



**TC**

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**

**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**



**BAŞ KUANTUM SAYISI TAM SAYI OLMAYAN BESSEL TİPLİ  
ORBİTALLERİN ATOMİK SİSTEMLERİN ELEKTRONİK YAPI  
HESAPLAMALARINA UYGULANABİLİRLİĞİ**

**Meral COŞKUN**

**Fizik Anabilim Dalı**

**ÇANAKKALE**

TC  
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAŞ KUANTUM SAYISI TAM SAYI OLMAYAN  
BESSEL TİPLİ ORBİTALLERİN ATOMİK  
SİSTEMLERİN ELEKTRONİK YAPI  
HESAPLAMALARINA UYGULANABİLİRLİĞİ

Meral COŞKUN

Fizik Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 14/08/2020

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Murat ERTÜRK

ÇANAKKALE

Meral COŞKUN tarafından Doç. Dr. Murat ERTÜRK yönetiminde hazırlanan ve 14/08/2020 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Baş Kuantum Sayısı Tam Sayı Olmayan Bessel Tipli Orbitalerin Atomik Sistemlerin Elektronik Yapı Hesaplamalarına Uygulanabilirliği**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

## JÜRİ

Doç. Dr. Murat ERTÜRK .....

**Başkan**

Prof. Dr. Vildan BİLGİN .....

**Üye**

Dr. Öğr. Üyesi Ercan ŞAHİN .....

**Üye**

Doç. Dr. Pelin KANTEN

Müdür V.

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Sıra No:.....

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir. Proje Numarası: FYL-2019-2851

## İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI



**Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.**

Meral COŞKUN

## TEŞEKKÜR

Pandemi (Covid-19) sürecinde yazılmış olan bu tezin gerçekleştirilmesinde, çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Doç. Dr. Murat ERTÜRK' e, çalışma süresince ve hayatımın her evresinde manevi desteği ile yanımda olan en kıymetli varlığım annem Emine ÖZ' e sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Meral COŞKUN

anakkale, Aęustos 2020



## SİMGELER VE KISALTMALAR

|                            |   |
|----------------------------|---|
| $n$                        | Baş kuantum sayısı                              |
| $l$                        | Yörüngesel kuantum sayısı                       |
| $m$                        | Manyetik kuantum sayısı                         |
| $\nu$                      | Tam sayı olmayan (etkin) baş kuantum sayısı     |
| $q$                        | Bessel tipli orbitaller için baş kuantum sayısı |
| $i$                        | Orbitalin numarası                              |
| $f_i$                      | $i$ . orbitalin doluluk oranı                   |
| $\varepsilon$              | Orbitalin özdeğeri                              |
| $C_{qi}$                   | Açılım katsayıları                              |
| $\zeta$                    | Perdelenme sabiti                               |
| $Z$                        | Atom numarası                                   |
| $\mu, \beta, \gamma, p, q$ | Varyasyonel parametreler                        |
| $R_{nl}(r)$                | Radyal dalga fonksiyonu                         |
| $S_{lm}(\theta, \phi)$     | Reel küresel harmonikler                        |
| $Y_{lm}(\theta, \phi)$     | Kompleks küresel harmonikler                    |
| $Y_l^m(r)$                 | Düzensiz küresel harmonikler                    |
| $\hat{h}$                  | Tek elektronlu operatör                         |
| $\hat{G}$                  | İki elektronlu operatör                         |
| $\hat{J}$                  | Coloumb operatörü                               |
| $\hat{K}$                  | Değiş-tokuş operatörü                           |
| $\hat{F}$                  | Fock operatörü                                  |
| $A_{kl}^{ij}, B_{kl}^{ij}$ | Çiftlenim izdüşüm katsayıları                   |
| $S_{pq}$                   | Örtme integrali                                 |
| $J_{kl}^{ij}$              | İki elektronlu Coloumb integrali                |
| $K_{kl}^{ij}$              | İki elektronlu değiş-tokuş integrali            |
| $C^{L M }(lm, l'm') - GGK$ | Genelleştirilmiş Gaunt katsayıları              |
| $\rho$                     | Yoğunluk matrisi                                |

