elektronların birbirleri arasındaki Coulomb etkileşimini göstermektedir. Ayrıca Born-Oppenheimer yaklaşımından da bildiğimiz gibi  $E_{el}$  terimi potansiyel enerji yüzeyini verir. Potansiyel enerji yüzeyi ile denge geometrisi ve titreşim frekanslarını öğrenebiliriz. Elektronik Schrödinger denkleminin çözülme amaçlarından biri de budur.

Elektronik dalga fonksiyonu  $\Psi(r;R)$ 'nin tayini birçok moleküler özelliğin belirlenebilmesi için oldukça önemlidir.

En basit sistem olan Hidrojen atomu için elektronik problemin nasıl çözüleceğini biliyoruz. Hidrojene bir elektron ekleyerek  $H^-$  iyonunu elde ederiz. Bu durum çözüme başlamak için uygundur çünkü elektronlar birbirleriyle etkileşmeyecektir (yani  $\hat{V}_{ee}(r)=0$  olacaktır). Bu durumda Hamiltonyen ayrılabilir ve toplam elektronik dalga fonksiyonu  $\Psi(r_1, r_2)$ , iki Hidrojen atomu dalga fonksiyonunun çarpımı  $\Psi_H(r_1) \cdot \Psi_H(r_2)$  şeklinde alınır (Szabo ve Ostlung, 1996).

Dalga fonksiyonunun çarpım şeklinde alındığı ve Hartree çarpımı diye adlandırılan genel şekli aşağıdaki gibidir (Hartree, 1928):

$$\Psi_{H\bar{C}}(r_1, r_2, \dots, r_N) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\phi_3(r_3)\dots\phi_N(r_N) . \quad (2.4.3)$$

Bilindiği gibi fermiyonlar sadece üç uzaysal koordinata bağlı değil aynı zamanda spin koordinatına da bağlıdır. Spin koordinatını da içeren uzay-spin koordinatını  $\psi(x)$  ile göstereceğiz. Burada  $\alpha$  spin koordinatı olmak üzere,  $\psi(x) = \phi(r)\alpha$  şeklindedir.

Bu durumda tüm koordinatları içerecek şekilde Hartree çarpımını tekrar yazacak olursak

$$\Psi_{H\bar{C}}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2)\psi_3(x_3)\dots\psi_N(x_N) \quad (2.4.4)$$

elde ederiz.

Şimdi  $N$  elektronlu bir sistem için antisimetriklik ilkesini inceleyelim:

Hamilton operatöründe iki toplamın yerini değiştirsek bir değişiklik olmaz. Yani  $N$  -elektronlu atomda iki elektronun yeri değişirse sistemin durumunda bir değişiklik olmaz. Hamilton operatöründe bu simetri özelliğini incelemek için bir operatör tanımlanır ki bu operatöre yer değiştirme operatörü denir ve  $\hat{P}_{\mu\nu}$  ile gösterilir:

$$\hat{P}_{\mu\nu} \Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_\mu, x_\nu, \dots, x_N) = \Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_\nu, x_\mu, \dots, x_N). \quad (2.4.5)$$

Yer değiştirme operatörü kuantum mekaniksel bir operatör olduğundan aşağıdaki özdeğer-özvektör denklemini sağlamalıdır.

$$\hat{P}_{\mu\nu} \Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_\mu, x_\nu, \dots, x_N) = \lambda \Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_\mu, x_\nu, \dots, x_N). \quad (2.4.6)$$

Aynı zamanda yer değiştirme operatörü Hamilton operatörüyle sıra değiştirmektedir. Bilindiği gibi Hamilton operatörüyle sıra değiştiren operatörlerin özvektörleri aynı, özdeğerleri ise korunumludur.

$$[H, \hat{P}_{\mu\nu}] = 0, \quad (2.4.7)$$

$$\lambda = \pm 1, \quad (2.4.8)$$

$$\hat{P}_{\mu\nu} \Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_\mu, x_\nu, \dots, x_N) = \begin{cases} \Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_\mu, x_\nu, \dots, x_N) & \lambda = 1 \\ -\Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_\mu, x_\nu, \dots, x_N) & \lambda = -1 \end{cases} \quad (2.4.9)$$

Eşitlik 2.4.9' dan da görüldüğü gibi elektronların yer değiştirmesiyle işareti değişen dalga fonksiyonlarına antisimetrik dalga fonksiyonları, işareti değişmeyen dalga fonksiyonlarına ise simetrik dalga fonksiyonları denir. İncelemeler göstermektedir ki spini kesirli olan parçacıkların dalga fonksiyonları antisimetrik özelliğe sahip olurlar (elektron, proton, nötron gibi). Antisimetrik dalga fonksiyonuna sahip parçacıklara Fermiyon denir. Spinleri tam sayılı olan parçacıkların ise (foton, fonon gibi) dalga fonksiyonları simetrik özellik göstermektedir. Bu parçacıklara da Bozon denir.

Bilindiği gibi Schrödinger denklemi lineer diferansiyel bir denklem olduğu için ister fermiyonlar isterse de bozonlar için çözelim alınan çözümlerin içinde her iki özelliğe sahip çözümler olacaktır. Çözümler içinden simetrik ve antisimetrik dalga fonksiyonlarını seçmemiz gerekir.

Bilim adamları sonsuz sayıda çözüm içerisinde bu şekilde bir işlem yapılmasının mümkün olmadığını gördüler. Bilindiği gibi Schrödinger denkleminin çözümlerinin lineer toplamından alınan dalga fonksiyonları denklemin çözümüdür. Bu özellikten yola çıkılarak aşağıdaki ifadeler elde edilir.

$$\varepsilon_p = \begin{cases} +1 & \text{çift yerdegistirme} \\ -1 & \text{tek yerdegistirme} \end{cases} \quad (2.4.10)$$

$$\Psi_A(x_1, x_2, \dots, x_N) = \sum_{\hat{P}} \varepsilon_{\hat{P}} \hat{P}(\psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \dots \psi_N(x_N)) \quad (2.4.11)$$

$$\Psi_S(x_1, x_2, \dots, x_N) = \sum_{\hat{P}} \hat{P}(\psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \dots \psi_N(x_N)) \quad (2.4.12)$$

Şimdi iki elektronlu sistem için Eşitlik 2.4.11' i açacak olursak antisimetrik dalga fonksiyonunun aşağıdaki determinant şeklinde yazılabileceği görülür:

$$\Psi_A(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} (\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) - \psi_2(x_1)\psi_1(x_2)), \quad (2.4.13)$$

$$\Psi(x_1, x_2) = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) \end{vmatrix}. \quad (2.4.14)$$

$N$  elektronlu sistemin antisimetrik dalga fonksiyonunu oluşturacak olursak aşağıdaki determinant elde edilmiş olur:

$$\Psi_A(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \psi_2(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix}. \quad (2.4.15)$$

Eşitlik 2.4.15' e  $N$  -elektronlu atomun bir-elektronlu dalga fonksiyonlarından oluşan Slater determinant dalga fonksiyonu denir (Slater, 1951). Satırlar bir elektronun farklı

orbitalerde bulunma olasılığını gösterir. Sütunlar ise bir orbitalde farklı elektronların bulunma olasılığını gösterir.

Bilindiği gibi determinantın iki satır ve sütunu aynı olursa determinant sıfıra eşit olur. Slater determinantında iki satır ve iki sütunun aynı olması demek dalga fonksiyonunun sıfır olması yani fiziksel sistemin o durumunun mümkün olmaması demektir. Bu durumda atomda iki elektronun dört koordinatı veya dört kuantum sayısı aynı olamaz. Buna Pauli ilkesi denir. Pauli ilkesine göre atomda iki elektron uzayın aynı noktasında aynı zamanda bulunamaz. Pauli ilkesi yalnızca antisimetrik dalga fonksiyonu için geçerlidir. Hartree-Fock teorisinde kullanılacak dalga fonksiyonunun Slater determinantı şeklinde alındığını öğrendik. Şimdi bir-elektronlu ve iki-elektronlu operatörleri tanımlayacağız:

Bir-elektronlu operatör

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.4.16)$$

şeklinde gösterilirken bir-elektronlu operatör ise

$$v(i, j) = \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.4.17)$$

şeklinde ifade edilir. Böylece elektronik Hamiltonyeni daha basit haliyle yeniden aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$\hat{H}_{el} = \sum_i h(i) + \sum_{i < j} v(i, j) + V_{NN} . \quad (2.4.18)$$

$V_{NN}$  terimini, çekirdek koordinat seti  $\{R\}$  için sabit olduğundan ihmal edebiliriz. Çünkü  $V_{NN}$ 'in ihmali sadece özdeğeri biraz ötelemektedir, özfonksiyonda hiçbir değişikliğe sebep olmaz.

Buraya kadar dalga fonksiyonunu ve Hamiltonyen'in basit halini oluşturduk. HF teorisinde Slater determinantı şeklinde alınan dalga fonksiyonunu kullanarak enerji ifadesi için kuantum mekaniğinin genel ifadesini yazacak olursak

$$E_{el} = \langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle \quad (2.4.19)$$

elde ederiz. Varyasyon teoremi yardımıyla verilen fonksiyonel uzay çerçevesinde enerjiyi minimum yapacak en iyi dalga fonksiyonunu tayin edebiliriz. Aynı zamanda doğru moleküler orbitaller de  $E_{el}$  elektronik enerjiyi minimum yapacaktır. Moleküler integraller nümerik olarak verilen baz setinin lineer toplamı şeklinde alınarak elde edilebilir.

Eğer HF enerjisini ( $E_{el}$ ), bir- ve iki-elektronlu operatörler cinsinden yazacak olursak aşağıdaki ifadeyi elde ederiz (Jensen, 1999):

$$E_{HF} = \sum_i \langle i | h | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} [ii | jj] - [ij | ji] \quad (2.4.20)$$

burada bir-elektronlu integral

$$\langle i | h | j \rangle = \int dx_1 \psi_i^*(x_1) h(x_1) \psi_j(x_1) \quad (2.4.21)$$

ve iki-elektronlu integral ise

$$[ij | kl] = \int dx_1 dx_2 \psi_i^*(x_1) \psi_j(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_k^*(x_2) \psi_l(x_2) \quad (2.4.22)$$

şeklinde gösterilir.

Bir- ve iki-elektronlu integralleri etkili olarak hesaplayan bilgisayar algoritmaları mevcuttur. HF yöntemi elektronik Schrödinger denklemini yaklaşık olarak çözmeye yarayan bir yöntemdir. Enerjiyi minimum yapan spin orbitallerinin

belirlenmesini sağlar. Elde ettiğimiz dalga fonksiyonu tek determinant şeklinde olacaktır. Yani orbitallerdeki değişimlere ( $\psi_i \rightarrow \psi_i + \delta\psi_i$ ) bağlı olarak HF enerjisini minimum yapmayı amaçlamaktadır. Belirsiz çarpanların Lagrange yöntemini uygularsak

$$L[\{\psi_i\}] = E_{HF}[\{\psi_i\}] - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} (\langle i|j \rangle - \delta_{ij}) \quad (2.4.23)$$

elde edilir. Burada  $\varepsilon_{ij}$  belirsiz Lagrange çarpanıdır,  $\langle i|j \rangle$  ise  $i$ . ve  $j$ . spin orbitalleri arasındaki örtme integralidir. Örtme integrali:

$$\langle i|j \rangle = \int \psi_i^*(x) \psi_j(x) dx \quad (2.4.24)$$

şeklinde ifade edilir. Bilindiği gibi  $\delta L = 0$  'dır. (2.4.23)' de bazı matematiksel işlemler yardımıyla Hartree-Fock denklemlerini aşağıdaki gibi elde edebiliriz:

$$h(x_1) \psi_i(x_1) + \sum_{j \neq i} \left[ \int dx_2 |\psi_j(x_2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \psi_i(x_1) - \sum_{j \neq i} \left[ \int dx_2 \psi_j^*(x_2) \psi_i(x_2) r_{12}^{-1} \right] \psi_j(x_1) \quad (2.4.25)$$

$$= \varepsilon_i \psi_i(x_1)$$

burada  $\varepsilon_i$ ,  $\psi_i$  orbitallerine karşılık gelen enerji özdeğerleridir.

Hartree-Fock denklemleri iki yolla çözülebilir. Birincisi nümerik yöntem kullanarak (tam HF), diğeri ise bir baz fonksiyonu seti kullanarak (HFR denklemleri) çözmektir. Her iki durumda da, elde edilen sonuçlar orbitallere bağlıdır. Yani öncelikle başlangıç orbitallerin tahmini oldukça önemlidir. Tekrarlama yöntemi yardımıyla tahmini başlangıç orbitallerimizi iyileştirebiliriz. Bu nedenle Hartree-Fock aynı zamanda öz-uyumlu alan yaklaşımı (Roothaan, 1960) olarak da bilinir.

Aşağıdaki gösterimde köşeli parantez içindeki ifade  $\psi_i$  spin orbitaline sahip bir elektronun, diğer elektronların ortalama yük dağılımı ile olan Coulomb etkileşimini içermektedir:

$$\sum_{j \neq i} \left[ \int dx_2 |\psi_j(x_2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \psi_i(x_1). \quad (2.4.26)$$

Bu ifade Hartree-Fock yaklaşımının aslında merkezci alan yaklaşımı olduğunu göstermektedir. Ayrıca Coulomb terimi olarak adlandırılan bu ifadeyi Coulomb operatörüyle de gösterebiliriz:

$$J_j(x_1) = \int dx_2 |\psi_j(x_2)|^2 r_{12}^{-1} \quad (2.4.27)$$

Burada Coulomb operatörünü,  $\psi_j$  orbitaline sahip elektronun yük dağılımına karşılık gelen  $x_1$  noktasında meydana gelen ortalama yerel potansiyeli veren ifade olarak tanımlamak uygundur.

Eşitlik 2.4.25' de parantez içindeki diğer terimleri basit klasik benzetim yaparak açıklamak oldukça zordur. Ortaya çıkan zorluk dalga fonksiyonunun antisimetriklik şartından kaynaklanmaktadır. Bu terime değiş-tokuş terimi denir ve

$$\sum_{j \neq i} \left[ \int dx_2 \psi_j^*(x_2) \psi_i(x_2) r_{12}^{-1} \right] \psi_j(x_1) \quad (2.4.28)$$

şeklinde gösterilir. Değiş-tokuş operatörünün  $\psi_i$  spin orbitali ile etkisi aşağıdaki gibidir:

$$K_j(x_1) \psi_i(x_1) = \left[ \int dx_2 \psi_j^*(x_2) r_{12}^{-1} \psi_i(x_2) \right] \psi_j(x_1). \quad (2.4.29)$$

Coulomb ve değiş-tokuş operatörleri cinsinden HF denklemini yeniden yazacak olursak

$$\left[ h(x_1) + \sum_{j \neq i} J_j(x_1) - \sum_{j \neq i} K_j(x_1) \right] \psi_i(x_1) = \varepsilon_i \psi_i(x_1) \quad (2.4.30)$$

eşitliğini elde ederiz. Yukarıda görüldüğü gibi Hartree-Fock denklemi bir özdeğer-özvektör denklemdir.

$$\left[ J_j(x_1) - K_j(x_1) \right] \psi_i(x_1) = 0. \quad (2.4.31)$$

Eşitlik 2.4.31' i dikkate alırsak,  $j \neq i$  kısıtlamasını toplamdan çıkarabiliriz ve Fock operatörü adı altında yeni bir operatör tanımlayabiliriz. Fock operatörü  $f(x_1)$  şeklinde gösterilir ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Fock, 1930):

$$f(x_1) = h(x_1) + \sum_j J_j(x_1) - K_j(x_1) . \quad (2.4.32)$$

Böylece Hartree-Fock denklemi,

$$f(x_1)\psi_i(x_1) = \varepsilon_i\psi_i(x_1) \quad (2.4.33)$$

şeklinde yazılır. HF denkleminin en büyük yetersizliği elektronlar arası etkileşimi yok saymasıdır ve sonuçlarının sayısal olmasıdır. Moleküllerde ise elektronik yapı hesabı yapabilmek için moleküler orbital tanımı yapmamız gerekmektedir. Daha önce de bahsettiğimiz gibi moleküler orbitalleri oluşturmak, atom orbitalini oluşturmaktan çok daha zordur. Atom orbitali atomu oluşturan çekirdeğin yarıçap vektörüne bağlıdır. Moleküler orbital ise molekülü oluşturan çekirdeklerden olan uzaklıklara (yarıçap vektörlerine) bağlı olacaktır.

Bu durumda her bir moleküler orbitali (MO), genelde atom orbitalleri olarak adlandırdığımız baz fonksiyonlarının lineer toplamı şeklinde yazılabiliriz. Buna LCAO (Lineer Combination of Atomic Orbitals) Yaklaşımı denir. Baz seti kullanımı ile Hartree-Fock denklemi Roothaan-Hall denklemlerine dönüşür (Roothaan, 1951; Hall, 1951).  $\chi$  atomik orbital baz fonksiyonunu gösterir ve aşağıdaki gibi lineer toplam olarak ifade edilir (Mulliken, 1960):

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \chi_{\mu} . \quad (2.4.34)$$

Her bir  $i$  spin orbitali için Eşitlik 2.4.34 toplamını alırız. Bu şekliyle Eşitlik 2.4.34' ü Eşitlik 2.4.32'de yazacak olursak,

$$f(x_1) \sum_{\nu} C_{\nu i} \chi_{\nu}(x_1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \chi_{\nu}(x_1) \quad (2.4.35)$$

elde ederiz. Bu eşitliği soldan  $\chi_{\mu}^*(x_1)$  ile çarpıp integralini alırsak bir matris denklemine dönüşür ve aşağıdaki gibi gösterilir:

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int dx_1 \chi_{\mu}^*(x_1) f(x_1) \chi_{\nu}(x_1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int dx_1 \chi_{\mu}^*(x_1) \chi_{\nu}(x_1). \quad (2.4.36)$$

Burada aşağıdaki matris elemanlarını kullanarak daha basit bir ifade elde ederiz:

$$S_{\mu\nu} = \int dx_1 \chi_{\mu}^*(x_1) \chi_{\nu}(x_1), \quad (2.4.37)$$

$$F_{\mu\nu} = \int dx_1 \chi_{\mu}^*(x_1) f(x_1) \chi_{\nu}(x_1). \quad (2.4.38)$$

Yukarıda  $S_{\mu\nu}$  örtme matrisi olup elemanları bir ve iki merkezli örtme integralleridir.  $F_{\mu\nu}$  ise Fock matrisidir ve her bir  $F_{\mu\nu}$  matris elemanı bir ve iki elektronlu integrallerden oluşur. Hartree-Fock-Roothaan (HFR) denklemleri matris formunda aşağıdaki şekillerde gösterilebilir:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i}, \quad (2.4.39)$$

$$FC = SC\varepsilon. \quad (2.4.40)$$

Burada  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon_i$  orbital enerjilerinin köşegen matrisidir. Eşitlik 2.4.40' dan görüldüğü gibi,  $S$  örtme matrisinin olmadığı haliyle bu ifade bir özdeğer- özvektör denklemdir. HFR denklemlerini çözmenin bir yolu da  $S$ 'i yok edecek şekilde bir dönüşüm yapmaktır. Böylelikle geriye sadece özdeğer- özvektör denklemini çözmek veya  $F$  Fock matrisini köşegenleştirmek kalacaktır. Fock matrisini köşegenleştirmek için tekrarlama (iterasyon) yöntemi kullanılır.

Eşitlik 2.4.34' den görüldüğü gibi moleküler orbitalleri oluşturan  $C_{\mu i}$  katsayılarını belirlemek oldukça önemlidir. Bu katsayıların belirlenebilmesi için Fock matrisi köşegenleştirilmelidir fakat köşegenleştirme işleminin yapılabilmesi için de bu katsayının bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle öncelikle tahmini bir moleküler orbital katsayısı belirlenir ve Fock matrisi oluşturulur. Fock matrisi köşegenleştirilir ve elde edilen yeni katsayıların bir önceki sonuçlara yakın değerleri alınıncaya kadar işlem

devam eder. Bu nedenle bu yöntem öz-uyumlu alan yaklaşımı olarak adlandırılır.

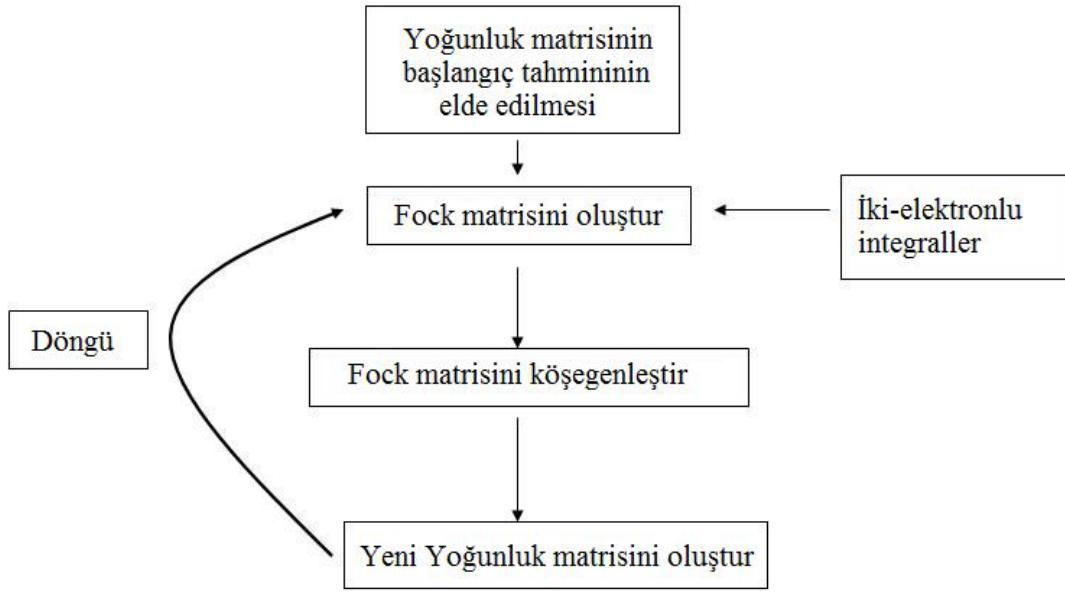
$$\begin{aligned}
\langle \chi_\mu | F | \chi_\nu \rangle &= \langle \chi_\mu | h | \chi_\nu \rangle + \sum_j^{MO_{kapalı}} \langle \chi_\mu | J_j - K_j | \chi_\nu \rangle \\
&= \langle \chi_\mu | h | \chi_\nu \rangle + \sum_j^{MO_{kapalı}} \left( \langle \chi_\mu \phi_j | g | \chi_\nu \phi_j \rangle - \langle \chi_\mu \phi_j | g | \phi_j \chi_\nu \rangle \right) \\
&= \langle \chi_\mu | h | \chi_\nu \rangle + \sum_j^{MO_{kapalı}} \sum_{\gamma\delta}^{M_{baz}} C_{\gamma j} C_{\delta j} \left( \langle \chi_\mu \chi_\gamma | g | \chi_\nu \chi_\delta \rangle - \langle \chi_\mu \chi_\gamma | g | \chi_\delta \chi_\nu \rangle \right) \\
&= \langle \chi_\mu | h | \chi_\nu \rangle + \sum_{\gamma\delta}^{M_{baz}} D_{\gamma\delta} \left( \langle \chi_\mu \chi_\gamma | g | \chi_\nu \chi_\delta \rangle - \langle \chi_\mu \chi_\gamma | g | \chi_\delta \chi_\nu \rangle \right)
\end{aligned} \tag{2.4.41}$$

Burada  $h$  bir-elektronlu terim,  $g$  ise iki-elektronlu terimdir.  $D_{\gamma\delta}$  yoğunluk matrisi olup iki elektronlu integrallerde ortaya çıkan moleküler orbital katsayılarının yoğunluğunu temsil eder:

$$D_{\gamma\delta} = \sum_j^{M_{kapalı}} C_{\gamma j} C_{\delta j} \tag{2.4.42}$$

şeklinde ifade edilir.

Eşitlik 2.4.42' den açıkça görülebileceği gibi,  $D_{\gamma\delta}$  yoğunluk matrisinin tayin edilebilmesi Fock matrisinin oluşturulabilmesi ve köşegenleştirilebilmesi için oldukça önemlidir. HFR denklemlerinin çözülebilmesi için tekrarlama yönteminin kullanıldığından bahsetmiştik. Bu yöntem şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir:



**Şekil 2.7.** HFR denklemlerinin çözümü için öz-uyumlu alan yaklaşımı uygulanarak elde edilen tekrarlama yönteminin şematik gösterimi

Yukarıdaki şemadan görüldüğü gibi Fock matrisini oluşturabilmek için bir- ve iki-elektronlu integrallerin hassas bir şekilde hesaplanabilmesi oldukça önemlidir.

## 2.5. Baz Fonksiyonları

Bilindiği gibi ab initio yöntemleri deneysel verileri kullanmadan Schrödinger denklemini çözmeyi amaçlamaktadır. Schrödinger denklemini çözmek için kullanılan yaklaşık yöntemlerde elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlarla kıyaslanır. Aslında ab initio yöntemlerde, deneysel veriler hesaplamalarda direkt kullanılsa da dolaylı olarak hesaplama yönteminin doğru seçilmesinde etkilidir.

Tüm ab initio yöntemlerinin en temel yaklaşımlarından biri de baz seti yaklaşımıdır. Matematiksel formu ve yapısı bilinmeyen bir fonksiyon örneğin bir moleküler orbital düşünelim. Bu moleküler orbitali bilinen bir fonksiyon seti kullanarak türetmek eğer kullanılan baz seti tam ise kesin sonuç elde etmek demektir (Jensen, 1999).

İkiden fazla parçacık içeren herhangi bir sistem için Schrödinger denklemini çözmek istediğimizde sistemi temsil eden dalga fonksiyonunu tahmin etmemiz

gerekmektedir. Daha önceden bilinen formüllere benzer fonksiyonlar kullanarak tahmine başlayabiliriz. Yani s,p,d,f... atomik orbitallerine benzer fonksiyonları seçmeliyiz. Bu noktada baz seti kullanımı oldukça önemlidir çünkü baz setleri s,p,d,f... benzeri fonksiyonlar setidir ve elektronun tüm sistemlerdeki davranışını açıklamada yardımcı olur. Kullanışlı bir baz fonksiyonu iki şartı sağlamalıdır. Birincisi orijinde zirve durumunda olmalı (Kato, 1957), ikincisi ise sonsuzda üstel olarak azalmalıdır (Agmon, 1982).

Ancak tam baz seti kullanımı sonsuz sayıda fonksiyon kullanımı demektir ki bu gerçek hesaplamalar için mümkün değildir. Bir moleküler orbital, tam baz setini kapsayan sonsuz koordinat sisteminde bir fonksiyon olarak düşünülebilir. Sonlu sayıda baz seti kullanıldığında sadece moleküler orbitalin seçilen baz fonksiyonuna bağlı koordinat eksenlerindeki bileşenleri elde edilebilir. Yani baz setinin sayısı azaldıkça doğru temsil de zayıflar.

Ab initio yöntemlerinden biri olan HFR denklemlerinin hesaplama başarısı bu baz setinin dördüncü kuvveti ( $M_{baz}^4$ ) ile orantılıdır. Bu nedenle hesaplama kolaylığı açısından kullanılan baz setinin mümkün olduğu kadar doğruluktan uzaklaşmayacak şekilde küçük olması gerekmektedir. Kısaca atomik ve moleküler elektronik yapı hesaplamalarında doğru sonuç alabilmek seçilen baz setinin fiziksel sisteme uygun olarak doğru seçilmesine ve sayısına bağlıdır.

En belirgin atomik orbital hidrojen benzeri atomik orbitalidir (HAO). Hidrojen benzeri atomik orbitali pratikte pek rağbet görmez fakat Schrödinger denklemi yalnızca bir elektronlu hidrojen atomu için tam olarak çözülebilmiştir. Bu sebepten çok elektronlu atom ve moleküllerin elektronik yapı hesabında kullanılan yaklaşık yöntemlerin etkinliği bu tip atomik orbitaller yardımıyla test edilebilmektedir.

Bilindiği gibi dalga fonksiyonu açısal ve radyal olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır. Atomda elektronların hareket ettiği alan, küresel simetrik özelliğe sahip olduğundan ve bir elektronlu Schrödinger denkleminin açısal kısmı  $V(r)$  potansiyelinden bağımsız olduğundan tüm atomlar için açısal Schrödinger denkleminin

çözümü  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  kompleks küresel harmonikleri verir. Küresel koordinatlarda dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi gösterilir:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (2.5.1)$$

Burada  $n, l, m$  kuantum sayıları olmak üzere  $R_{nl}(r)$  radyal kısmı,  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  ise açısal kısmı göstermektedir (Condon ve Shortley, 1970). Radyal kısım için,

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left( E - V(r) - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right) R = 0 \quad (2.5.2)$$

Eşitlik 2.5.2 çözümlendiğinde genelleştirilmiş Laguerra polinomları elde edilir ve çok elektronlu atom için hidrojen benzeri atomun dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi gösterilir:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = N \left( \frac{2Zr}{n} \right)^l L_{n+l}^{2l+1} \left( \frac{2Zr}{n} \right) e^{-Zr/n} Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (2.5.3)$$

Burada  $N$  normlaştırma katsayısı,  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  kompleks küresel harmonikler ve  $L_{n+l}^{2l+1}(x)$  ise genelleştirilmiş Laguerre polinomları diye adlandırılır.

Görüldüğü gibi fiziksel sistem için baz fonksiyonu seçiminde dalga fonksiyonunun radyal kısmının belirlenmesi esas problemdir. Açısal kısım için küresel harmoniklerin kullanımı uygundur. Dalga fonksiyonunun radyal kısmı bakımından değişiklik gösteren atomik orbitallerden en yaygın olarak kullanılanları Slater tipi orbital (STO) ve Gauss tipi orbitaldir (GTO). Şimdi kısaca bu atomik orbitallerden bahsedelim.

### 2.5.1. Slater Tipi Orbitaller (STO)

Slater tipi orbitaller ilk defa 1930 yılında Slater (Magnasco, 2009) tarafından ileri sürülmüştür. (2.5.1)' den görüldüğü gibi verilen dalga fonksiyonu tam değildir. Özellikle en belirgin yetersizlik radyal fonksiyonun sıfır noktaları içermemesidir. Slater ve Zener (1930) elektronik yapı hesabında ortaya çıkan integrallerin hesabındaki karışıklıkları ortadan kaldırmak için bazı önerilerde bulunmuştur.

Slater dalga fonksiyonunun radyal kısmında ortaya çıkan  $r$  ' nin en yüksek dereceden kuvvetinin hesaplamaları için etkili olacağını düşünmüştür. Hartree-Fock yaklaşımında incelenen elektronun diğer elektronların ortalama alanında ve çekirdeğin alanında hareket ettiği düşünülür. Bu yaklaşımdan yola çıkarak Zener (1930), çekirdek yükü  $Z$  ' nin geriye kalan elektronlar tarafından perdelendiğini ( $Z_{etk} = Z - s_i$ ) böylelikle etkin çekirdek yükü tanımlamanın mümkün olduğunu ileri sürmüştür. Slater (1930), Zener' in bu düşüncesini dikkate alarak yeni basit bir radyal fonksiyon oluşturmuştur:

$$R_n(\zeta; r) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (2.5.1.1)$$

burada  $n$  etkin baş kuantum sayısıdır ve kesirli değerler de alabilir.  $\zeta$  ise perdeleme sabitidir ve

$$\zeta_i = \frac{Z - s_i}{n_i} \quad (2.5.1.2)$$

şeklinde gösterilir. Burada  $s_i$ ,  $i$  numaralı elektronun perdeleme miktarını göstermektedir. Slater yapmış olduğu çalışmalarda (Slater, 1930),  $s_i$  değerinin hesaplanabilmesi için bazı kurallar önermiştir. Günümüzde perdeleme sabitinin en iyi değeri HFR denklemlerinden, enerjinin minimumluğu ile belirlenmektedir.

Slater o dönemde atom ve moleküllerin özellikleri için tüm teorik ve deneysel sonuçları değerlendirerek tek elektronlu Slater dalga fonksiyonunu aşağıdaki gibi belirledi:

$$\chi_{nlm}(\zeta; r, \theta, \varphi) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\zeta r} \cdot S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.5.1.3)$$

Eşitlik 2.5.1.3' de  $S_{lm}(\theta, \varphi)$  küresel harmoniklerdir ve

$$S_{lm}(\theta, \varphi) = P_{l|m}(\cos \theta) \Phi_m(\varphi) \quad (2.5.1.4)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $P_{l|m|}$  Legendre polinomlarıdır. Kompleks küresel harmonikler için

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad (2.5.1.5)$$

reel küresel harmonikler için ise

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi(1+\delta_{m0})}} \begin{cases} \cos|m|\varphi & m \geq 0 \\ \sin|m|\varphi & m < 0 \end{cases} \quad (2.5.1.6)$$

şeklinde alınır.

Eşitlik 2.5.1.3' e Slater atomik orbitali de denir. Elektronik yapı hesabında atom ve moleküller için HFR denklemlerinde ortaya çıkan çok merkezli integralleri STO bazında çözmek oldukça zordur. Bu problemler bilgisayar teknolojisindeki gelişmeler sayesinde büyük oranda ortadan kalkmıştır.

## 2.5.2 Gauss Tipi Orbitaller (GTO)

Gauss tipi orbitaller (GTO) ilk defa Boys (1950) ve McWeeny (1950) tarafından ileri sürülmüştür. Atomik ve moleküler yapı hesaplamalarında ortaya çıkan çok merkezli integrallerin hesaplanmasında sağladığı kolaylık bakımından GTO' lar günümüzde oldukça rağbet görmektedir. Gauss tipi orbitaller küresel koordinatlarda genel haliyle aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\chi_{n\ell m}(\zeta, r, \theta, \varphi) = A_{n\ell m} e^{-\zeta r^2} S_{\ell m}(\theta, \varphi). \quad (2.5.2.1)$$

Burada  $A_{n\ell m}$  normlaştırma katsayısıdır.  $S_{\ell m}(\theta, \varphi)$  ise Eşitlik 2.5.1.4' de belirttiğimiz küresel harmoniklerdir.

Görüldüğü gibi iki Gauss fonksiyonunun çarpımı yine bir Gauss fonksiyonuna gelmektedir. Bu yaklaşım Gauss tipi atomik orbitallerin atomik ve moleküler HFR denklemlerinde ortaya çıkan çok merkezli integrallerin hesaplanmasında oldukça kolaylık sağlamaktadır.

s fonksiyonları

p fonksiyonları

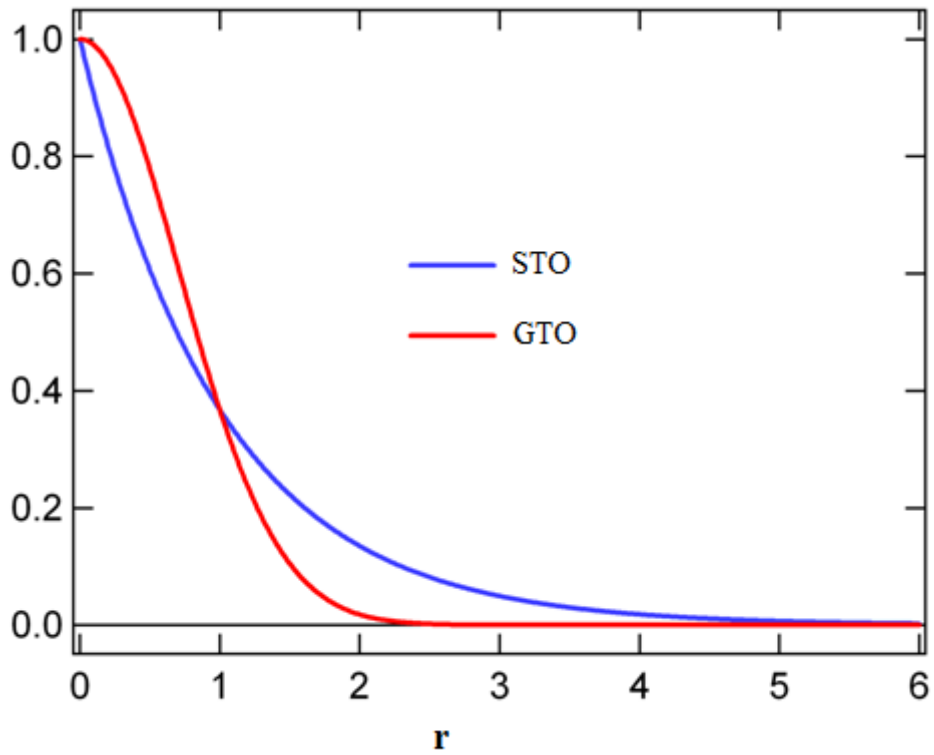
d fonksiyonlar

$$l=0 \quad \left\{ e^{-\zeta r^2} \right.$$

$$l=1 \quad \left\{ \begin{array}{l} xe^{-\zeta r^2} \\ ye^{-\zeta r^2} \\ ze^{-\zeta r^2} \end{array} \right.$$

$$l=2 \quad \left\{ \begin{array}{l} x^2 e^{-\zeta r^2} \\ y^2 e^{-\zeta r^2} \\ z^2 e^{-\zeta r^2} \\ xye^{-\zeta r^2} \\ xze^{-\zeta r^2} \\ zye^{-\zeta r^2} \end{array} \right.$$

Şekil 2.8. Gauss tipi atomik orbitallerden bazılarının gösterimi

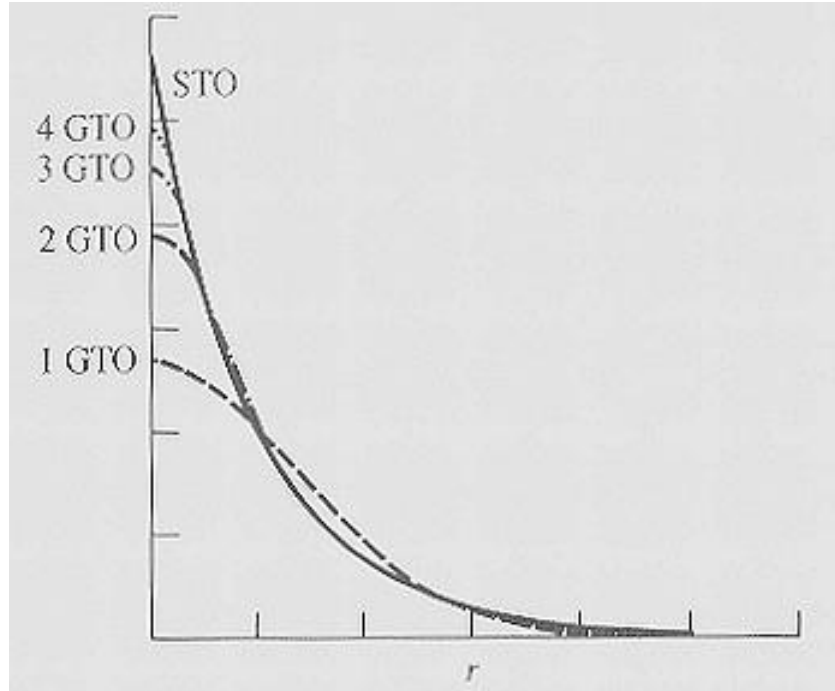


Şekil 2.9. STO ve GTO kıyaslaması

Fakat GTO'lar STO'lara göre fiziksel sistemi doğru temsilde zayıftır. Çünkü GTO' lar çekirdeğe yakın ve çekirdekten uzak mesafelerde deneysel sonuçlarla uyum sağlamamaktadır. Yani doğru orbital şekline sahip değildir. Bilim adamları bu durumları göz önünde bulundurarak, Slater tipi orbitalleri Gauss fonksiyonlarının lineer toplamı şeklinde yazılabileceğini göstermiştir:

$$\chi_{STO} = \sum_{i=1}^N c_i \chi_{GTO}(\zeta_i) \quad (2.5.2.2)$$

Literatürde bu yaklaşım STO- $n$  G olarak da bilinir. Burada  $n$  lineer toplamdaki Gauss tipi fonksiyonların sayısıdır ve şematik olarak aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



**Şekil 2.10.** STO- $n$  G gösterimi

Şekil 2.9' dan görüldüğü gibi toplamdaki GTO'lerin sayısı ne kadar fazla olursa gerçek Slater tipi orbitaline o kadar yaklaşmış oluruz. Fakat bu durumda da lineer toplamdaki  $c_i$  katsayılarının hesaplanmasında zorluklar ortaya çıkmaktadır.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Birleşik HFR Denklemleri

Atom ve molekül fiziğinde HF yönteminin başlıca uygulaması durgun çekirdeklerle elektronların etkileşim halinde olduğu sadece Coulomb hamiltonyeni içeren Coulomb sistemleri üzerine çalışmalarını içermektedir. Nükleer fizikte HF metodunun çekirdeğin taban durumu için uygulanması oldukça yenidir. Kısıtlı Hartree-Fock (RHF) teorisi atom ve moleküllerin elektronik yapısını tanımlamada yaygın olarak kullanılır. Kapalı kabuklu sistemler için RHF dalga fonksiyonu spin orbitallerinin antisimetrik çarpımı şeklinde alınabilirken, açık kabuklu sistemler için toplam dalga fonksiyonu Slater determinantların lineer toplamı şeklinde alınır. Bu durumda Roothaan'ın açık kabuklu RHF metodu (Guseinov, 1998b) rastgele açık-kabuk durumlarına genişletilemez. Roothaan'ın kapalı ve açık kabuklu durumlar için geliştirmiş olduğu yaklaşımda özellikle açık kabuklu sistemlerde aşılması zor üç durum vardır:

1. Fock operatörünü ve toplam enerji ifadesini sadece bir-indisli Coulomb ve değiş-tokuş operatörleri ile iki-indisli Coulomb ve değiş-tokuş integrallerini kullanarak tanımlamak mümkün değildir.
2. Genelde, açık kabuklu sistemlerde enerji matrisinde ortaya çıkan köşegen dışı Lagrange çarpanları  $\varepsilon_{ij}$  'leri orbitallerin uygun birim dönüşümü ile yok etmek mümkün değildir.
3. Tek bir Fock operatörü ortaya çıkmamaktadır. Tek bir Fock operatörünün oluşturulması sadece hesaplama kolaylığı sağlamaz aynı zamanda tüm açık-kapalı kabuklu orbitallerin belirlenmesi için de oldukça önemlidir.