|  |  |
|--|--|
| $\delta$   | Kroneker delta   |
| $P_l^{m }(\cos \theta)$                          | Asosiye (birleştirilmiş) Legendre polinomları                                    |
| $L_{n+l}^{2l+1}(x)$                              | Asosiye (birleştirilmiş) Laguerre polinomları                                    |
| $\Gamma(x)$                                      | Gamma fonksiyonu   |
| ${}_1F_1(\eta, \gamma, x)$                       | Kummer bitişik (confluent) hipergeometrik fonksiyon                              |
| ${}_2F_1(a, b, c; x)$                            | Gauss hiperbolik fonksiyonu  |
| $U(a, b, z)$                                     | Tricomi birleşik (confluent) hipergeometrik fonksiyon                            |
| $\chi_{nlm}(\vec{r}, \zeta) - STO$               | Slater tipli orbital   |
| $SESF$   | Tek üslü Slater fonksiyonları (single exponent Slater functions)                 |
| $\Omega_{nlm}(\vec{r}, \theta, \phi) - GTO$      | Gauss tipli orbital  |
| $\psi^{(\alpha)} - PAF$                          | Psi-Alfa fonksiyonu  |
| $B_{q,l}^m(\alpha; \vec{r}, \theta, \phi) - BTO$ | Bessel tipli orbital   |
| $B_{v,l}^m(\zeta \vec{r}) - NBTO$                | Baş kuantum sayısı tam sayı olmayan Bessel tipli orbital                         |
| $GBTTO$  | Genelleştirilmiş Bessel tipli orbital  |
| $ANBTO$  | Baş kuantum sayısı tam sayı olmayan Bessel tipli orbital için analitik hesaplama |
| $SNBTO$  | Baş kuantum sayısı tam sayı olmayan Bessel tipli orbital için sayısal hesaplama  |
| $V.O.$   | Virial oranı   |
| $J_\nu(z)$                                       | Birinci tür Bessel fonksiyonu  |
| $Y_\nu(z)$                                       | İkinci tür Bessel (Neumann) fonksiyonu   |
| $H_\nu(z)$                                       | Üçüncü tür Bessel (Hankel) fonksiyonu  |
| $I_\nu(x)$                                       | Birinci tür değiştirilmiş Bessel fonksiyonu                                      |
| $K_\nu(x)$                                       | İkinci tür değiştirilmiş (Macdonald) Bessel fonksiyonu                           |
| $\hat{k}_\nu(\alpha r)$                          | İndirgenmiş (reduced) Bessel fonksiyonu  |
| $ÜTF$  | Üstel tipli fonksiyonlar   |
| $\cosh(x) - HCF$                                 | Hiperbolik kosinüs tipli fonksiyonlar  |

|             |   |
|-------------|---|
| <i>MHC</i>  | Değiştirilmiş (modified) hiperbolik kosinüs tipli fonksiyon |
| <i>SZ</i>   | Tek (single) perdelenme sabiti yaklaşımı                    |
| <i>DZ</i>   | Çift (double) perdelenme sabiti yaklaşımı                   |
| <i>HF</i>   | Hartree-Fock  |
| <i>HFR</i>  | Hartree-Fock-Roothaan                                       |
| <i>SHF</i>  | Sayısal Hartree Fock  |
| <i>LCAO</i> | Atom orbitallerinin lineer kombinasyonu                     |
| <i>SCF</i>  | Öz uyumlu alan  |



## ÖZET

# BAŞ KUANTUM SAYISI TAM SAYI OLMAYAN BESSEL TIPLİ ORBITALLERİN ATOMİK SİSTEMLERİN ELEKTRONİK YAPI HESAPLAMALARINA UYGULANABİLİRLİĞİ

Meral COŞKUN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Murat ERTÜRK

14/08/2020, 89

Bu çalışmada, Hartree-Fock-Roothaan (HFR) yöntemi kullanılarak atomik elektronik yapı hesaplamaları için yeni B fonksiyonları kullanılmıştır. Öncelikle literatürde kullanılan Bessel fonksiyonları, farklı hiperbolik kosinüs fonksiyonları ile birleştirilerek kullanılmıştır. Bu iyileştirilmiş B fonksiyonları için baş kuantum sayısı tam sayı değerli olarak atomik enerji hesaplamaları yapılmıştır. İkinci bölümde ise baş kuantum sayısı tam sayı değerli olmayan B orbitalleri kullanılarak atomik temel durum enerji hesaplamaları yapılmıştır.

Birinci bölüm çalışmaları analitik olarak elde edilen atomik matris elemanları ile atom numarası 2 ile 18 arası olan atomlar için yapılmıştır. Böylece oldukça iyileştirilmiş temel durum enerji değerleri elde edilmiştir. Farklı Hiperbolik kosinüs türü fonksiyonlar genelleştirilmiş B tipli orbitaller ile literatürde ilk olarak bu çalışmada kullanılmıştır.

İkinci bölüm hesaplamaları ise sayısal ve analitik matris elemanlarının beraber kullanımı ile yapılabilmektedir. Baş kuantum sayısı tam sayı olmayan B tipli orbitallerin kullanılmasında hesaplama güçlüklerinin olmasına karşın, hesaplamalar 2 elektronlu atomik sistemler için yapılabilmektedir.