Guseinov'un ileri sürdüğü kısıtlı açık-kabuk HF teorisi (Guseinov, 1998b) bu zorlukları ortadan kaldırmaktadır ve herhangi açık kabuklu bir sistemin tek konfigürasyonunun çok-determinantlı durumu için uygulanabilmektedir.

Atomik moleküler ve nükleer sistemlerin açık-kabuklu HF teorisi için Guseinov  $N$  parçacıklı birleşik Hamiltonyeni kullanmıştır (Guseinov, 2007) ve

$$\hat{H}^\omega = \sum_{\mu=1}^N \left( -\frac{1}{2m^{\omega-1}} \nabla_\mu^2 - \delta_{\omega 1} \sum_a \frac{Z_a}{r_{a\mu}} \right) + \sum_{\mu=1}^{N-1} \sum_{\nu=\mu+1}^N f^\omega(x_{\mu\nu}) \quad (3.1.1)$$

şeklinde ifade etmiştir. Burada  $f^{\omega}(x_{\mu\nu})$  elektronlar ( $\omega=1$ ) ve çekirdekler ( $\omega=2$ ) için itici veya çekici etkileşim potansiyellerini göstermektedir.  $m$  çekirdeğin kütlesidir. Pauli ilkesine uyan parçacıklar (fermiyonlar) dikkate alınarak dalga fonksiyonlarını antisimetrik Slater determinantları şeklinde alırız.  $N$  parçacıklı açık-kabuklu sistem için Slater determinantı aşağıdaki gibi yazılır (Guseinov, 1998a; 1998b):

$$U(u_{n_{N-k+1}}(x_{N-k+1}) \dots u_{n_N}(x_N)) \equiv U(u_{n_1}(x_1) u_{n_2}(x_2) \dots u_{n_{N-k}}(x_{N-k}) u_{n_{N-k+1}}(x_{N-k+1}) \dots u_{n_N}(x_N)) =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_{n_1}(x_1) & u_{n_2}(x_1) & \dots & u_{n_{N-k}}(x_1) & u_{n_{N-k+1}}(x_1) & \dots & u_{n_N}(x_1) \\ u_{n_1}(x_2) & u_{n_2}(x_2) & \dots & u_{n_{N-k}}(x_2) & u_{n_{N-k+1}}(x_2) & \dots & u_{n_N}(x_2) \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ u_{n_1}(x_N) & u_{n_2}(x_N) & \dots & u_{n_{N-k}}(x_N) & u_{n_{N-k+1}}(x_N) & \dots & u_{n_N}(x_N) \end{vmatrix}, \quad (3.1.2)$$

burada  $n \equiv im_t^{\omega-1} m_s$  ve  $x \equiv xyz\kappa^{\omega-1} \sigma$  olup,  $u_n(x) \equiv u_i(xyz) v_{m_t}^{\omega-1}(\kappa) u_{m_s}(\sigma)$  terimleri isospin-spin orbitallerini,  $u_i(xyz)$ ,  $v_{m_t}(\kappa)$  ve  $u_{m_s}(\sigma)$  ise uzaysal, isospin ve spin dalga fonksiyonlarını göstermektedir. Atom ve moleküller için  $u_n(x) \equiv u_i(xyz) u_{m_s}(\sigma)$  spin orbitali, isospin-spin orbitalinin  $\omega=1$  için özel durumuna eşittir. Eşitlik 3.1.2' de ortaya çıkan  $(u_{n_1}, u_{n_2}, \dots, u_{n_{N-k}})$  ve  $(u_{n_{N-k+1}}, \dots, u_{n_N})$  terimleri kapalı-açık sistemler için ortonormal isospin-spin orbital setidir ve  $0 \leq k \leq N$ 'dir. Ayrıca Eşitlik 3.1.2 şeklindeki düzen için tüm ortonormal ve bağımsız Slater determinantları elde edilebilir. Bu determinant içinde ilk  $N-k$  ortonormal ve bağımsız isospin-spin orbitalleri aynıdır (kapalı-kabuk) ve yine aynı şekilde diğer tüm  $k$  isospin-spin orbitalleri de farklıdır (açık-kabuk).

Orbitaller ve Slater determinantları ortonormal seti şekillendirir:

$$\int u_i^* u_s dv = \delta_{is} \quad (3.1.3)$$

$$\sum_k v_{m_t}^*(\kappa) v_{m_t'}(\kappa) = \delta_{m_t m_t'} \quad (3.1.4)$$

$$\sum_{\sigma} u_{m_s}^*(\sigma) u_{m'_s}(\sigma) = \delta_{m_s m'_s} \quad (3.1.5)$$

$$\int U^* U' d\tau = \delta_{UU'}. \quad (3.1.6)$$

Uygun uzay, spin ve isospin simetrisine sahip birleşik atomik-moleküler ve nükleer sistemlerin multideterminantlı tek bir konfigürasyon durumu için enerjinin beklenen değeri aşağıdaki gibi yazılır (Guseinov, 2007):

$$E^{\omega} = \omega \left[ 2 \sum_i^n f_i h_i + \sum_{ijkl}^n (2\omega A_{kl}^{ij} J_{kl}^{ij} - B_{kl}^{ij} K_{kl}^{ij}) \right]. \quad (3.1.7)$$

Burada  $n = n_c + n_o$  kapalı ( $n_c$ ) ve açık ( $n_o$ ) kabuklu dolu orbitallerin sayısıdır,  $1 \leq i, j, k, l \leq n$  ve  $\omega = 1, 2$  şeklindedir.  $f_i$  ise  $i$ . kabuğun kesirli doluluğunu temsil eder ve aşağıdaki gibi yazılır:

$$f_i = \frac{N_i}{N_{0i}} \quad (3.1.8)$$

$N_{0i}$  ve  $N_i$  sayıları sırasıyla  $i$ . kabuğun durum sayısını ve parçacık sayısını göstermektedir. Eşitlik 3.1.7' de ortaya çıkan  $A_{kl}^{ij}$  ve  $B_{kl}^{ij}$  katsayıları izdüşüm-yansıma katsayılarıdır. Kapalı-kapalı ve kapalı-açık kabuklu sistemlerin etkileşim enerjileri için ( $1 \leq i, j \leq n_c, 1 \leq k, l \leq n$  ve  $1 \leq i, j \leq n, 1 \leq k, l \leq n_c$ ),  $A_{kl}^{ij}$  ve  $B_{kl}^{ij}$  izdüşüm-yansıma katsayıları aşağıdaki gibi belirlenir:

$$A_{kl}^{ij} = B_{kl}^{ij} = f_i f_k \delta_{ij} \delta_{kl}. \quad (3.1.9)$$

Açık-açık kabuk etkileşim enerjileri durumunda ( $n_c + 1 \leq i, j \leq n$  ve  $n_c + 1 \leq k, l \leq n$ ) ise,  $A_{kl}^{ij}$  ve  $B_{kl}^{ij}$  izdüşüm-yansıma katsayılarının belirlenebilmesi için çalışmalar devam etmektedir.

Atomik-moleküler ve nükleer sistemler için Eşitlik 3.1.7 şeklinde birleşik enerji ifadesini yazabilmek için, (indirgenemez  $\Gamma$  gösterimi altında)  $\psi_{M_{\Gamma}}^{\Gamma}$  multideterminantlı dalga fonksiyonlarının dejenere toplam ortonormal seti için  $E^{\omega}$  enerjinin ortalama beklenen değeri varsayımından gidilerek aşağıdaki eşitlik elde edilmiş olur:

$$E_{\Gamma}^{\omega} = \frac{1}{N_{\Gamma}} \sum_{M_{\Gamma}} \int \psi_{M_{\Gamma}}^{\Gamma*} \hat{H} \psi_{M_{\Gamma}}^{\Gamma} d\tau \quad (3.1.10)$$

burada

$$\psi_{M_{\Gamma}}^{\Gamma} = \begin{cases} \psi_{M_L M_T M_S}^{LTS} \\ \psi_{M_L M_S}^{LS} \\ \psi_{M_{\Lambda} M_S}^{\Lambda S} \\ \psi_{M_{\Gamma} M_S}^{\Gamma S} \end{cases}, N_{\Gamma} = \begin{cases} (2L+1)(2T+1)(2S+1) & \text{Çekirdek için} \\ (2L+1)(2S+1) & \text{Atom için} \\ (2-\delta_{\Lambda 0})(2S+1) & \text{Lineer moleküller için} \\ \Gamma_d(2S+1) & \text{Lineer olmayan moleküller için} \end{cases} \quad (3.1.11)$$

şeklindedir ve yukarıda gösterilen  $L$ ,  $T$  ve  $S$  terimleri sırasıyla toplam orbital, isospin ve spin kuantum sayılarıdır.

Eşitlik 3.1.7' de ortaya çıkan  $h_i$ ,  $J_{kl}^{ij}$  ve  $K_{kl}^{ij}$  integralleri sırasıyla aşağıdaki gibidir:

$$h_i = \int u_i^*(\vec{r}_1) \hat{h} u_i(\vec{r}_1) dv_1, \quad (3.1.12)$$

$$J_{kl}^{ij} = \int u_i^*(\vec{r}_1) \hat{J}_{kl}(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_1) dv_1 = \int u_k^*(\vec{r}_2) \hat{J}_{ij}(\vec{r}_2) u_l(\vec{r}_2) dv_2, \quad (3.1.13)$$

$$K_{kl}^{ij} = \int u_i^*(\vec{r}_1) \hat{K}_{kl}(\vec{r}_1) u_j(\vec{r}_1) dv_1 = \int u_k^*(\vec{r}_2) \hat{K}_{ij}(\vec{r}_2) u_l(\vec{r}_2) dv_2 \quad (3.1.14)$$

ve

$$\hat{h} = -\frac{1}{2m^{\omega-1}} \nabla_1^2 - \delta_{\omega 1} \sum_a \frac{Z_a}{r_{a1}}, \quad (3.1.15)$$

$$\hat{J}_{kl}(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_1) = \left( \int u_k^*(\vec{r}_2) f(x_{21}) u_l(\vec{r}_2) dv_2 \right) \phi(\vec{r}_1), \quad (3.1.16)$$

$$\hat{K}_{kl}(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_1) = \left( \int u_k^*(\vec{r}_2) f(x_{21}) \phi(\vec{r}_2) dv_2 \right) u_l(\vec{r}_1). \quad (3.1.17)$$

şeklinde de gösterilebilir.

Tek determinanlı kapalı-kabuk durumunda  $f_i = f_k = 1$  ve  $A_{kl}^{ij} = B_{kl}^{ij} = \delta_{ij} \delta_{kl}$  'dır.

Böylelikle Eşitlik 3.1.7,  $h_i, J_{kk}^{ii}$  ve  $K_{kk}^{ii}$  integralleri kullanılarak aşağıdaki gibi yeniden yazılabilir:

$$E^\omega = \omega \left[ 2 \sum_i^n h_i + \sum_{ik}^n (2\omega J_{kk}^{ii} - K_{kk}^{ii}) \right] \quad (3.1.18)$$

burada  $J_{kk}^{ii}$  ve  $K_{kk}^{ii}$  Roothaan'ın kapalı-kabuk HF teorisinin iki-indisli integralleridir.

$E^\omega$  enerji ifadesi için elde edilen Eşitlik 3.1.7, herhangi sayıda açık kabuk sistemli tek konfigürasyon için geneldir. Atomik moleküler ve nükleer yapı teorilerinde ortaya çıkan orbitaller genelde basit atomik orbitallerin lineer kombinasyonu şeklinde alınır. Buna literatürden bilindiği gibi LCAO yöntemi denir ve aşağıdaki gibi gösterilir (Roothaan, 1951):

$$u_i = \sum_q \chi_q C_{qi} . \quad (3.1.19)$$

Eşitlik 3.1.19 dikkate alındığında HFR denklemleri aşağıdaki şekilde yazılır:

$$\sum_q (\hat{F}_{pq}^i - \varepsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0 \quad (3.1.20)$$

burada  $S_{pq}$  örtme integrali olup  $\hat{F}_{pq}^i$ ,  $h_{pq}$  ve  $\hat{G}_{pq}^i$  bir ve iki elektronlu terimlerinden oluşan Fock operatörüdür ve

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q dv , \quad (3.1.21)$$

$$\hat{F}_{pq}^i = f_i h_{pq} + \hat{G}_{pq}^i, \quad (3.1.22)$$

$$h_{pq} = \int \chi_p^* \left( -\frac{1}{2m^{\omega-1}} \nabla_1^2 - \delta_{\omega 1} \sum_a \frac{Z_a}{r_{a1}} \right) \chi_q dv_1 , \quad (3.1.23)$$

$$\hat{G}_{pq}^i = \sum_{j,rs} \left( 2\omega \hat{a}_{rs}^{ij} I_{rs}^{pq} - \hat{b}_{rs}^{ij} K_{rs}^{pq} \right) \quad (3.1.24)$$

şeklinde ifade edilir.

Eşitlik 3.1.24' de ortaya çıkan  $\hat{a}_{rs}^{ij}$  ve  $\hat{b}_{rs}^{ij}$  izdüşüm-yansıma operatörleri, aşağıdaki gibi doğrudan moleküler orbitallerin lineer kombinasyon katsayıları ile belirlenirler:

$$\hat{a}^{ij} = C\hat{A}^{ij}C^+, \quad (3.1.25)$$

$$\hat{b}^{ij} = C\hat{B}^{ij}C^+ \quad (3.1.26)$$

ayrıca  $\hat{a}^{ij}$  ve  $\hat{b}^{ij}$  operatörleri

$$\hat{a}^{ij}C_{qi} = a^{ij}C_{qj}, \quad (3.1.27)$$

$$\hat{b}^{ij}C_{qi} = b^{ij}C_{qj} \quad (3.1.28)$$

şeklinde de gösterilir. Eşitlik 3.1.24' deki  $I_{rs}^{pq}$  ve  $K_{rs}^{pq}$  integralleri ise aşağıdaki gibi belirlenir:

$$I_{rs}^{pq} = \iint \chi_p^*(x_1)\chi_r^*(x_2)f(x_{21})\chi_q(x_1)\chi_s(x_2)dv_1dv_2, \quad (3.1.29)$$

$$K_{rs}^{pq} = \iint \chi_p^*(x_1)\chi_r^*(x_2)f(x_{21})\chi_s(x_1)\chi_q(x_2)dv_1dv_2. \quad (3.1.30)$$

Kapalı kabuklu atomik ve moleküler sistemler için ( $f_i = f_k = 1$  için) CHFR denklemleri aşağıdaki hale gelir:

$$\sum_q (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq})C_{qi} = 0 \quad (3.1.31)$$

burada

$$F_{pq} = h_{pq} + G_{pq}, \quad (3.1.32)$$

$$G_{pq} = \sum_{rs} \rho_{rs}^* (2I_{rs}^{pq} - K_{rs}^{pq}), \quad (3.1.33)$$

$$\rho = CC^+ \quad (3.1.34)$$

şeklindedir.

### 3.2. Guseinov $\Psi^\alpha$ - Ekspansiyel Tipi Orbitaleri ( $\Psi^\alpha$ -ETO) ve Bir Bölge Toplama Teoremleri

Ab initio kuantum kimyasında baz seti olarak Gauss tipi atomik orbitaller (GTO) kullanılmaktadır. Diğer yandan daha önce de bahsettiğimiz gibi GTO' lar büyük mesafelerde ve orjinde çekirdeğin fiziksel özelliklerini açıklamada yetersizdir. Böylece hesaplamalarda ekspansiyel tipi orbitallerin (ETO) kullanımı yaygınlaşmıştır çünkü ETO' lar moleküler hesaplamalarda çekirdeğin zirve durumunu ve büyük mesafelerdeki ekspansiyel davranışına uymaktadır. Ancak çok merkezli moleküler integrallerde ortaya çıkan hesaplama zorlukları nedeniyle ETO' ların kuantum kimyasında kullanımı oldukça kısıtlıdır. Son yıllarda çok merkezli integrallerin hesaplanması için geliştirilen etkili yöntemlerde ETO' ların kullanımı yeniden ilgi çekmektedir (Jones, 1997; Kennedy ve Zhao, 1999; Magnasco ve ark., 1999; Barnett, 2000; Rico ve ark., 2000; Magnasco ve Rapallo, 2000; Guseinov, 2001). Özellikle bu yöntemlerden en yaygın olanı, ETO' ların tam ortonormal seti cinsinden Slater tipi orbitallerin (STO) baz seti olarak kullanımıdır. Farklı açılım katsayılarının belirlenmesinde ETO' ların çok sayıda farklı tam ve ortonormal seti kullanılabilir. Bu oldukça önemlidir çünkü seçilen baz set seri açılımının yığılma oranını belirler.

Guseinov (Guseinov, 2002a) çalışmasında ETO' ların tam ortonormal seti için genel analitik bağıntıları kullanarak STO taşınması için farklı açılım katsayılı tek bir formül elde etmiştir. Ele alınan yöntemde STO' ların lineer kombinasyonu dikkate alınmıştır ve elde edilen taşıma formülleri keyfi seçilmiş ETO' lar kullanarak çok merkezli integraller için kullanılmaktadır.

ETO' ların tam ve ortonormal seti bir ekspansiyel olup genelleşmiş Laguerre polinomunun çarpımı şeklinde gösterilebildiği için STO' ların lineer kombinasyonu şeklinde alınabilmektedir. Aslında STO' ları taşımak için geliştirilen açılım formüllerinde ETO setinin kullanılma sebebi de budur. Laguerre polinomlarının her bir çeşidi ETO' lara gitmektedir ( $L_{n+l}^{2l+1}$ ,  $L_{n+l+1}^{2l+2}$ ,  $L_{n+l+2}^{2l+3}$ , ...). Genelleşmiş Laguerre polinomları cinsinden yazılabilen ETO' ların tam ve ortonormal seti aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Guseinov, 2002a):

$$\Psi_{nlm}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}) = R_{nl}^{\alpha}(\zeta, r) S_{lm}(\theta, \varphi), \quad (3.2.1)$$

$$R_{nl}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}) = (-1)^{\alpha} \left[ \frac{(2\zeta)^3 (n-l-1)!}{(2n)^{\alpha} [(n+l+1-\alpha)!]^3} \right]^{1/2} (2\zeta r)^l e^{-\zeta r} L_{n+l+1-\alpha}^{2l+2-\alpha}(2\zeta r) \quad (3.2.2)$$

burada  $\alpha = 1, 0, -1, -2, -3, \dots$  olup öz-sönümlenme kuantum sayısı olarak adlandırılmaktadır. Genelleşmiş Laguerre polinomları aşağıdaki bağıntıyla tanımlanmaktadır:

$$L_q^p(x) = \sum_{i=0}^{q-p} (-1)^{p+i} \frac{(q!)^2}{i!(p+i)!(q-p-i)!} x^i. \quad (3.2.3)$$

Eşitlik 3.2.1' deki  $S_{lm}$  fonksiyonları bilindiği gibi normalleşmiş kompleks ( $S_{lm} \equiv Y_{lm}$ ) veya gerçek küresel harmoniklerdir. Eşitlik 3.2.1' in fonksiyon notasyonundan dolayı  $\Psi^{\alpha}$ -eksponansiyel tipi orbitaller ( $\Psi^{\alpha}$ -ETO) şeklinde adlandırılmaktadır.  $\alpha$ ' nın aldığı değerlere göre  $\Psi^{\alpha}$ -ETO tam ortonormal sete dönüşmektedir.  $\Psi^{\alpha}$ -ETO' lar,  $(n'/\zeta r)^{\alpha}$  ağırlık fonksiyonu için de ortonormaldir:

$$\int \Psi_{nlm}^{\alpha*}(\zeta, \vec{r}) \left( \frac{n'}{\zeta r} \right)^{\alpha} \Psi_{n'l'm'}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}) dV = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (3.2.4)$$

Eşitlik 3.2.3' de tanımlanan genelleşmiş Laguerre polinomlarını  $x = 2\zeta r$  üssü şeklinde göstererek elde edilen,  $\Psi^{\alpha}$ -ETO' ların STO' lara dönüşüm ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$\Psi_{nlm}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}) = \sum_{n'=l+1}^n \omega_{nn'}^{\alpha l} \chi_{n'lm}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}) \quad (3.2.5)$$

ve ayrıca

$$\chi_{nlm}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}) = \sum_{n'=l+1}^n \bar{\omega}_{nn'}^{\alpha l} \Psi_{n'lm}^{\alpha}(\zeta, \vec{r}) \quad (3.2.6)$$

şeklindedir. Burada  $\omega_{nn'}^{\alpha l}$  ve  $\bar{\omega}_{nn'}^{\alpha l}$  katsayıları

$$\omega_{nn'}^{\alpha l} = (-1)^{n'-l-1} \left[ \frac{(n'+l+1)!}{(2n)^\alpha (n'+l+1-\alpha)!} F_{n'+l+1-\alpha}(n+l+1-\alpha) \right]^{1/2} \times F_{n'-l-1}(n-l-1) F_{n'-l-1}(2n') \quad (3.2.7)$$

$$\bar{\omega}_{nn'}^{\alpha l} = (-1)^{n'-l-1} \times \left[ \frac{(2n')^\alpha (n+l+1-\alpha)! F_{n'+l+1-\alpha}(n+l+1-\alpha) F_{n'-l-1}(n-l-1)}{(n+l+1)! F_{n-l-1}(2n)} \right]^{1/2} \quad (3.2.8)$$

şeklinde belirlenmektedir.

Böylelikle herhangi bir  $\Psi^\alpha$ -ETO' u STO' ların lineer toplamı şeklinde gösterebileceğimiz açıkça görülmektedir ve tabii ki tersi de geçerlidir. Eşitlik 3.2.6' daki  $\chi_{n'lm}(\zeta, \vec{r})$  ' ler normalleşmiş STO' lardır ve

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = R_n(\zeta, r) S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.2.9)$$

ifadesiyle gösterilir. Burada

$$R_n(\zeta, r) = (2\zeta)^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (3.2.10)$$

şeklindedir.

Eşitlik 3.2.7 ve Eşitlik 3.2.8' de ortaya çıkan katsayılar iyi bilinen binomial katsayılarıdır ve  $F_s(n) = n!/[s!(n-s)!]$  şeklinde gösterilmektedir. Eğer hesaplamalarda negatif faktöriyeller ortaya çıkarsa yani  $n < n'$  ise  $\omega_{nn'}^{\alpha l} = \bar{\omega}_{nn'}^{\alpha l} = 0$  ' dır. Ayrıca  $\omega_{nn'}^{\alpha l} = \bar{\omega}_{nn'}^{\alpha l} = \delta_{nn'}$  durumunda  $\chi_{nlm} \equiv \Psi_{nlm}^\alpha$  olur yani STO' lar  $\Psi^\alpha$ -ETO'lara eşit olur.

Çok elektronlu moleküler integralleri oluşturmak için, STO' ların taşınma formülleri için açılım elde edilmesi gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda (Guseinov, 2002b) çalışmasında Guseinov STO' ları farklı merkezli  $\Psi^\alpha$ -ETO' lar cinsinden göstererek taşıma formüllerini oluşturmuştur:

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}_a) = \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{l'=0}^{n'-1} \sum_{m'=-l'}^{l'} M_{nlm, n'l'm'}^{\alpha*}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) \Psi_{n'l'm'}^\alpha(\zeta', \vec{r}_b) \quad (3.2.11)$$

burada  $\vec{R} = \vec{R}_{ab}$  ' dir ve

$$M_{nlm,n'l'm'}^{\alpha}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) = \int \chi_{nlm}^*(\zeta, \vec{r}_a) \left( \frac{n'}{\zeta' r_b} \right)^{\alpha} \Psi_{n'l'm'}^{\alpha}(\zeta', \vec{r}_b) dV. \quad (3.2.12)$$

Burada  $\Psi^{\alpha}$ -ETO' lar için Eşitlik 3.2.4 şeklinde gösterilen ortonormallik bağıntısı dikkate alınmıştır. Eşitlik 3.2.11' in sağ tarafındaki ifadeyi STO' lar cinsinden yazacak olursak aşağıdaki formülü elde etmiş oluruz:

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}_a) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n'=1}^N \sum_{l'=0}^{n'-1} \sum_{m'=-l'}^{l'} M_{nlm,n'l'm'}^{\alpha*}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) \Psi_{n'l'm'}^{\alpha}(\zeta', \vec{r}_b) \quad (3.2.13)$$

yukarıda Eşitlik 3.2.6 ve diğer bilinen katsayılar dikkate alınır

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}_a) = \sum_{n'=1}^N \sum_{l'=0}^{n'-1} \sum_{m'=-l'}^{l'} \left( \sum_{n''=n'}^N \omega_{n''n'}^{\alpha l'} M_{nlm,n''l'm'}^{\alpha*}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) \right) \chi_{n'l'm'}(\zeta', \vec{r}_b) \quad (3.2.14)$$

elde edilir. Böylelikle, yeni bir orjinde tanımlı STO' lar cinsinden STO' ların açılımı tanımlanmış olmaktadır:

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}_a) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n'=1}^N \sum_{l'=0}^{n'-1} \sum_{m'=-l'}^{l'} V_{nlm,n'l'm'}^{\alpha N*}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) \chi_{n'l'm'}(\zeta', \vec{r}_b). \quad (3.2.15)$$

Yukarıda tanımlanan  $V^{\alpha N}$  açılım katsayıları taşıma katsayıları olarak da bilinmektedir ve aşağıdaki gibi gösterilir:

$$V_{nlm,n'l'm'}^{\alpha N}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) = \sum_{n''=l'+1}^N \Omega_{n'n''}^{\alpha l'}(N) S_{nlm,n''-l'm'}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) \quad (3.2.16)$$

burada

$$\Omega_{n\kappa}^{\alpha l}(N) = \left[ \frac{[2(k-\alpha)]!}{(2\kappa)!} \right]^{\frac{1}{2}} \sum_{n'=\max(n,\kappa)}^N (2n')^{\alpha} \omega_{n'n}^{\alpha l} \omega_{n'\kappa}^{\alpha l} \quad (3.2.17)$$

şeklindedir. Eşitlik 3.2.16' da geçen  $S_{nlm,n'l'm'}$  ifadesi örtme integrali olup normalleşmiş STO' lar arasındaki örtmeyi göstermektedir ve

$$S_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) = \int \chi_{nlm}^*(\zeta, \vec{r}_a) \chi_{n'l'm'}(\zeta', \vec{r}_b) dV \quad (3.2.18)$$

şeklinde ifade edilir. Yani STO' ların taşıma formülünde ortaya çıkan taşıma katsayıları STO' ların örtme integrali cinsinden tanımlanmaktadır. Örneğin STO' ların bir merkezli açılımı durumunda ( $\vec{R} = 0$ ),  $V^{\alpha N}$  taşıma katsayısı aşağıdaki ifadeye dönüşür:

$$V_{nlm,n'l'm'}^{\alpha N}(\zeta, \zeta'; 0) = V_{nl,n'l}^{\alpha N}(t) \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (3.2.19)$$

burada  $t = (\zeta - \zeta')/(\zeta + \zeta')$  ve

$$V_{nl,n'l}^{\alpha N}(t) = \sum_{n''=l+1}^N \frac{(n + n'' - \alpha)!}{[(2n)! [2(n'' - \alpha)]!]^{1/2}} \Omega_{n''n'}^{\alpha l}(N) (1+t)^{n+1/2} (1-t)^{n''-\alpha+1/2} \quad (3.2.20)$$

şeklindedir. Eşitlik 3.2.19' u Eşitlik 3.2.15' de dikkate alırsak, STO' ların bir merkezli açılım formülü STO' lar cinsinden elde edilmiş olur ve aşağıdaki gibi gösterilir:

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n'=l+1}^N V_{nl,n'l}^{\alpha N}(t) \chi_{n'lm}(\zeta', \vec{r}) \quad (3.2.21)$$

burada  $\vec{r} = \vec{r}_a = \vec{r}_b$  ' dir ve ayrıca  $t = 0$  durumu dikkate alındığında bir merkezli açılım katsayısı  $V^{\alpha N}$  Kronecker sembolüne dönüşmektedir:

$$V_{nl,n'l}^{\alpha N}(0) = \sum_{n''=l+1}^N \frac{(n + n'' - \alpha)!}{[(2n)! [2(n'' - \alpha)]!]^{1/2}} \Omega_{n''n'}^{\alpha l}(N) = \delta_{nn'} \delta_{Nn} \quad (3.2.22)$$

Guseinov bir merkezli açılım formülü Eşitlik 3.2.21, aynı zamanda  $R_n^\alpha(\zeta, r)$  radyal fonksiyon kullanılarak da türetilenmektedir.

### 3.3. Guseinov Çok Merkezli Yük Yoğunluğu Formülü

Fiziğin ve kimyanın birçok dalında, özellikle nükleer fizik, kuantum kimyası, katıhal fiziği gibi alanlarda, atom ve moleküllerin bazı özelliklerinin teorik olarak doğru tahmini oldukça önemlidir. Bu problemi çözebilmek için öncelikle moleküler yapı hesabında ortaya çıkan bir elektronlu çok merkezli integrallerin hesaplanması gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda bir elektronlu çok merkezli integralleri hesaplayabilmek için Guseinov çalışmalarında STO' lar cinsinden bir ve iki merkezli yük yoğunluğu için genel analitik ifade elde etmiştir (Guseinov, 2002b).

Guseinov iki merkezli yük yoğunluğu formülü STO' lar cinsinden genel şekliyle aşağıdaki gibi gösterilmektedir:

$$\rho_{pp'}(\zeta, \vec{r}_g; \zeta', \vec{r}_h) = \chi_p(\zeta, \vec{r}_g) \chi_{p'}^*(\zeta', \vec{r}_h) \quad (3.3.1)$$

burada STO'lar için taşıma formüllerini (Guseinov, 2007a) kullanarak ve iki STO çarpımı için geliştirilen açılım katsayıları (Guseinov, 1970) yardımıyla üç merkezli durum (  $g, h$  ve  $a$  ) aşağıdaki şekilde elde edilir:

$$\rho_{pp'}(\zeta, \vec{r}_g; \zeta', \vec{r}_h) = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=0}^{k-1} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; \vec{R}_{hg}, \vec{R}_{ga}) \chi_q(z, \vec{r}_a). \quad (3.3.2)$$

Eşitlik 3.3.2' de ortaya çıkan  $W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; \vec{R}_{hg}, \vec{R}_{ga})$  yük yoğunluğu açılım katsayıları aşağıdaki gibi gösterilmektedir:

$$W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; \vec{R}_{hg}, \vec{R}_{ga}) = (4\pi)^{1/2} \sum_{\mu'=v+1}^{\mu} \Omega_{\mu\mu'}^{\alpha\nu}(N) \int \rho_{pp'}(\zeta, \vec{r}_g; \zeta', \vec{r}_h) \chi_{\mu'\nu\sigma}^*(z, \vec{r}_a) dV \quad (3.3.3)$$

burada  $z = \zeta + \zeta'$ ,  $q \equiv k\mu\nu$  ' dir.  $\vec{R}_{hg}$  ve  $\vec{R}_{ga}$  ise  $(h, g)$  ve  $(g, a)$  merkezleri arasındaki yarıçap vektörleridir. Yukarıda ifade edilen üç merkezli durum için yük yoğunluğu açılım katsayısını, Eşitlik 3.2.16 ve Eşitlik 3.2.17 şeklinde gösterilen  $V^{\alpha N}$  STO' lar için taşıma katsayıları ve  $W^{\alpha N}$  yük yoğunluğu açılım katsayılarının bir ve iki merkezli durumu için elde edilen formülleri kullanılarak aşağıdaki şekilde yazılabilmektedir (Guseinov, 2007a):

$$W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; \vec{R}_{hg}, \vec{R}_{ga}) = \sum_{\mu'=1}^{N'} \sum_{\nu'=0}^{\mu'-1} \sum_{\sigma'=-\nu'}^{\nu'} V_{p'q'}^{*\alpha N'}(\zeta', \zeta'; \vec{R}_{hg}) W_{pq'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta'; z; 0, \vec{R}_{ga}) \quad (3.3.4)$$

burada  $q' \equiv \mu' \nu' \sigma'$ ,  $q'' \equiv \mu'' \nu'' \sigma''$  ( $\mu'' = n + \mu' - 1$ ) şeklindedir. Ayrıca  $W_{pp'q}^{\alpha N}$  bir ve iki merkezli yük yoğunluğu açılım katsayıları için genel ifade elde edilebilmesi için Eşitlik 3.3.4' de ortonormallik bağıntısı dikkate alınmalıdır. ( $R_{hg} \rightarrow 0, R_{ga} \rightarrow 0$ ), ( $R_{hg} \rightarrow 0, R_{ga} \neq 0$ ) ve ( $R_{hg} \neq 0, R_{ga} \rightarrow 0$ ) durumları için veya bu durumlara karşılık gelen bir ve iki merkezli yük yoğunluğu açılım katsayılarını

$W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; 0, 0)$ ,  $W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; 0, \vec{R}_{ga})$  ve  $W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; \vec{R}_{hg}, 0)$  şeklinde aşağıdaki gibi gösterebilmekteyiz (Guseinov, 2002b):

$$W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; 0, 0) = \delta_{N\mu} \delta_{\mu, n+n'-1} W_{pq'q}(\zeta, \zeta'; z) \quad (3.3.5)$$

burada  $q \equiv \mu\nu\sigma$ ,

$$W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; 0, \vec{R}_{ga}) = \sum_{\nu'=0}^{\mu'-1} \sum_{\sigma'=-\nu'}^{\nu'} V_{pp'q'}(\zeta', \zeta', z) V_{q'q}^{\alpha N}(z, z; \vec{R}_{ga}) \quad (3.3.6)$$

burada  $q \equiv \mu\nu\sigma, q' \equiv \mu'\nu'\sigma' (\mu' = n + n' - 1)$ ,

$$W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; \vec{R}_{hg}, 0) = \sum_{\nu'=0}^{\mu'-1} \sum_{\sigma'=-\nu'}^{\nu'} V_{pp'q'}(\zeta', \zeta', z) V_{q'q'}^{*\alpha N}(\zeta, \zeta'; \vec{R}_{hg}) \quad (3.3.7)$$

burada ise  $q \equiv k\nu\sigma, q' \equiv \mu'\nu'\sigma' (k = n + \mu - 1)$  ' dir.

Eşitlik 3.3.5 ve Eşitlik 3.3.7 denklemlerinde ortaya çıkan  $W_{nlm, n'l'm', \mu\nu\sigma}(\zeta, \zeta'; z) \equiv W_{pp'q}(\zeta, \zeta'; z)$  açılım katsayıları aşağıdaki bağıntıyla gösterilmektedir:

$$W_{nlm, n'l'm', \mu\nu\sigma}(\zeta, \zeta'; z) = \frac{z^{3/2}}{2^\mu} \frac{F_{n'}(\mu)}{n} \left[ \frac{2\nu+1}{2} \frac{F_\mu(2\mu)}{F_n(2n)F_{n'}(2n')} \right]^{1/2} (1+t)^{n+1/2} (1-t)^{n'+1/2} \quad (3.3.8)$$

$$\times C^{|\sigma|}(lm, l'm') A_{mm'}^\sigma \delta_{\mu, n+n'-1}$$

burada  $t = (\zeta - \zeta')/(\zeta + \zeta')$  ' dir ve

$$A_{mm'}^\sigma = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} (2 - |\eta_{mm'}^{m-m'}|)^{1/2} \delta_{\sigma, \varepsilon|m-m'|} + \frac{1}{\sqrt{2}} \eta_{mm'}^{m+m'} \delta_{\sigma, \varepsilon|m+m'|} & \text{reel STO'lar} \\ \delta_{\sigma, m-m'} & \text{kompleks STO'lar} \end{cases} \quad (3.3.9)$$

şeklinde dir. Eşitlik 3.3.8’ de ortaya çıkan  $C^{v|\sigma|}$  katsayıları iyi bilinen Gaunt katsayılarıdır ve (Condon ve Shortley, 1970; Guseinov, 1995b) çalışmalarında ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Bir elektronlu çok merkezli integrallerin fiziğin ve kimyanın birçok dalında ortaya çıkan elektronik yapı hesaplamalarında önemli yere sahip olduğundan bahsetmiştik. Sözü edilen bir elektronlu çok merkezli integraller genel haliyle

$$I_{p_1 p_1' \tau}^{acb}(\zeta_1, \zeta_1', \eta) = \int \chi_{p_1}^*(\zeta_1, \vec{r}_{a1}) \chi_{p_1'}(\zeta_1, \vec{r}_{c1}) f_\varepsilon(\eta, \vec{r}_{b1}) dV_1, \quad (3.3.10)$$

şeklinde gösterilir ve burada  $p_1 \equiv n_1 l_1 m_1$ ,  $p_1' \equiv n_1' l_1' m_1'$ ,  $\tau \equiv uv\sigma$ ,  $\vec{r}_{g1} = \vec{r}_1 - \vec{R}_g$  ( $g \equiv a, b, c$ ) ve  $dV_1 = dx_1 dy_1 dz_1$ ’ dir.

Eşitlik 3.3.10’ da, Guseinov bir ve iki merkezli yük yoğunluğu formüllerini dikkate alacak olursak, bir elektronlu çok merkezli integrallerini açılım katsayıları cinsinden aşağıdaki gibi elde etmiş oluruz (Guseinov, 2002b):

üç merkezli integraller:

$$I_{nlm, n'l'm', uv\sigma}^{aca}(\zeta, \zeta', \eta) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=0}^{\mu-1} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{nlm, n'l'm', \mu \nu \sigma}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; \vec{R}_{ca}, 0) J_{\mu \nu \sigma, uv\sigma}^{ab}(z, \eta), \quad (3.3.11)$$

iki merkezli integraller:

$$I_{nlm, n'l'm', uv\sigma}^{aab}(\zeta, \zeta', \eta) = \sum_{\nu=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{nlm, n'l'm', \mu \nu \sigma}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z) J_{\mu \nu \sigma, uv\sigma}^{ab}(z, \eta), \quad (3.3.12)$$

$$I_{nlm, n'l'm', uv\sigma}^{aab}(\zeta, \zeta', \eta) = \sum_{\nu=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{\sigma=-\nu}^{\nu} W_{nlm, n'l'm', \mu \nu \sigma}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z) J_{\mu \nu \sigma, uv\sigma}^{ab}(z, \eta), \quad (3.3.13)$$

$$I_{nlm, n'l'm', uv\sigma}^{aca}(\zeta, \zeta', \eta) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\mu=\nu+1}^N W_{nlm, n'l'm', \mu \nu \sigma}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; \vec{R}_{ca}, 0) J_{\mu \nu, uv}^{aa}(z, \eta), \quad (3.3.14)$$

bir merkezli integraller:

$$I_{nlm,n'l'm',uv}^{aaa}(\zeta, \zeta', \eta) = W_{nlm,n'l'm',\mu\nu}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; \vec{R}_{ca}, 0) J_{\mu\nu,uv}^{aa}(z, \eta). \quad (3.3.15)$$

Yukarıda elde edilen formüllerde ortaya çıkan  $J_{\mu\nu\sigma,uv}^{ab}(z, \eta)$  ve  $J_{\mu\nu,uv}^{ab}(z, \eta)$  integrallerinin tam ifadesi (Guseinov, 2002b) çalışmasında ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

Elde edilen formüllerden de görüldüğü gibi bir elektronlu çok merkezli integrallerin hesaplanabilmesi için tek ihtiyacımız olan kuantum numaraları, STO' lar için perdeleme sabitler ve koordinat bilgileridir. Ayrıca bir elektronlu çok merkezli integralleri hepsi  $W_{pp'q}^{\alpha N}(\zeta, \zeta', z; \vec{R}_{hg}, \vec{R}_{ga})$  yük yoğunlu açılım katsayısını içermektedir ki bu katsayı tümü için bir kez hesaplanabilir. Böylelikle büyük ölçekli kuantum mekaniksel hesaplamalarda ortaya çıkan bir yığın hesaplama zorluğu aradan kalkmış olur.

Eşitlik 3.3.11' den Eşitlik 3.3.15' e kadar olan tüm formüller sonsuz terimli toplamlar içermektedir. Bu serilerin yığılması da ayrıntılı olarak (Guseinov ve Mamedov, 2000; Guseinov, 1988) çalışmalarında incelenmiştir ve yığılmaların oldukça iyi olduğu görülmüştür. Böylelikle Guseinov tarafından bir elektronlu çok merkezli integraller için genel analitik ifadeler türetilmiştir.

## 4. BULGULAR

### 4.1. Löwdin- $\alpha$ Radyal Fonksiyonu İçin Binomial Katsayıları Yardımıyla Daha Hızlı ve Hassas Hesaplama Yöntemi ve Basit Nükleer Etkileşim İntegraline Uygulanması

İyi bilindiği gibi moleküllerin elektronik yapı hesabında Löwdin- $\alpha$  radyal fonksiyonunun kullanımı oldukça önemli rol oynamaktadır. Literatürde örtme integralini STO' lar cinsinden hesaplayabilmek için geliştirilmiş farklı Löwdin- $\alpha$  fonksiyonu yaklaşımları bulunmaktadır (Löwdin, 1956; Jones, 1980; 1984; 1992; 1997; Jain ve ark., 2004; Sharma, 1976; 1968; Suzuki, 1984; Duff, 1971; Mamedov ve Çopuroğlu, 2009). Ayrıca Löwdin- $\alpha$  radyal fonksiyonları yeni merkezli seri açılım formülleri temeline dayalı çok merkezli etkileşim integrallerinin hesaplanmasında özellikle de büyük kuantum sayılı durumlarda örtme integralini STO' lar cinsinden hesaplamada temel öneme sahiptir.

STO' ların açılım formülleri yardımıyla moleküler integralleri Löwdin- $\alpha$  radyal fonksiyonu cinsinden analitik olarak hesaplayabiliriz çünkü Löwdin- $\alpha$  radyal fonksiyonu  $C_{l'}^{nl\lambda}(i, j)$  katsayılarına indirgenmektedir (Jones, 1980; Jain ve ark., 2004; Mamedov ve Çopuroğlu, 2009). Bu yüzden  $C_{l'}^{nl\lambda}(i, j)$  katsayıları için güvenilir bir formül türetmek oldukça önemlidir. Bu katsayıları hesaplayabilmek için türetilen analitik formüller literatürde mevcuttur (Duff, 1971; Sharma, 1968). Özellikle (Mamedov ve Çopuroğlu, 2011a) çalışmasında,  $C_{l'}^{nl\lambda}(i, j)$  katsayıları Sharma' nın analitik formülü ve Jones' un polinom metodu (Jain ve ark., 2004) kullanılarak genelleştirilmiştir. Elde edilen formülde binomial katsayıları yardımıyla daha hızlı ve hassas sonuç elde edilmiştir. Şimdi kısaca yapılan işlemlere göz atalım.

STO' lar Löwdin- $\alpha$  radyal fonksiyonu kullanılarak aşağıdaki genel şekliyle gösterilmektedir (Jones, 1980; 1984; 1992; 1997; Jain ve ark., 2004):

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}\zeta^{n-1}} \left[ \frac{(2l+1)(l+m)!}{4\pi(l-m)!} \right]^{1/2} \sum_{l'=m}^{\infty} \left[ \frac{4\pi(l'+m)!}{(2l'+1)(l'-m)!} \right]^{1/2} (-1)^m \quad (4.1.1)$$

$$\times \alpha_{l'}^{nlm}(\zeta a, \zeta r) S_{l'm}(\theta, \varphi),$$

burada

$$\alpha_{l'}^{nlm}(\zeta a, \zeta r) = \frac{(2l'+1)(l'-m)!}{2(l'+m)!} \sum_{i=0}^{n+l+l'} \sum_{j=0}^{n+l'} C_{l'}^{nlm}(i, j) H_{ij}(\zeta a)^{i-l-l'-1} (\zeta r)^{j-l'-1} \quad (4.1.2)$$

ve

$$H_{ij} = \begin{cases} e^{-\zeta a} \left[ (-1)^j e^{\zeta r} - e^{-\zeta r} \right], & r < a \\ e^{-\zeta r} \left[ (-1)^i e^{\zeta a} - e^{-\zeta a} \right], & r > a \end{cases} \quad (4.1.3)$$

şeklindedir. Ayrıca Eşitlik 4.1.1' de ortaya çıkan  $S_{lm}(\theta, \varphi)$  bildiğimiz kompleks veya gerçek küresel harmoniklerdir.

Eşitlik 4.1.2' de ortaya çıkan  $C_{l'}^{nl\lambda}(i, j)$  katsayıları için etkili hesaplama metotlarından birini Sharma geliştirmiştir ve aşağıdaki şekliyle literatüre sunmuştur (Duff, 1971; Sharma, 1968):

$$C_{l'}^{nl\lambda}(i, j) = \frac{(l - \frac{1}{2})!(l' - \frac{1}{2})!}{(l + \lambda)!(l' - \lambda)!} \quad (4.1.4)$$

$$\times \sum_{K=0}^{\min\{[i/2], l+l'\}} \sum_{k=0}^{\min\{[j/2], l+l'-K\}} \frac{(n+l+2l'-2K-2k)!}{(i-2K)!(j-2k)!} b_{l+l'-K-k}(l\lambda \setminus l')$$

burada

$$b_{Kk}(l\lambda \setminus l') = \frac{(l - \lambda)!(l + \lambda)!(l' - \lambda)!(l' + \lambda)!(l - K - \frac{1}{2})!(l' - k - \frac{1}{2})!}{(l + l' - K - k)!(l - \frac{1}{2})!K!(l' - \frac{1}{2})!k!} \quad (4.1.5)$$

$$\times \sum_{s=0}^{l-\lambda} \frac{(-l + K + k + s - \frac{1}{2})!}{s!(l - \lambda - s)!(l' - l + s)!(-l + s - \frac{1}{2})!(l + \lambda - s)!}$$

şeklinde ifade edilmektedir. Ayrıca Jones de  $C_{l'}^{nl\lambda}(i, j)$  katsayıları için etkili bir hesaplama yöntemi ileri sürmüştür (Jain ve ark., 2004) ve aşağıdaki gibi ifade etmiştir:

$$\begin{aligned} \sum_{i=0} \sum_{j=0} C_{l'}^{nlm}(i, j) a^i r^j &= \sum_{p=0}^{[(l+m)/2]} \sum_{q=0}^{l+m-2p} \sum_{v=0}^{l+m-2p-q} \sum_{p'=0}^{[(l'-m)/2]} \sum_{q'=0}^{l'-m-2p'} \sum_{v'=0}^{l'-m-2p'-q'} \sum_{k=0}^t \sum_{k'=0}^{t-k} \\ &\times \frac{a^x r^y (-1)^{v+q'+p+p'+l} (2l-2p)!(2l'-2p')!}{4^{l+l'+p-p'} (l-p)! p! p'! q! q'! v! v'! (l+m-2p-q-v)!} \\ &\times \frac{(n-l+2p+2q+2q')!}{(l'-p')!(l'-m-2p'-q'-v')! k'! (n-l+2p+2q+2q'-k-k')!} . \end{aligned} \quad (4.1.6)$$

Eşitlik 4.1.6' da ortaya çıkan terimler  $x = n + l + 2l' - 2p' - 2v' - 2v - k - k'$ ,  $y = 2p' + 2v + 2v' + k'$  ve  $t = n - l + 2p + 2q + 2q'$  şeklinde gösterilmektedir.

Eşitlik 4.1.4' den elde edilen hesaplama sonuçları  $i$  ve  $j$ ' nin bazı değerleri için tam uyum içerisinde değildir. Jones' un polinom yöntemi kullanarak elde ettiği Eşitlik 4.1.6 formülü  $i$  ve  $j$ ' nin her değeri için doğru sonuçlar vermektedir. Bu nedenle Mamedov ve Çopuroğlu, (2011a) Jones' un polinom yöntemini kullanarak, Sharma' nın analitik formülünü  $i$  ve  $j$ ' nin her değeri için genelleştirmişlerdir. Ayrıca binomial katsayıları cinsinden Sharma' nın analitik formülü Eşitlik 4.1.4 için yeni formül elde edilmiştir. Böylece Sharma' nın  $C_{l'}^{nl\lambda}(i, j)$  katsayıları için elde ettiği analitik formül yeniden ifade edilmiştir (Mamedov ve Çopuroğlu, 2011a):

$$C_{l'}^{nl\lambda}(i, j) = \begin{cases} (n+l+2l'-i-j)! \sum_{\mu=0}^{\min\{[i/2], l+l'\}} \sum_{v=0}^{\min\{[j/2], l+l'-\mu\}} F_{j-2v}(n+l+2l'-2v-i) \\ \times F_{i-2\mu}(n+l+2l'-2\mu-2v) B_{\mu\nu}^{l'l\lambda} & i+j \leq n+l-\lambda+2l' \\ 0 & i+j > n+l-\lambda+2l' \end{cases} \quad (4.1.7)$$

Yukarıda ortaya çıkan  $B_{\mu\nu}^{l'l\lambda}$  katsayıları Eşitlik 4.1.5 formülünün binomial katsayıları kullanılarak elde edilen yeni gösterimidir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$B_{\mu\nu}^{l'l\lambda} = F_{\mu}(\mu + \nu - l' - \frac{1}{2})(\nu - l' - 1/2)!(l' - \nu - 1/2)! \quad (4.1.8)$$

$$\times \sum_{s=0}^{l-\lambda} F_s(l-\lambda)F_{l+\lambda-s}(l'+\lambda)F_{l+l'-\mu-\nu}(l'-\mu+s-\frac{1}{2})F_{\nu}(s-l+\nu-1/2).$$

Eşitlik 4.1.7 ve Eşitlik 4.1.8' de ortaya çıkan  $F_m(n)$  katsayıları iyi bilinen binomial katsayılarıdır ve

$$F_m(n) = \begin{cases} \frac{n!}{m!(n-m)!} & 0 \leq m \leq n \\ 0 & m < 0 \text{ ve } m > n \end{cases} \quad (4.1.9)$$

şeklinde gösterilir. Daha hızlı hesaplama imkânı sağlamak için binomial katsayılarını çağırma formülü oluşturulmuştur ve aşağıdaki gibi tanımlanır (Guseinov ve ark., 2009; Guseinov, 1995b; Wei, 1999):

$$F_m(n) = \left( \frac{n+1}{m} - 1 \right) F_{m-1}(n). \quad (4.1.10)$$

Ayrıca bilgisayar hafızasına kaydetme ve çağırma işlemi için hesaplanan binomial katsayılarının sahip olacağı pozisyonlar aşağıdaki ifadeyle belirlenmektedir (Guseinov ve ark., 2009):

$$F(m, n) = \frac{n(n+1)}{2} + m + 1. \quad (4.1.11)$$

Eşitlik 4.1.4, Eşitlik 4.1.5 ve Eşitlik 4.1.8' de ortaya çıkan  $(p-1/2)!$  formundaki faktöriyelli ifadeler aşağıdaki şekilde gösterilmektedir:

$$(p-1/2)! = \begin{cases} (p-1/2)(p-3/2)...1/2 & p \text{ pozitif} \\ 1/((-1)^{-p}(-p-1/2)!) & p \text{ negatif} \end{cases} \quad (4.1.12)$$

Burada  $p$  bir tamsayıdır ve  $(-1/2)! \equiv 1$  olduğu düşünülürse

$$(p-1/2)!(-p-1/2)! = (-1)^p \quad (4.1.13)$$

formunu alır. Eşitlik 4.1.7 ve Eşitlik 4.1.8' den görüldüğü gibi  $C_l^{nlm}(i, j)$  ve  $B_{\mu\nu}^{ll'\lambda}$  katsayıları binomial katsayıları cinsinden ifade edilmiştir. Yeni algoritma sayesinde hesaplama kolaylığı ve hızı kazanılmıştır ki bu atomik ve moleküler yapı hesabı için oldukça önemli bir gelişmedir. Aşağıdaki formül kullanılarak Eşitlik 4.1.7' e uygulama olarak basit nükleer etkileşim integrali STO' lar cinsinden hesaplanmıştır (Mamedov ve Çopuroğlu, 2009).

$$J_{nlm}(\zeta, \vec{R}) = 2^n \sqrt{\frac{2\pi}{\zeta(2n)!}} \sum_{i=0}^{n+l} \sum_{j=0}^n j! C_0^{nl0}(i, j) \times \left[ \sum_{k=0}^j \frac{1}{(j-k)!} (R\zeta)^{i+j-l-k-1} \left( (-1)^i - (-1)^{j-k-1} \right) - 2e^{-\zeta R} (R\zeta)^{i-l-1} \right] \times S_{lm}(\theta, \varphi). \quad (4.1.14)$$

Elde edilen formülün Mathematica 7.0 programlama dilinde programı yapılmıştır. Basit nükleer etkileşim integrali için elde edilen sonuçlar literatürden alınan sonuçlarla kıyaslanarak etkinliği ve hızı ölçülmüştür. Çizelge 4.1' den de görüldüğü gibi yeni yaklaşım ile çok merkezli moleküler integrallerin STO'lar cinsinden hesaplanmasında literatürle uyumlu alternatif analitik bir ifade elde edilmiştir

**Çizelge 4.1.** Basit nükleer etkileşim integrali için elde edilen sonuçlar (Mamedov ve Çopuroğlu, 2011a)

| $n$ | $l$ | $m$ | $\zeta$ | $R$ | $\theta$ | $\varphi$ | Eşitlik 4.14 için<br>Eşitlik 4.1.4 kullanılarak | CPU time | Eşitlik 4.14 için<br>Eşitlik 4.1.7 kullanılarak | CPU time |
|-----|-----|-----|---------|-----|----------|-----------|-------------------------------------------------|----------|-------------------------------------------------|----------|
| 3   | 2   | 1   | 2.5     | 1.6 | 120      | 60        | 0.12120979305638946                             | 0.016    | 0.12120979305638946                             | 0.       |
| 4   | 2   | 0   | 0.5     | 0.6 | 150      | 60        | 0.007999344866904986                            | 0.047    | 0.007999344866904986                            | 0.031    |
| 4   | 3   | 2   | 5.5     | 3.6 | 120      | 60        | 0.001728488688380815                            | 0.031    | 0.001728488688380815                            | 0.016    |
| 5   | 4   | 3   | 5.5     | 3.6 | 120      | 60        | -0.002720616007064828                           | 0.093    | -0.002720616007064828                           | 0.045    |
| 6   | 5   | 3   | 5.5     | 3.3 | 128      | 50        | 0.003618644296175013                            | 0.188    | 0.003618644296175013                            | 0.078    |
| 10  | 9   | 8   | 3.5     | 2.3 | 115      | 75        | 0.017759299209905245                            | 1.482    | 0.017759299209905245                            | 0.655    |
| 20  | 15  | 10  | 5.5     | 4.3 | 15       | 75        | 7.4935367790502277E-6                           | 20.842   | 7.4935367790502277E-6                           | 9.984    |
| 30  | 20  | 10  | 5.5     | 4.4 | 150      | 60        | -0.0046397254746812563                          | 103.615  | -0.0046397254746812563                          | 55.833   |

#### 4.2. Guseinov Bir Merkezli Açılım Formülü ve Löwdin- $\alpha$ Radyal Fonksiyonu Kullanarak İki Merkezli Örtme İntegralinin Kesir Kuantum Sayılı Durumu İçin Hesaplanması

Daha önce de bahsettiğimiz gibi HFR yaklaşımında ortaya çıkan atomik ve moleküler integrallerin hesaplanmasında baz fonksiyonu olarak GTO ve STO' lar kullanılmaktadır. Fakat bu baz fonksiyonları ortogonal olmadığı için HFR yaklaşımında baz fonksiyonu olarak, Guseinov tarafından geliştirilen  $\Psi^\alpha$ -ETO' lar kullanılmaktadır (Guseinov, 2002a; Guseinov ve Mamedov, 2008). Ayrıca Guseinov  $Q_{ns}^q$  yardımcı fonksiyonları ile tam sayılı ve kesir sayılı STO' lar cinsinden örtme integrali için genel analitik ifade elde edilmiştir (Guseinov ve Mamedov, 2002c). Daha önce bir elektronlu iki merkezli moleküler integrallerin STO' lar bazında tam sayılı  $n$  kuantum sayılı durumu için formülleri Guseinov tarafından sunulmuştur (Guseinov, 1985; Mamedov ve Koç, 2009).

Önceki çalışmalardan farklı olarak iki merkezli örtme integralinin  $n$  kuantum sayısının kesir durumu için Guseinov' un geliştirdiği bir merkezli açılım formülü ve Löwdin- $\alpha$  radyal fonksiyonu kullanılarak analitik bir ifade elde edilmiştir (Mamedov ve Çopuroğlu, 2011b). İki merkezli örtme integralinin STO' lar bazında kuantum sayısının kesir durumu için hesaplanması, özellikle HFR denklemlerini oluşturmada doğru moleküler yapı bilgisini vermektedir.

Kuantum sayısının kesir durumu için STO' lar (NISTO) cinsinden iki merkezli örtme integralini oluşturmak için yapılan genel yaklaşımda amaç, kesir sayılı durum için elde edilen NISTO' ları tamsayılı durum için kullanılan ISTO' lar cinsinden ifade edebilmektir. Guseinov bir merkezli ayrılış formülü sayesinde NISTO' lar STO' lar cinsinden ifade etmek mümkün olmuştur (Guseinov, 2002b; Guseinov ve Mamedov, 2004):

$$\chi_{n^*lm}(\zeta, \vec{r}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n'=l+1}^N V_{n^*l, n'l}^{\alpha N} \chi_{n'lm}(\zeta, \vec{r}) \quad (4.2.1)$$

burada  $\alpha = 1, 0, -1, -2, \dots$ ,  $n^*$  kuantum sayısının kesir durumu için  $\chi_{n^*lm}(\zeta, \vec{r})$  NISTO' ları ve  $n$  ise kuantum sayısının tam sayılı durumu için  $\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r})$  ISTO' ları göstermektedir. Eşitlik 4.2.1' de ortaya çıkan açılım katsayıları  $V^{\alpha N}$  ile NISTO ve ISTO' lar aşağıdaki şekilde gösterilmektedir:

$$\chi_{n^*lm}(\zeta, \vec{r}) = (2\zeta)^{n^* + \frac{1}{2}} [\Gamma(2n^* + 1)]^{-\frac{1}{2}} r^{n^* - 1} e^{-\zeta r} S_{lm}(\theta, \varphi), \quad (4.2.2)$$

$$\chi_{nlm}(\zeta, \vec{r}) = (2\zeta)^{n + \frac{1}{2}} [(2n)!]^{-\frac{1}{2}} r^{n-1} e^{-\zeta r} S_{lm}(\theta, \varphi), \quad (4.2.3)$$

$$V_{n^*l, n'l}^{\alpha N} = \sum_{n''=l+1}^N \Omega_{n'n''}^{\alpha l}(N) \frac{\Gamma(n^* + n'' - \alpha + 1)}{[\Gamma(2n^* + 1)\Gamma(2n'' - 2\alpha + 1)]^{1/2}}, \quad (4.2.4)$$

$$\Omega_{n\kappa}^{\alpha l}(N) = \left[ \frac{[2(k - \alpha)]!}{(2\kappa)!} \right]^{\frac{1}{2}} \sum_{n'=\max(n, \kappa)}^N (2n')^\alpha \omega_{n'n}^{\alpha l} \omega_{n'\kappa}^{\alpha l}, \quad (4.2.5)$$

$$\omega_{nn'}^{\alpha l} = (-1)^{n'-l-1} \left[ \frac{(n' + l + 1)!}{(2n)^\alpha (n' + l + 1 - \alpha)!} F_{n'+l+1-\alpha}(n + l + 1 - \alpha) \right]^{1/2} \times F_{n'-l-1}(n - l - 1) F_{n'-l-1}(2n'). \quad (4.2.6)$$

Moleküler koordinat siteminde iki merkezli örtme integralinin NISTO' lar cinsinden ifadesi

$$S_{n^*lm, n^*l'm'}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) = \int \chi_{n^*lm}^*(\zeta, \vec{r}_a) \chi_{n^*l'm'}(\zeta', \vec{r}_b) dV \quad (4.2.7)$$

şeklindedir. Eşitlik 4.2.1'i Eşitlik 4.2.7' de kullanarak iki merkezli örtme integralini NISTO' lar cinsinden elde etmiş oluruz (Guseinov ve Mamedov, 2008):

$$S_{n^*lm, n^*l'm'}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) = \lim_{N, N' \rightarrow \infty} \sum_{n''=l+1}^N \sum_{n''=l'+1}^{N'} V_{n^*l, n''l}^{\alpha N} V_{n^*l', n''l'}^{\alpha N'} S_{n^*lm, n^*l'm'}(\zeta, \zeta'; \vec{R}), \quad (4.2.8)$$

burada  $\vec{R} = \vec{R}_{ab}$  ve

$$S_{nlm, n'l'm'}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) = \int \chi_{nlm}^*(\zeta, \vec{r}_a) \chi_{n'l'm'}(\zeta', \vec{r}_b) dV \quad (4.2.9)$$

şeklindedir. Moleküler koordinat sisteminde ISTO' lar cinsinden iki merkezli örtme integralini yazabilmek için aşağıdaki formül kullanılır (Guseinov, 1985):

$$S_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \zeta'; \vec{R}) = \sum_{\lambda=0}^{\min(l,l')} T_{lm,l'm'}^{*\lambda}(\theta, \varphi) S_{nl\lambda,n'l'\lambda}(\zeta, \zeta'; R). \quad (4.2.10)$$

Burada  $T_{lm,l'm'}^{\lambda}(\theta, \varphi)$  ve  $S_{nl\lambda,n'l'\lambda}(\zeta, \zeta'; R)$  ifadeleri sırasıyla Guseinov dönme açısal katsayısı ve ISTO'lar cinsinden örtme integralidir (Guseinov, 1995b; Guseinov ve Mamedov, 2007).  $T_{lm,l'm'}^{\lambda}(\theta, \varphi)$  Guseinov dönme açısal katsayısının, Clebsch-Gordan katsayısı ve küresel harmonikler cinsinden ifadesi aşağıdaki gibidir (Mamedov ve Koç, 2009).

Gerçek küresel harmonikler için;

$$T_{lm,l'm'}^{\lambda}(\theta, \varphi) = \frac{2}{1 + \delta_{\lambda 0}} \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} {}^{(2)}C_{m,-m',m-m'}^{ll'L} C_{\lambda,-\lambda,0}^{ll'L} \left( \frac{4\pi}{2L+1} \right)^{1/2} Y_{L,m-m'}(\theta, \varphi) \quad (4.2.11)$$

kompleks küresel harmonikler için;

$$T_{lm,l'm'}^{\lambda}(\theta, \varphi) = \frac{2(-1)^{\gamma+\gamma'}}{(1 + \delta_{\lambda 0})[(1 + \delta_{m0})(1 + \delta_{m'0})]^{1/2}} \sum_{i=-1}^1 {}^{(2)} \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} {}^{(2)}(\varepsilon_{m0})^{\delta_{i,\varepsilon_m m'}} \times C_{i\gamma,\gamma',i\gamma+\gamma'}^{ll'L} C_{\lambda,-\lambda,0}^{ll'L} \left[ \frac{2\pi(1 + \delta_{M_i 0})}{2L+1} \right]^{1/2} S_{LM_i}(\theta, \phi) \quad (4.2.12)$$

şeklinde tanımlanmaktadır (Mamedov ve Koç, 2009). Yukarıda ortaya çıkan  $C_{mm'M}^{ll'L}$  ile  $Y_{LM}(\theta, \phi)$  ve  $S_{LM}(\theta, \phi)$  ifadeleri sırasıyla Clebsch-Gordan katsayısı, gerçek ve kompleks küresel harmoniklerdir ve (Condon ve Shortley, 1970; Mamedov ve Koç, 2009) çalışmalarında ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Bilindiği gibi  $S_{nl\lambda,n'l'\lambda}(\zeta, \zeta'; R)$  örtme integralinin hesaplanması için Löwdin- $\alpha$  radyal fonksiyonu kullanılmaktadır (Löwdin, 1956; Jones, 1980; 1984; 1992; 1997; Jain ve ark., 2004; Sharma, 1976; 1968; Suzuki, 1984; Duff, 1971; Mamedov ve Çopuroğlu, 2009):

$$S_{nl\lambda, n'l'\lambda}(\zeta, \zeta'; R) = N_{nl, n'l'\lambda} (-1)^{l'+\lambda} \left( \frac{\zeta}{\zeta'} \right)^{n+1/2} \sum_{i=0}^{n'+l'+l} \sum_{j=0}^{n'+l} (n-l+j)! C_l^{n'l'\lambda}(i, j) (\zeta' R)^{n-2l-l'+i+j} \\ \times \left[ e^{-\zeta' R} \left( \frac{(-1)^j}{(R(\zeta - \zeta'))^{n-l+j+1}} - \frac{1}{(R(\zeta + \zeta'))^{n-l+j+1}} \right) + e^{-\zeta R} \sum_{k=0}^{n-l+j} \frac{1}{(n-l+j-k)!} \left( \frac{(-1)^i}{(R(\zeta + \zeta'))^{k+1}} - \frac{(-1)^j}{(R(\zeta - \zeta'))^{k+1}} \right) \right], \quad (4.2.13)$$

burada

$$N_{nl, n'l'\lambda} = (-1)^\lambda 2^{n'+n} \left( \frac{(2l+1)(2l'+1)(l'+\lambda)!(l-\lambda)!}{(2n)!(2n')!(l+\lambda)!(l'-\lambda)!} \right)^{1/2} \quad (4.2.14)$$

şeklindedir. Eşitlik 4.2.13' de ortaya çıkan  $C_l^{nl\lambda}(i, j)$  katsayısı Sharma' nın analitik formülü olup, bir önceki bölümde bahsettiğimiz Eşitlik 4.1.7 ile hesaplanabilmektedir.

Böylelikle moleküler koordinat sisteminde iki merkezli örtme integralinin kesir kuantum sayılı durumu için NISTO' lar cinsinden analitik ifadesi, Guseinov bir merkezli açılım formülü ve Löwdin- $\alpha$  radyal fonksiyonu kullanılarak elde edilmiştir (Mamedov ve Çopuroğlu, 2011b). Oluşturulan analitik ifade için Mathematica 7.0 programlama dilinde programı yapılmış ve elde edilen hesaplama sonuçları literatürle kıyaslanmıştır. Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3' den de görüldüğü gibi  $\alpha$  ' nın farklı değerleri ve  $n$  ' nin tam ve kesir sayılı değerleri için elde edilen sonuçlar ile literatürden alınan sonuçlar uyum içerisindedir. Ayrıca iki merkezli örtme integralinin  $S_{3.7,2,2,3.3,2,2}(5.5, 2.2, 30, 300)$  durumunun  $\alpha = -1$  ve  $\alpha = -3$  ve  $R$  'nin farklı değerleri için yığılma grafiği Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 şeklinde verilmiştir.

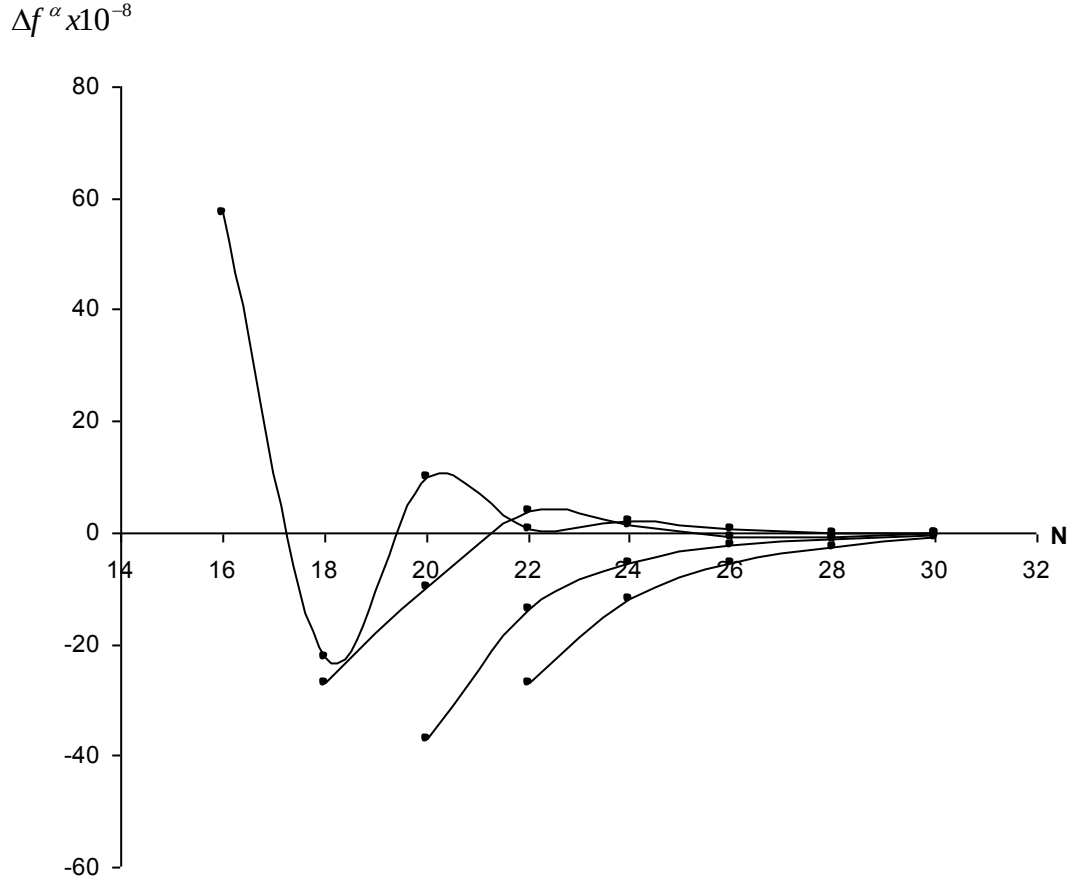
**Çizelge 4.2.** İki merkezli örtme integralinin tam ve kesir kuantum sayılı durumları için hesaplama sonuçları (Guseinov ve Mamedov, 2004; Mamedov ve Çopuroğlu, 2011b) ( $N = N' = 20, \alpha = -1, \alpha = -3$ )

| $n$ | $l$ | $m$ | $\zeta$ | $n'$ | $l'$ | $m'$ | $\zeta'$ | $p$ | $\theta$ | $\varphi$ | (Guseinov ve Mamedov,<br>2004) $\alpha = -1$ | (Mamedov ve Çopuroğlu,<br>2011b) $\alpha = -1$ | (Mamedov ve Çopuroğlu,<br>2011b) $\alpha = -3$ |
|-----|-----|-----|---------|------|------|------|----------|-----|----------|-----------|----------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 2.3 | 0   | 0   | 7.5     | 2.8  | 0    | 0    | 2.5      | 6   | 0        | 0         | 2.54682188427486 E-01                        | 2.54677164906755 E-01                          | 2.54594387672695 E-01                          |
| 2.9 | 1   | 0   | 6       | 2.6  | 1    | 1    | 4        | 8   | 30       | 45        | 8.91172579986226 E-02                        | 8.91171939680542 E-02                          | 8.91172074633986 E-02                          |
| 3.1 | 2   | 2   | 15      | 3.5  | 2    | 2    | 10       | 2.5 | 120      | 135       | 3.00441194194842 E-01                        | 3.00441162465564 E-01                          | 3.0044089679588 E-01                           |
| 3   | 2   | 2   | 15      | 3    | 2    | 2    | 10       | 2.5 | 120      | 135       | 2.55395572117142 E-01                        | 2.55395572117208 E-01                          | 2.55395572119823 E-01                          |
| 4.5 | 3   | 2   | 25      | 3    | 2    | 2    | 17       | 4.2 | 150      | 180       | -2.57332647185097 E-01                       | -2.57332671515279 E-01                         | -2.5733270181241 E-01                          |
| 4   | 3   | 1   | 50      | 4.7  | 2    | 1    | 40       | 1.4 | 150      | 180       | -2.13159858838713 E-01                       | -2.13159858294636 E-01                         | -2.13159845330428 E-01                         |
| 4.6 | 3   | 3   | 26      | 4.3  | 3    | 3    | 24       | 5.1 | 180      | 225       | 3.45451015719812 E-01                        | 3.45451015454588 E-01                          | 3.45451018525381 E-01                          |

**Çizelge 4.3.** İki merkezli örtme integralinin tam ve kesir kuantum sayılı durumları için hesaplama sonuçları (Mamedov ve Çopuroğlu, 2011b)  
( $N = N' = 30, \alpha = -3, \alpha = -4$ )

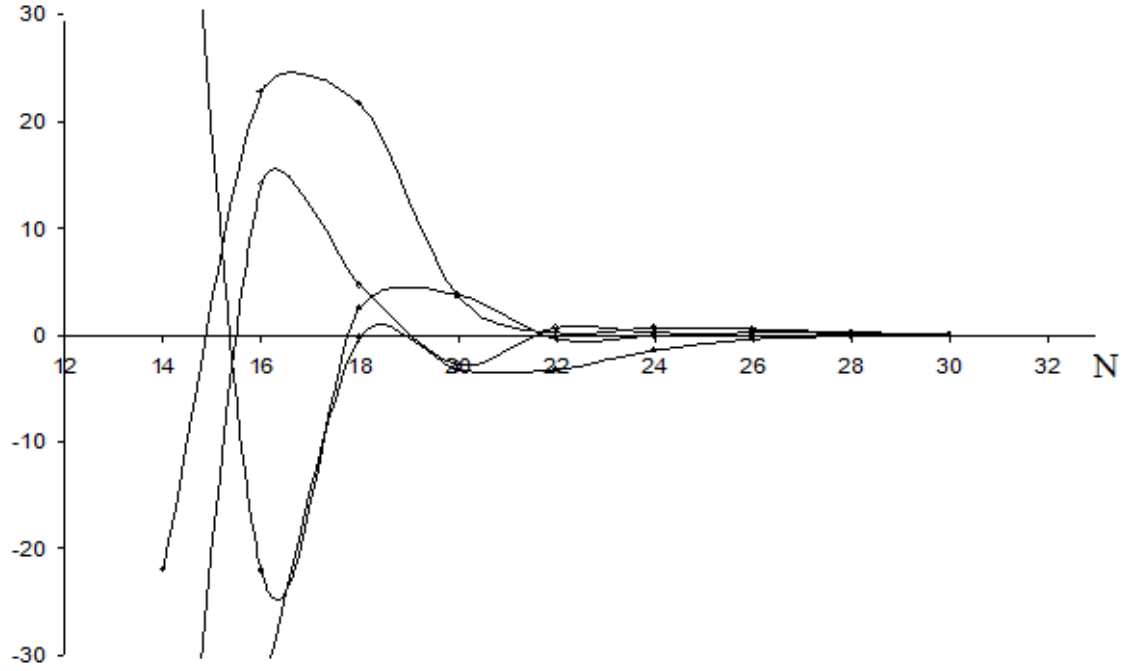
| $n$ | $l$ | $m$ | $\zeta$ | $n'$ | $l'$ | $m'$ | $\zeta'$ | $R$  | $\theta$ | $\varphi$ | $\alpha = -3$           | $\alpha = -4$          |
|-----|-----|-----|---------|------|------|------|----------|------|----------|-----------|-------------------------|------------------------|
| 2.1 | 1   | 0   | 0.7     | 2.3  | 0    | 0    | 0.3      | 0.2  | 50       | 120       | 2.0026ra8352249822 E-04 | 1.98818015822940 E-04  |
| 3.2 | 2   | 0   | 1.3     | 3.6  | 2    | 1    | 0.7      | 2.5  | 20       | 36        | 1.66329808732730 E-02   | 1.66329445764907 E-02  |
| 4.3 | 3   | 2   | 2.2     | 4.1  | 2    | 2    | 1.2      | 3.2  | 60       | 30        | -3.49044292804192 E-02  | -3.49044333260331 E-02 |
| 5.1 | 4   | 2   | 1.5     | 4.8  | 3    | 2    | 0.5      | 2    | 120      | 60        | -2.7228807598109 E-02   | -2.7228884912945 E-02  |
| 5.6 | 3   | 3   | 1.5     | 5.3  | 4    | 3    | 0.5      | 2    | 45       | 120       | -9.15779658200788 E-02  | -9.15777600928591 E-02 |
| 6   | 4   | 4   | 23      | 5    | 4    | 4    | 27       | 0.5  | 150      | 60        | -6.21324742041055 E-03  | -6.21324742041054 E-03 |
| 6.5 | 5   | 3   | 46      | 5.7  | 4    | 3    | 42       | 0.16 | 125      | 180       | 9.01227585882742 E-02   | 9.01227585763658 E-02  |
| 7.2 | 6   | 5   | 46      | 6.1  | 4    | 4    | 42       | 0.16 | 135      | 150       | -2.16333718213834 E-02  | -2.16333718213279 E-02 |

**Şekil 4.1.**  $S_{3.7,2,2,3.3,2,2}(5.5,2.2,30,300)$  iki merkezli örtme integralinin  $\alpha = -1$  durumu için yığılmasının incelenmesi (Mamedov ve Çopuroğlu, 2011b)



**Şekil 4.2.**  $S_{3,7,2,2,3,3,2,2}(5.5, 2.2, 30, 300)$  iki merkezli örtme integralinin  $\alpha = -3$  durumu için yığılmasının incelenmesi (Mamedov ve Çopuroğlu, 2011b)

$$\Delta f^{\alpha} \times 10^{-8}$$



Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’ den görüldüğü gibi  $N = N' = 30$ ’ dur. Burada  $N$  ve  $N'$  elde edilen analitik formüldeki toplamaların üst sınırları olup daha fazla terimin toplama dâhil olmasıyla yığılmanın da arttığı görülmektedir. Ayrıca  $\alpha$ ’ nın ve  $R$ ’ nin keyfi verilen değerleri için elde edilen yığılmanın tatmin edici olduğu görülmektedir.

Guseinov bir merkezli açılım formülü ve Löwdin- $\alpha$  radyal fonksiyonu kullanarak moleküler koordinat sisteminde iki merkezli örtme integralinin NISTO’ lar cinsinden ifadesi literatürde ilk defa yapılmış olup daha önce elde edilen yöntemlerle kıyaslandığında etkili bir hesaplama yöntemi olduğu görülmüştür.

#### 4.3. Birleşik HFR Denkleminin $CH_2$ ve $H_2O$ Molekülleri İçin Çözümü

Guseinov' un ileri sürdüğü birleşik HFR denklemlerinin çözümü için çalışma grubumuz Pascal 7.0 programlama dilinde hesaplama programı oluşturmuştur. Bu programda CHFR' de ortaya çıkan bir elektronlu çok merkezli integraller tezde önerdiğimiz yöntemlere göre oluşturulmuştur. Uygulama olarak tezde geliştirilen yöntemler kullanılarak  $CH_2$  ve  $H_2O$  moleküllerinin taban durum elektron konfigürasyonu göz önüne alınarak toplam enerji, kinetik enerji, orbital enerjisi ve lineer toplam katsayıları CHFR denklemi çözülerek belirlenmiştir.

İyi bilinmektedir ki CHF ve CHFR denklemlerinin hesaplanması için aşağıdaki adımların yerine getirilmesi gerekmektedir (Guseinov, 2008):

1. Modifiye Slater determinant yöntemi kullanılarak bağımsız determinant dalga fonksiyonları  $U_i$  ' lerin bulunması.
2. Bu bağımsız determinant dalga fonksiyonları  $U_i$  ' lerin cinsinden çok determinantlı dalga fonksiyonları  $\psi_{M_1 M_S}^{TS}$  ' nın belirlenmesi.
3.  $A_{kl}^{ij}$  ve  $B_{kl}^{ij}$  izdüşüm-yansıma katsayılarının önerilen hesaplama yöntemleri ile bulunması.
4. CHF operatörünün ve CHFR matris operatörünün oluşturulması.
5.  $u_i$  bir elektronlu orbitaller ve  $C_{qi}$  lineer toplam katsayıları için CHF ve CHFR denklemlerinin öz-uyumlu olarak çözülmesi.

Tüm bu adımları dikkate alarak CHFR denklemini,  $CH_2$  ve  $H_2O$  moleküllerinin taban durum elektron konfigürasyonu için çözmüş bulunmaktayız.

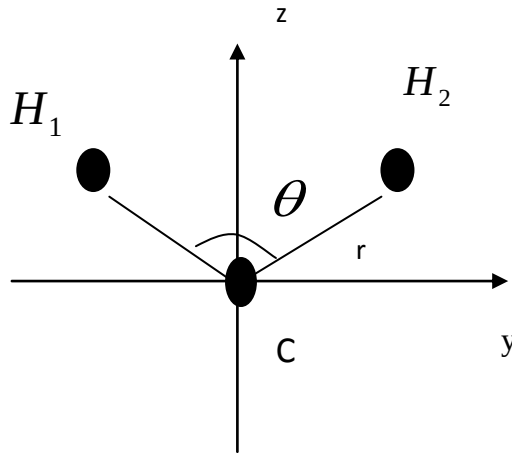
Bilindiği gibi  $CH_2$  molekülünün taban durum elektron konfigürasyonu  $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 1b_1^1 3a_1^1$  şeklinde gösterilmektedir. Ayrıca ortonormal Slater determinantları kullanılarak aşağıdaki gibi gösterilebilmektedir:

$$U(4m_{s7}, 5m_{s8}) = \frac{1}{\sqrt{8!}} \hat{A}[u_{11/2}(x_1)u_{1-1/2}(x_2)u_{21/2}(x_3)u_{2-1/2}(x_4)u_{31/2}(x_5)u_{3-1/2}(x_6)u_{4m_{s7}}(x_7)u_{5m_{s8}}(x_8)] \quad (4.3.1)$$

burada  $u_{im_s}(x) = u_i(x, y, z)u_{m_s}(\sigma)$  moleküler spin orbitallerini;  $u_i(x, y, z)$  ise elektronlarla dolu uzaysal orbitalleri göstermektedir.  $u_{n\gamma}$  moleküler orbitalleri ve  $\chi_p$  Slater tipi orbitalleri aşağıdaki gibi gösterilmektedir:

$$\begin{array}{cccccc} u_{n\gamma} : & u_{1a_1} & u_{2a_1} & u_{1b_2} & u_{1b_1} & u_{3a_1} \\ u_i : & u_1 & u_2 & u_3 & u_4 & u_5 \end{array} \quad (4.3.2)$$

$$\begin{array}{ccccccc} \chi_{nlm} : & \chi_{100}(H_1) & \chi_{100}(H_2) & \chi_{100}(C) & \chi_{200}(C) & \chi_{211}(C) & \chi_{21-1}(C) & \chi_{210}(C) \\ \chi_p : & \chi_1 & \chi_2 & \chi_3 & \chi_4 & \chi_5 & \chi_6 & \chi_7 \end{array} \quad (4.3.3)$$



**Şekil 4.3.**  $CH_2$  molekülünün geometrik gösterimi

Yukarıda şekli görülen  $CH_2$  molekülünün geometrik parametreleri ise  $R_{C-H} = 2.04468$ ,  $\theta_{HCH} = 132.4^\circ$ ,  $H_1(0, -1.87082, 0.82512)$ ,  $H_2(0, 1.87082, 0.82512)$  ve  $C(0, 0, 0)$  şeklindedir (Clementi ve Raimondi, 1963). Bu parametreler ve tezde önerdiğimiz

yöntemleri kullanarak, Guseinov (2008) çalışmasında yapmış olduğu hesaplamaları  $\alpha = -1$  ve  $\alpha = 1$  durumları için tekrar hesapladık. Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8’ de ortaya çıkan simetrik baz orbitalleri  $\varphi_p$ ’ lerin Slater tipi atom orbitalleri cinsinden ifadesini aşağıdaki bağıntı dikkate alınarak oluşturulmuştur:

$$\varphi_p = \sum_q \chi_q g_{qp}, \quad (4.3.4)$$

burada

$$g = \begin{pmatrix} 0,66171 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,76334 & 0 \\ 0,66171 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0,76334 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.3.5)$$

ve

$$D = g^{-1}C \quad (4.3.6)$$

şeklindedir.

**Çizelge 4.4.** Bağımsız determinant dalga fonksiyonları

| $m_{s7}$ | $m_{s8}$ | $M_S$ | $U(4m_{s7}, 5m_{s8})$ |
|----------|----------|-------|-----------------------|
| 1/2      | 1/2      | 1     | $U_1(41/2, 51/2)$     |
|          | -1/2     | 0     | $U_2(41/2, 5-1/2)$    |
| -1/2     | 1/2      | 0     | $U_3(4-1/2, 51/2)$    |
|          | -1/2     | -1    | $U_4(4-1/2, 5-1/2)$   |

**Çizelge 4.5.** Termler ve onların bağımsız determinant dalga fonksiyonları

| Termler   | $\psi_{M_S}^S$                             |
|-----------|--------------------------------------------|
| ${}^3B_1$ | $\psi_1^1 = U_1$                           |
|           | $\psi_0^1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_2 + U_3)$ |
|           | $\psi_{-1}^1 = U_4$                        |
| ${}^1B_1$ | $\psi_0^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(U_2 - U_3)$ |

**Çizelge 4.6.** İzdüşüm-yansıma katsayıları

| $i \ j$ | $k \ l$ | $A_{kl}^{ij} = A_{ij}^{kl}$ | $B_{kl}^{ij} = B_{ij}^{kl}$ |
|---------|---------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1 1     | 1 1     | 1                           | 1                           |
|         | 2 2     | 1                           | 1                           |
|         | 3 3     | 1                           | 1                           |
|         | 4 4     | 1/2                         | 1/2                         |
|         | 5 5     | 1/2                         | 1/2                         |
| 2 2     | 2 2     | 1                           | 1                           |
|         | 3 3     | 1                           | 1                           |
|         | 4 4     | 1/2                         | 1/2                         |
|         | 5 5     | 1/2                         | 1/2                         |
| 3 3     | 3 3     | 1                           | 1                           |
|         | 4 4     | 1/2                         | 1/2                         |
|         | 5 5     | 1/2                         | 1/2                         |
| 4 4     | 5 5     | 1/4                         | 1/2                         |

**Çizelge 4.7.**  ${}^3B_1$  termi taban durumunun  $\alpha = -1$  için alınan sonuçları ( $u_i = \sum_p \varphi_p D_{pi}$ )

| $u_i = u_{n\gamma}$                                                                                            | $u_1 = u_{1a_1}$     | $u_2 = u_{2a_1}$     | $u_3 = u_{1b_2}$     | $u_4 = u_{1b_1}$                                                                                                        | $u_5 = u_{3a_1}$     | $u_6 = u_{4a_1}$     | $u_7 = u_{2b_2}$     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $\varepsilon_i$                                                                                                | $\varepsilon_{1a_1}$ | $\varepsilon_{2a_1}$ | $\varepsilon_{1b_2}$ | $\varepsilon_{1b_1}$                                                                                                    | $\varepsilon_{3a_1}$ | $\varepsilon_{4a_1}$ | $\varepsilon_{2b_2}$ |
| $D_{pi}$<br>$\varphi_p$                                                                                        | -11,40482            | -0,82545             | -0,617566            | -0,239787                                                                                                               | -0,222387            | 0,00000              | 0,00000              |
| $\varphi_1 = \varphi(1a_1)$                                                                                    | 0,051408             | 0,395479             | -0,375077            | -0,059851                                                                                                               | 0,000000             | 1,006806             | -0,923307            |
| $\varphi_2 = \varphi(2a_1)$                                                                                    | 0,051408             | 0,395479             | 0,375073             | -0,059881                                                                                                               | 0,000000             | -1,00681             | -0,923307            |
| $\varphi_3 = \varphi(3a_1)$                                                                                    | -0,985657            | -0,174586            | -0,000002            | -0,05083                                                                                                                | 0,000000             | 0,00000              | -0,235859            |
| $\varphi_4 = \varphi(4a_1)$                                                                                    | -0,089278            | 0,501589             | 0,000011             | 0,259541                                                                                                                | 0,000000             | 0,00000              | 1,382572             |
| $\varphi_5 = \varphi(1b_1)$                                                                                    | 0,000000             | 0,000000             | 0,000000             | 0,000000                                                                                                                | -1,00000             | 0,00000              | 0,00000              |
| $\varphi_6 = \varphi(1b_2)$                                                                                    | -<br>0,0000001       | -<br>0,0000007       | 0,591308             | -0,000023                                                                                                               | 0,00000              | 1,277264             | 0,00000              |
| $\varphi_7 = \varphi(2b_2)$                                                                                    | -0,028016            | -0,008663            | -0,000038            | -0,955628                                                                                                               | 0,00000              | 0,00000              | 0,503724             |
| Tezde elde edilen sonuçlar ( $\alpha = -1$ )<br>$E = -38,691847707$<br>$T = 37,25960142$<br>$V = -75,95144849$ |                      |                      |                      | (Guseinov, 2008) çalışmasından alınan sonuçlar ( $\alpha = 0$ )<br>$E = -37,97519$<br>$T = 37,62163$<br>$V = -74,78206$ |                      |                      |                      |

**Çizelge 4.8.**  ${}^3B_1$  termi taban durumunun  $\alpha = 1$  için alınan sonuçları ( $u_i = \sum_p \varphi_p D_{pi}$ )

| $u_i = u_{n\gamma}$                                                                                          | $u_1 = u_{1a_1}$     | $u_2 = u_{2a_1}$     | $u_3 = u_{1b_2}$     | $u_4 = u_{1b_1}$                                                                                                           | $u_5 = u_{3a_1}$     | $u_6 = u_{4a_1}$     | $u_7 = u_{2b_2}$     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $\varepsilon_i$                                                                                              | $\varepsilon_{1a_1}$ | $\varepsilon_{2a_1}$ | $\varepsilon_{1b_2}$ | $\varepsilon_{1b_1}$                                                                                                       | $\varepsilon_{3a_1}$ | $\varepsilon_{4a_1}$ | $\varepsilon_{2b_2}$ |
| $D_{pi}$<br>$\varphi_p$                                                                                      | -11,40465            | -0,824916            | -0,6169276           | -0,239741                                                                                                                  | -0,22238             | 0,00000              | 0,00000              |
| $\varphi_1 = \varphi(1a_1)$                                                                                  | 0,0513893            | 0,3954607            | -0,3750747           | 0,0600048                                                                                                                  | -0,00000             | 1,006806             | -0,923307            |
| $\varphi_2 = \varphi(2a_1)$                                                                                  | 0,0513896            | 0,3954572            | 0,3750756            | 0,0600225                                                                                                                  | -0,00000             | -1,006806            | -0,923307            |
| $\varphi_3 = \varphi(3a_1)$                                                                                  | -0,985649            | -0,174649            | -0,0000017           | 0,05075558                                                                                                                 | 0,00000              | 0,00000              | -0,235859            |
| $\varphi_4 = \varphi(4a_1)$                                                                                  | -0,089298            | 0,501681             | 0,0000085            | -0,2593553                                                                                                                 | 0,00000              | 0,00000              | 1,382572             |
| $\varphi_5 = \varphi(1b_1)$                                                                                  | 0,000000             | 0,000000             | 0,000000             | 0,000000                                                                                                                   | 1,00000              | 0,00000              | 0,00000              |
| $\varphi_6 = \varphi(1b_2)$                                                                                  | -0,000002            | -0,0000028           | 0,591308             | 0,0000139                                                                                                                  | 0,00000              | 1,277264             | 0,00000              |
| $\varphi_7 = \varphi(2b_2)$                                                                                  | -0,0280253           | -0,0090195           | -0,000023            | 0,9556245                                                                                                                  | 0,00000              | 0,00000              | 0,503724             |
| Tezde elde edilen sonuçlar ( $\alpha = 1$ )<br>$E = -38,69048698$<br>$T = 37,25972818$<br>$V = -75,95021516$ |                      |                      |                      | (Guseinov, 2008) çalışmasından alınan sonuçlar<br>( $\alpha = 0$ )<br>$E = -37,97519$<br>$T = 37,62163$<br>$V = -74,78206$ |                      |                      |                      |

Aynı şekilde  $H_2O$  molekülü için de CHFR denklemini  $\alpha = -1$  ve  $\alpha = 1$  için çözüp toplam enerji, kinetik enerji, orbital enerjisi ve lineer toplam katsayılarını hesapladık ve önceki çalışmalardan elde edilen sonuçlarla kıyasladık (Guseinov ve Mamedov, 2002a; 2002b; 2002c; 2007). Bilindiği gibi  $H_2O$  molekülünün taban durum elektron konfigürasyonu  $\left( (1a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_2)^2 (3a_1)^2 (1b_1)^2, {}^1A_1 \right)$  şeklindedir. Hesaplamalar için gerekli koordinatlar aşağıdaki şekilde alınmıştır (Snyder ve Basch, 1972):

|       | X   | Y         | Z        |         |
|-------|-----|-----------|----------|---------|
| $H_1$ | 0.0 | 1.430456  | 1.107118 | (4.3.7) |
| $H_2$ | 0.0 | -1.430456 | 1.107118 |         |
| O     | 0.0 | 0.0       | 0.0      |         |

$\chi_p$  Slater orbitalleri ise  $\chi_{100}(H_1), \chi_{100}(H_2), \chi_{100}(O), \chi_{200}(O), \chi_{211}(O), \chi_{21-1}(O), \chi_{210}(O)$  şeklinde gösterilmektedir. STO'ların perdeleme sabitleri için (Clementi ve Raimondi, 1963) çalışması dikkate alınmıştır.

Orbital, kinetik, toplam enerjileri ve moleküler orbitallerin lineer toplam katsayıları için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10 şeklinde verilmiştir.

**Çizelge 4.9.**  $H_2O$  molekülünün taban durumunun  $\alpha = -1$  için lineer toplam katsayılarının ve orbital enerjilerinin değerleri

| $\begin{matrix} \varepsilon_i \\ \chi_p \end{matrix}$                                                          | $\varepsilon_1 = \varepsilon_{1a_1}$<br>-20,56117928 | $\varepsilon_2 = \varepsilon_{2a_1}$<br>-1,29259859 | $\varepsilon_3 = \varepsilon_{1b_2}$<br>-0,6344298                                                                          | $\varepsilon_4 = \varepsilon_{3a_1}$<br>-0,474259352 | $\varepsilon_4 = \varepsilon_{1b_1}$<br>-0,41483619 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| $\chi_1(\zeta = 1,18600)$                                                                                      | 0,00354530                                           | -0,14580856                                         | 0,4499097                                                                                                                   | -0,27373543                                          | 0,0000000                                           |
| $\chi_2(\zeta = 1,18600)$                                                                                      | 0,00354706                                           | -0,14584692                                         | -0,4500293                                                                                                                  | -0,27339713                                          | 0,0000000                                           |
| $\chi_3(\zeta = 7,6579)$                                                                                       | -0,99683654                                          | 0,22200359                                          | -0,0000238                                                                                                                  | -0,09404079                                          | 0,0000000                                           |
| $\chi_4(\zeta = 2,2458)$                                                                                       | -0,01515195                                          | -0,84467375                                         | 0,00013014                                                                                                                  | 0,53078778                                           | 0,0000000                                           |
| $\chi_5(\zeta = 2,2266)$                                                                                       | 0,0000000                                            | 0,0000000                                           | 0,0000000                                                                                                                   | 0,0000000                                            | 1,0000000                                           |
| $\chi_6(\zeta = 2,2266)$                                                                                       | 0,00000129                                           | 0,00001291                                          | 0,60741077                                                                                                                  | 0,0000357                                            | 0,0000000                                           |
| $\chi_7(\zeta = 2,2266)$                                                                                       | -0,00310005                                          | -0,13434016                                         | -0,0000837                                                                                                                  | -0,78317103                                          | 0,0000000                                           |
| Tezde elde edilen sonuçlar ( $\alpha = -1$ )<br>$E = -75,70077676$<br>$T = 75,71229099$<br>$V = -151,41306775$ |                                                      |                                                     | (Guseinov, 2011) çalışmasından alınan<br>sonuçlar ( $\alpha = 0$ )<br>$E = -76,0797$<br>$T = 75,434282$<br>$V = -151,45988$ |                                                      |                                                     |

**Çizelge 4.10.**  $H_2O$  molekülünün taban durumunun  $\alpha = 1$  için lineer toplam katsayıları ve orbital enerjilerinin değerleri

| $\begin{matrix} \varepsilon_i \\ \chi_p \end{matrix}$                                                         | $\varepsilon_1 = \varepsilon_{1a_1}$ | $\varepsilon_2 = \varepsilon_{2a_1}$ | $\varepsilon_3 = \varepsilon_{1b_2}$                                                                                     | $\varepsilon_4 = \varepsilon_{3a_1}$ | $\varepsilon_4 = \varepsilon_{1b_1}$ |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
|                                                                                                               | -20,5608                             | -1,2931282                           | -0,6343671                                                                                                               | -0,4735385                           | -0,4145243                           |
| $\chi_1(\zeta = 1,18600)$                                                                                     | -0,00367857                          | 0,1477836                            | 0,44651498                                                                                                               | -0,27622016                          | 0,0000000                            |
| $\chi_2(\zeta = 1,18600)$                                                                                     | -0,00367985                          | 0,1477432                            | -0,4465929                                                                                                               | -0,27603681                          | 0,0000000                            |
| $\chi_3(\zeta = 7,6579)$                                                                                      | 0,99682208                           | -0,2216232                           | -0,0000145                                                                                                               | -0,09473023                          | 0,0000000                            |
| $\chi_4(\zeta = 2,2458)$                                                                                      | 0,01527801                           | 0,84226396                           | 0,00007975                                                                                                               | 0,53474031                           | 0,0000000                            |
| $\chi_5(\zeta = 2,2266)$                                                                                      | 0,0000000                            | 0,0000000                            | 0,0000000                                                                                                                | 0,0000000                            | 1,0000000                            |
| $\chi_6(\zeta = 2,2266)$                                                                                      | -0,0000008                           | -0,0000459                           | 0,61136107                                                                                                               | 0,00001645                           | 0,0000000                            |
| $\chi_7(\zeta = 2,2266)$                                                                                      | 0,00317182                           | 0,13367479                           | -0,0000413                                                                                                               | -0,78052437                          | 0,0000000                            |
| Tezde elde edilen sonuçlar ( $\alpha = 1$ )<br>$E = -75,69992281$<br>$T = 75,70756212$<br>$V = -151,40748498$ |                                      |                                      | (Guseinov, 2011) çalışmasından alınan sonuçlar ( $\alpha = 0$ )<br>$E = -76,0797$<br>$T = 75,434282$<br>$V = -151,45988$ |                                      |                                      |

## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Atom ve moleküllerin fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için literatürde kullanılan birçok yöntem vardır. Bu yöntemler içerisinde en çok kullanılan Hartree-Fock (HF) yöntemidir. Çok elektronlu atom ve moleküllerin elektronik yapı hesaplamaları oldukça zordur. Öz Uyumlu Alan yöntemi olarak da bilinen HF yönteminin amacı tek elektronlu Schrödinger denkleminin çözümünü kullanarak çok elektronlu atom ya da moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemektir. HF denklemlerinin sayısal olarak çözülmesi, analitik dalga ifadesi gerektiren atom ve moleküllerin özelliklerinin hesaplanmasında kullanılamaz. Roothaan tarafından önerilen, sayısal olarak çözülmesi gereken HF denklemlerinin yerine LCAO (atomik orbitallerin lineer kombinasyonu) olarak adlandırılan analitik yöntem kullanılarak yeni denklemler elde edilmiştir ve bu denklemlere Hartree- Fock-Roothaan (HFR) denklemleri denir. HFR denklemi hesaplanması zor bir ve iki elektronlu çok merkezli integralleri içermektedir.

HFR yaklaşımına göre çok elektronlu sistemlerin fiziksel özelliklerinin hassas ve hızlı bir şekilde hesaplanması oldukça önemlidir. Bunun için HFR denkleminde ortaya çıkan çok merkezli çok elektronlu integrallerin analitik olarak doğru hesaplanması gerekmektedir. Ayrıca baz fonksiyonu seçimi, hesaplamalarda baş kuantum sayısının kesir ve tam sayılı durumları için kullanılması, analitik çözüm imkanı vermesi dikkat edilmesi gereken özelliklerdir. Seçilen baz fonksiyonu “cusp” doğru orbital şeklini ve minimum enerji şartını sağlayacak şekilde üstel bir fonksiyon olmalıdır. Bilindiği gibi sistemin enerjisi için baş kuantum sayısının kesir sayılı durumlarının, tam sayılı durumlara göre daha düşük enerjileri verdiği görülmektedir. Ancak baş kuantum sayısının kesirli durumları için HFR denkleminin çözümü oldukça zordur. Baş kuantum sayısının kesir sayılı durumlarında HFR denklemini çözmek çok zor olmasına rağmen son zamanlarda Guseinov’ un yaptığı çalışmalar ışığında önemli gelişmeler sağlanmıştır (Guseinov, 1998a; 2007a; Guseinov ve Mamedov, 2002a). Ayrıca yapılan bütün çalışmaların hızlı, hassas ve analitik olarak hesaplanabilmesi gerekmektedir.

Bu tezde atom ve moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için Guseinov tarafından önerilen CHFR denklemlerinde ortaya çıkan bir elektronlu çok merkezli integrallerin analitik olarak çözülmesi için yeni bir yaklaşım geliştirilmiştir. Bu amaca yönelik olarak iki farklı yaklaşım olan Guseinov'un bir-bölgeli toplama teoremini ve Löwdin- $\alpha$  radyal fonksiyonunu kullanarak Slater atom orbitali bazında, baş kuantum sayısının tam sayılı ve kesir sayılı olduğu durumları için yeni analitik hesaplama yöntemi oluşturulmuştur.

Bu tez çalışmasının birinci kısmında bir elektronlu çok merkezli integrallerin hesaplanmasında ortaya çıkan Löwdin- $\alpha$  radyal fonksiyonu için binomial katsayıları yardımıyla hesaplama yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntem literatürde bulunan hesaplama yöntemlerinden daha hızlı ve hassastır. Oluşturulan analitik formüller Eşitlik 4.7 ve 4.8 şeklinde verilmiştir. Ayrıca, binomial katsayıları için daha hızlı hesaplama imkânı veren çağırma formülleri Eşitlik 4.9 ve 4.10 şeklinde verilmiştir. Önerilen hesaplama yöntemine uygulama olarak basit iki merkezli nükleer etkileşim integrali için hesaplama sonuçları Çizelge 4.1' de gösterilmiştir. Löwdin- $\alpha$  radyal fonksiyonunun binomial katsayıları yardımıyla hesaplanması ve basit iki merkezli nükleer etkileşim integraline uygulanmasından elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğu görülmektedir. Özellikle hesaplama zamanı açısından oldukça iyidir.

İkinci kısmında ise iki merkezli örtme integralinin kesir sayılı durumları için Guseinov bir merkezli açılım formülü ve Löwdin- $\alpha$  radyal fonksiyonu kullanılarak analitik hesaplama yöntemi geliştirilmiştir. Elde edilen hesaplama sonuçlarının literatürle kıyaslaması öz-sönümlene kuantum sayısı  $\alpha$  'nın farklı değerleri ( $\alpha = -1$ ,  $\alpha = -3$  ve  $\alpha = -4$ ) için Çizelge 4.2 ve 4.3 şeklinde verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.1 ve 4.2' de iki merkezli örtme integralinin  $S_{3,7,2,2,3,3,2,2}(5.5, 2.2, 30, 300)$  durumunun  $\alpha = -1$  ve  $\alpha = -3$  ile  $R$  'nin farklı değerleri için yığılma grafikleri verilmiştir. Verilen çizelgeler ve grafiklerden görüldüğü gibi önerilen yöntem literatürle uyumludur ve kullanılan formüllerdeki seri açılımlarının hızlı şekilde yığıldığını göstermektedir.

Üçüncü ve son kısımda ise bu tez çalışmasında önerilen yaklaşımlar yardımıyla Guseinov' un ileri sürmüş olduğu CHFR denklemleri  $CH_2$  ve  $H_2O$  moleküllerinin

taban durum elektron konfigürasyonu dikkate alınarak öz-sönümlene kuantum sayısının  $\alpha = -1$  ve  $\alpha = 1$  durumu için tekrar çözülmüştür (Guseinov, 2008). Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4 - 4.10 şeklinde verilmiştir ve çizelgelerden görüldüğü gibi alınan sonuçların diğer yaklaşık yöntemler kullanılarak elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir. Kısaca özetlemek gerekirse, bu tezde farklı iki yöntem birleştirilerek CHFR denklemlerinde ortaya çıkan bir elektronlu çok merkezli integrallerin çözümü için alternatif analitik bir yöntem geliştirilmiştir.

Alınan tüm formüllerin Mathematica 7.0 programlama dilinde programları yapılmış olup elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğu görülmüştür. Oluşturulan analitik ifadeler ve hesaplama sonuçları SCI dergilerinde yayınlanmıştır (Mamedov ve Çopuroğlu, 2009; 2011a; 2011b).

Bu tezden elde edilen sonuçlar, elektronik yapı hesabı için moleküler integrallerin hesaplanmasında ortaya çıkan bazı zorlukları aradan kaldırarak yeni çalışmaların yapılabileceğini göstermektedir.

## KAYNAKLAR

- Agmon, S. (1982). Lectures on Exponential Decay of solutions of Second-Order Elliptic Equations: Bound on Eigenfunctions of N-Body Schrödinger Operators. Princeton: Princeton University Press.
- Allen, M. P. ve Tildesley, D. J. (1987). Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press.
- Balbuena, P. B. ve Seminario, J. M. (1999). DFT study of Nickel: Towards the simulation of the Nickel-water interface. Theoretical and Computational Chemistry, 4, 649.
- Barnett, M. P. (2000). Symbolic calculation of auxiliary functions for molecular integrals over Slater orbitals. International Journal of Quantum Chemistry, 76, 464-472.
- Born, M. ve Oppenheimer, J. R. (1927). On the quantum theory of molecules. Annalen der Physik, 20(389), 457-484.
- Boys, S. F. (1950). Electronic Wave Functions.I. A General Method of Calculation for Stationary States of Any Molecular System. Proceedings of the Royal Society, A200, 542-554.
- Clementi, E. ve Raimondi, D. L. (1963). Atomic screening constants from SCF functions. The Journal of Chemical Physics, 38, 2686.
- Comba, P. ve Hambley, T. W. (2003). Inorganic and bioorganic molecular mechanics modeling:the problem of force field parameterization. Coordination Chemistry Reviews, 9, 238-239.
- Condon, E. U. ve Shortley, G. H. (1970). The Theory of Atomic Spectra. United Kingdom: Cambridge University Press.
- Cramer, C. J. (1994). Problems and questions in the molecular modeling of biomolecules. Biochemistry and Molecular Biology Education, 22, 140-143.
- Cramer, C. J. (2004). Essentials of Computational Chemistry . USA: Wiley.
- Duff, K. F. (1971). A computational form for Löwdin's alpha function. International Journal of Quantum Chemistry, 5, 11-113.
- Fermi, E. (1927). Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo. Accademia Nazionale dei Lincei, 6, 602-607.
- Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik, 61, 126-128.
- Grubmüller, H., Heller, H., Windemuth, A. ve Schulten, K. (2006). Generalized Verlet algorithm for efficient molecular dynamics simulations with long-range interactions . Molecular Simulation(6), 121-142.

- Gundertofte, K., Liljefors, T., Norrby, P. O. ve Pettersson, Z. (1996). A Comparison of conformational energies calculated by several molecular mechanics methods. *Journal of Computational Chemistry*, 17(4), 429-449.
- Guseinov, I. I. (1970). Analytical evaluation of two-centre Coulomb hybrid and one-electron integrals for Slater type orbitals. *International Journal of Quantum Chemistry*, 3, 1399.
- Guseinov, I. I. (1985). Evaluation of two-center overlap and nuclear attraction integrals for Slater type orbitals. *Physical Review A*, 32, 1864.
- Guseinov, I. I. (1988). Unified analytical treatment of one- and-two electron multicenter integrals with Slater-type orbitals . *Physical Review A*, 37, 2314.
- Guseinov, I. I. (1995a). On the evaluation of multielectron molecular integrals over Slater-type orbitals using binomial coefficients . *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 336, 17-20.
- Guseinov, I. I. (1995b). Spherically symmetrical properties of two-center overlap integrals over arbitrary atomic orbitals and translation coefficients for Slater type orbitals . *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 343, 173-176.
- Guseinov, I. I. (1998a). Matrix elements of multi-electron operator in restricted Hartree-Fock theory. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 422(1), 75-78.
- Guseinov, I. I. (1998b). Restricted open shell Hartree-Fock theory. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 422, 69-73.
- Guseinov, I. I. (2001). Evaluation of expansion coefficients for translation of Slater-type orbitals using complete orthonormal sets of exponential-type functions. *International Journal of Quantum Chemistry*, 81, 126-129.
- Guseinov, I. I. (2002a). New complete orthonormal sets of exponential-type orbitals and their application to translation of Slater orbitals. *International Journal of Quantum Chemistry*, 90, 114-118.
- Guseinov, I. I. (2002b). Unified analytical treatment of one-electron multicenter integrals of central and noncentral potentials over Slater orbitals. *International Journal of Quantum Chemistry*, 90, 980-985.
- Guseinov, I. I. (2007a). Expansion formulae for two-center integer and noninteger charge use in evaluation of multi-center integrals. *Journal of Mathematical Chemistry*, 42(3), 415.
- Guseinov, I. I. (2007b). Combined open shell Hartree-Fock theory of atomic-molecular and nuclear systems. *Journal of Mathematical Chemistry*, 42(2), 177.
- Guseinov, I. I. (2008). Application of combined Hartree-Fock-Roothaan theory to molecules with arbitrary number of closed and open shells. *Journal of Mathematical Chemistry*, 44, 603-609.

- Guseinov, I. I. (2011). The Use of unsymmetrical one-range addition theorems of Slater type orbitals for the calculation of intermolecular Coulomb interaction energy . Chemical Physics Letters, 501, 594-597.
- Guseinov, I. I. ve Mamedov, B. A. (2000). On the evaluation of arbitrary multielectron molecular integrals over Slater-type orbitals using recurrence relations for overlap integrals I. Single-center expansion method. International Journal of Quantum Chemistry, 78, 146-152.
- Guseinov, I. I. ve Mamedov, B. A. (2002a). Evaluation of overlap integrals with integer and noninteger  $n$  Slater-type orbitals using auxiliary functions . Journal of Molecular Modeling, 8, 272.
- Guseinov, I. I. ve Mamedov, B. A. (2002b). On the calculation of arbitrary multielectron molecular integrals over Slater-type orbitals using recurrence relations for overlap integrals III.Auxiliary functions. International Journal of Quantum Chemistry, 86, 440-449.
- Guseinov, I. I. ve Mamedov, B. A. (2002c). Use of addition theorems in evaluation of multicenter nuclear-attraction and electron-repulsion integrals with integer and noninteger  $n$  Slater-type orbitals. Theoretical Chemistry Accounts, 108, 21-26.
- Guseinov, I. I. ve Mamedov, B. A. (2004). On evaluation of overlap integrals with noninteger principal quantum numbers. Communications in Theoretical Physics, 42, 753.
- Guseinov, I. I. ve Mamedov, B. A. (2007). On the accurate evaluation of overlap integrals over Slater type orbitals using analytical and recurrence relations . Zeitschrift für Naturforschung A, 62a, 467.
- Guseinov, I. I. ve Mamedov, B. A. (2008). Accurate evaluation of overlap integrals of Slater type orbitals with noninteger principal quantum numbers using complete orthonormal sets of  $\psi^\alpha$ -exponential type orbitals. Journal of Mathematical Chemistry, 43, 1527-1532.
- Guseinov, I. I., Mamedov, B. A. ve Çopuroğlu, E. (2009). Use of binomial coefficients in fast and accurate calculation of Clebsch-Gordan and Gaunt coefficients and Wigner  $n$ -j symbols. Journal of Theoretical and Computational Chemistry, 8, 251.
- Hall, G. G. (1951). Molecular orbital calculations for atom systems. Proceedings of the Royal Society, 205, 541.
- Hartree, D. R. (1928). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Proceedings of Cambridge Philosophical Society, 24, 89.
- Hohenberg, P. ve Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. Physical Review, 136(3B), 864-871.

- Jain, J. L., Jones, H. W., Weatherford, C. A., & Hoggan, P. E. (2004). Closed formulae for  $\langle 1S|1S \rangle$  Slater two-center integrals using the three-center nuclear attraction integral program in spherical coordinates. *International Journal of Quantum Chemistry*, 100, 199-205.
- Jensen, F. (1999). *Introduction to Computational Chemistry*. New York: John Wiley & Sons.
- Jones, H. W. (1980). Computer-generated formulas for overlap integrals of Slater-type orbitals. *International Journal of Quantum Chemistry*, 18, 709-713.
- Jones, H. W. (1984). Computer-generated formulas for three-center nuclear attraction integrals for STOs. *Physical Review A*, 30, 1.
- Jones, H. W. (1992). Löwdin-alpha function overlap integral and computer algebra. *International Journal of Quantum Chemistry*, 41, 749.
- Jones, H. W. (1997). Comprehensive strategy for the calculation of overlap integrals with Slater type orbitals. *International Journal of Quantum Chemistry*, 61, 881.
- Kato, D. L. (1957). On the Eigenfunctions of Many-Particle Systems in Quantum Mechanics. *Communications on Pure and Applied Mathematics*, 10, 151-158.
- Kennedy, H. L. ve Zhao, Y. (1999). Evaluation of integrals over STOs on different centers and the complementary convergence characteristics of ellipsoidal-coordinate and zeta-function expansions. *International Journal of Quantum Chemistry*, 71, 1.
- Kohn, W. ve Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), 1133.
- Löwdin, P. O. (1956). Quantum theory of cohesive properties of solids. *Advances in Physics*, 5, 96.
- Magnasco, V. (2009). *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. United Kingdom: Wiley.
- Magnasco, V. ve Rapallo, A. (2000). New Translation method for STOs and its application to calculation of two-center two-electron integrals. *International Journal of Quantum Chemistry*, 79, 91-100.
- Magnasco, V., Rapallo, A. ve Casanova, M. (1999). New translation method for STOs and its application to calculation of overlap integrals. *International Journal of Quantum Chemistry*, 73, 333-340.
- Mamedov, B. A. ve Çopuroğlu, E. (2009). Calculation of two-center nuclear attraction integral over Slater type orbital in molecular coordinate system using Löwdin-alpha-radial function and Guseinov one-center charge density expansion formulae . *Match Communications in Mathematical and in Computer Chemistry*, 61, 553-560.

- Mamedov, B. A. ve Çopuroğlu, E. (2011a). Use of binomial coefficients in fast and accurate calculation of Löwdin-alpha radial functions. *Journal of Mathematical Chemistry*, 49, 201-207.
- Mamedov, B. A. ve Çopuroğlu, E. (2011b). Use of Guseinov's one-center expansion formulae and Löwdin alpha radial function in calculation of two-center overlap integrals over Slater type orbitals with noninteger quantum numbers . *Acta Physica Polonica A*, 119, 332.
- Mamedov, B. A. ve Koç, H. (2009). Calculation of two-center overlap integral in molecular coordinate system over Slater type orbital using Löwdin-alpha radial and Guseinov rotation angular function. *Journal of Mathematical Chemistry*, 45, 867.
- McQuarrie, D. A. (1976). *Statistical Mechanics*. New York: Harper Collins.
- McWeeny, R. (1950). Gaussian approximations to wave functions. *Nature*, 166, 21-22.
- Mulliken, R. S. (1960). Self-consistent field atomic and molecular orbitals and their approximations as linear combinations of Slater type orbitals. *Reviews of Modern Physics*, 32, 232.
- Murrell, J. N. (2012). The origins and later developments of molecular orbital theory. *International Journal of Quantum Chemistry*, 112(17), 2875-2879.
- Parr, R. G. ve Yang, W. (1989). *Density Functional Theory of atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press.
- Pettersson, I. ve Liljefors, T. (1996). Molecular mechanics calculated conformational of energies of organic molecules: A comparison of force fields. in *Reviews in Computational Chemistry*, 167.
- Rico, J. F., Fernandez, J. J., Ema, I., Lopez, R. ve Ramirez, G. (2000). Master formulas for two- and -three-center one-electron integrals involving cartesian GTO, STO and BTO. *International Journal of Quantum Chemistry*, 78, 83-93.
- Roothaan, C. C. J. (1951). New developments in molecular orbital theory. *Reviews of Modern Physics*, 23, 69.
- Roothaan, C. C. J. (1960). Self-consistent field theory for open shells of electronic systems. *Reviews of modern Physics*, 32, 179.
- Sharma, R. R. (1968). Alpha-function technique for two-center integrals . *Journal of Mathematical Physics*, 9, 505.
- Sharma, R. R. (1976). Evaluation of two-center integrals using alpha-function . *International Journal of Quantum Chemistry*, 10, 1075.
- Slater, J. C. (1930). Atomic shielding constants. *Physical Review*, 36, 57-64.

- Slater, J. C. (1951). A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical Review*, 81, 385.
- Snyder, L. C. ve Basch, H. (1972). *Molecular Wave Functions and Properties*. New York: Wiley.
- Street, W. B., Tildesley, D. J. ve Saville, G. (1978). Multiple time-step methods in molecular dynamics. *Molecular Physics*, 35, 639-648.
- Suzuki, N. (1984). Simple calculation of Löwdin alpha-function. *Journal of Mathematical Physics*, 25, 1133.
- Szabo, A. ve Ostlung, N. S. (1996). *Modern Quantum Chemistry*. New York: Dover Publishing.
- Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Proceedings of the Cambridge Philoophical Society*, 23, 542-548.
- Tuckerman, M. E., Ungar, P. J., von Rosenvivge, T. ve Klein, M. L. (1996). Ab initio molecular dynamics simulations. *Journal of Physical Chemistry*, 100, 12878.
- Wei, L. (1999). Unified approach for exact calculation of angular coupling and recoupling coefficients. *Computer Physics Communications*, 120, 222-230.
- Young, D. C. (2001). *Computational Chemistry*. New York: John Wiley& Sons.
- Zener, C. (1930). Analytic atomic wave functions. *Physical Review*, 36, 51-56.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Ad Soyad: Ebru ÇOPUROĞLU

Doğum Tarihi ve Yeri: 26/06/1981 TOKAT

Medeni Hali: Evli

Yabancı Dili: İngilizce

Telefon: 05057657556

e-mail: ebrucopuroglu@gmail.com

| Derece        | Eğitim Birimi              | Mezuniyet Tarihi |
|---------------|----------------------------|------------------|
| Yüksek Lisans | Gaziosmanpaşa Üniversitesi | 2009             |
| Lisans        | Gaziosmanpaşa Üniversitesi | 2007             |
| Lise          | Tokat Anadolu Lisesi       | 1999             |