Minimal baz çerçevesinde oluşturulan yeni baz fonksiyonlarının performansı sayısal Hartree-Fock ve literatürdeki benzer baz fonksiyonları sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

**Anahtar sözcükler:** Bessel Tipli Fonksiyon, Hartree-Fock-Roothaan Yöntemi, Atom Orbitallerinin Lineer Kombinasyonu, Atomik Orbital.

## ABSTRACT

# THE APPLICABILITY OF BESSEL TYPE ORBITALS WITH NON-INTEGER PRINCIPAL QUANTUM NUMBERS TO THE CALCULATION OF ELECTRONIC STRUCTURE OF ATOMIC SYSTEMS

Meral COŞKUN

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate Education Institute

Master of Science Thesis in Physics

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Murat ERTÜRK

14/08/2020, 89

In this study, new B functions are used for atomic electronic structure calculations using Hartree-Fock-Roothaan (HFR) method. Firstly, the B functions used in the literature were used in combination with different hyperbolic cosine functions. Atomic energy calculations have been performed for these improved B functions as the principal quantum number with integer values. In the second part, atomic ground state energy calculations have been performed using B type orbitals with non-integer principal quantum numbers.

Using the analytically atomic matrix elements, the first part studies were carried out for atoms with atomic number between 2 and 18. Thus, considerably improved ground state energy values were obtained. In the literature, different hyperbolic cosine type functions with generalized B type orbitals were used for the first time in the first part of this study.

The second part of these calculations was performed using both numerical and analytical matrix elements. Although there are computational difficulties in using B-type orbitals whose principal quantum number is not an integer, the atomic calculations were performed for 2-electron atomic systems.

The performances of new basis functions were compared to numerical Hartree-Fock results and previous results presented by similar basis functions in literature.

**Keywords:** Bessel Type Function, Hartree-Fock-Roothaan Method, LCAO Approach, Atomic Orbital.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

- Şekil 1. Hidrojen atomu (1s orbitali) için HTO, STO, GTO ve PAF'a ait zirve koşulu ve asimptotik davranış grafiği.....9
- Şekil 2. Birinci tür  $J_0(z)$  ve ikinci tür Bessel fonksiyonuna  $Y_0(z)$  ait  $z$ 'ye bağlı grafik...12
- Şekil 3. Birinci tür değiştirilmiş Bessel fonksiyonu  $I_0(z)$  ve ikinci tür değiştirilmiş Bessel fonksiyonuna  $K_0(z)$  ait  $z$ 'ye bağlı grafik.....14
- Şekil 4. İndirgenmiş Bessel fonksiyonu  $k_0(z)$ 'ye ait grafik.....15
- Şekil 5. Helyum'dan Argon'a kadar olan nötral atomlar için  $GBTOMHC_1$  ile hesaplanan temel durum enerji değerleri ile SHF değerleri arasındaki farklar.....60
- Şekil 6. Helyum'dan Argon'a kadar olan atomların anyonları için  $GBTOMHC_1$  ile hesaplanan temel durum enerji değerleri ile SHF değerleri arasındaki farklar.....62
- Şekil 7. Helyum'dan Argon'a kadar olan atomların katyonları için  $GBTOMHC_1$  ile hesaplanan temel durum enerjileri ile SHF değerleri arasındaki farklar.....63
- Şekil 8. Helyum'dan Argon'a kadar olan nötral atomlar için  $GBTOMHC_2$  ve  $GBTOMHC_3$  ile hesaplanan temel durum enerjileri ile SHF değerleri arasındaki farklar.....67
- Şekil 9. Helyum'dan Argon'a kadar olan anyonlar için  $GBTOMHC_2$  ve  $GBTOMHC_3$  ile hesaplanan temel durum enerjileri ile SHF değerleri arasındaki farklar.....69
- Şekil 10. Helyum'dan Argon'a kadar olan katyonlar için  $GBTOMHC_2$  ve  $GBTOMHC_3$  ile hesaplanan temel durum enerjileri ile SHF değerleri arasındaki farklar.....71
- Şekil 11. Helyum atomu için ANBTO ile hesaplanan temel durum enerji değerlerinin, SNBTO ile hesaplanan temel durum enerji değerinden farkları.....75
- Şekil 12. Hidrojen anyonu için ANBTO ile hesaplanan temel durum enerji değerlerinin, SNBTO ile hesaplanan temel durum enerji değerinden farkları.....77
- Şekil 13. Lityum katyonu için ANBTO ile hesaplanan temel durum enerji değerlerinin, SNBTO ile hesaplanan temel durum enerji değerinden farkları.....78
- Şekil 14. Analitik ifadedeki  $K_\nu(\zeta r)$  değerlerinin üst sınır  $k$ 'ya göre değişimi.....79
- Şekil 15. Analitik  $S_{\nu m, \nu' l' m'}(\zeta, \zeta', r)$  değerlerinin üst sınır  $k$ 'ya göre değişimi.....79

## TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

|   |    |
|---|----|
| Tablo 1. Tekli zeta yaklaşımında Helyum'dan Argon'a kadar olan nötral atomlar için BTO, GBTO, BTOHC, BTOMHC temel durum enerji değerleri ile $GBTOMHC_1$ temel durum enerji değerleri (Hartree atomik birimlerinde) arasındaki farklar ( $\Delta E$ )....   | 59 |
| Tablo 2. Argon atomuna ait $GBTOMHC_1$ orbital parametreleri.....   | 60 |
| Tablo 3. Tekli zeta yaklaşımında Helyum'dan Argon'a kadar olan atomların anyonları için BTO, GBTO temel durum enerji değerleri ile $GBTOMHC_1$ temel durum enerji değerleri (Hartree atomik birimlerinde) arasındaki farklar ( $\Delta E$ ).....  | 61 |
| Tablo 4. Tekli zeta yaklaşımında Helyum'dan Argon'a kadar olan atomların katyonları için BTO, GBTO temel durum enerji değerleri ile $GBTOMHC_1$ temel durum enerji değerleri (Hartree atomik birimlerinde) arasındaki farklar ( $\Delta E$ ).....   | 62 |
| Tablo 5. Tekli zeta yaklaşımında Helyum'dan Argon'a kadar olan nötral atomlar için BTO, GBTO, BTOHC, BTOMHC temel durum enerji değerleri ile $GBTOMHC_2$ temel durum enerji değerleri (Hartree atomik birimlerinde) arasındaki farklar ( $\Delta E$ )...  | 64 |
| Tablo 6. Argon atomuna ait $GBTOMHC_2$ orbital parametreleri.....   | 65 |
| Tablo 7. Tekli zeta yaklaşımında Helyum'dan Argon'a kadar olan nötral atomlar için BTO, GBTO, BTOHC, BTOMHC temel durum enerji değerleri ile $GBTOMHC_3$ temel durum enerji değerleri (Hartree atomik birimlerinde) arasındaki farklar ( $\Delta E$ )...  | 65 |
| Tablo 8. Argon atomuna ait $GBTOMHC_3$ orbital parametreleri.....   | 66 |
| Tablo 9. Argon atomuna ait $GBTOMHC_1$ , $GBTOMHC_2$ ve $GBTOMHC_3$ baz fonksiyonları ile hesaplanan enerji değerlerinin SHF enerji değerlerine göre hata yüzdeleri (Hartree atomik biriminde).....   | 67 |
| Tablo 10. Tekli zeta yaklaşımında Helyum'dan Argon'a kadar olan atomların anyonları için BTO, GBTO temel durum enerji değerleri ile $GBTOMHC_2$ temel durum enerji değerleri (Hartree atomik birimlerinde) arasındaki farklar ( $\Delta E$ ).....   | 68 |
| Tablo 11. Tekli zeta yaklaşımında Helyum'dan Argon'a kadar olan atomların anyonları için BTO, GBTO temel durum enerji değerleri ile $GBTOMHC_3$ temel durum enerji değerleri (Hartree atomik birimlerinde) arasındaki farklar ( $\Delta E$ ).....   | 68 |
| Tablo 12. Tekli zeta yaklaşımında Helyum'dan Argon'a kadar olan atomların katyonları için BTO, GBTO temel durum enerji değerleri ile $GBTOMHC_2$ temel durum enerji değerleri (Hartree atomik birimlerinde) arasındaki farklar ( $\Delta E$ ).....  | 70 |
| Tablo 13. Tekli zeta yaklaşımında Helyum'dan Argon'a kadar olan atomların katyonları için BTO, GBTO temel durum enerji değerleri ile $GBTOMHC_3$ temel durum enerji değerleri (Hartree atomik birimlerinde) arasındaki farklar ( $\Delta E$ ).....  | 70 |
| Tablo 14. $GBTOMHC_3$ baz fonksiyonu ile temel durum enerjisi hesaplanan Ar atomuna ait orbitallere göre $r$ 'nin beklenen değerleri ve STO'nun genişletilmiş baz seti ile elde edilmiş enerji değerlerinden (Bohr atomik birimlerinde) farkları ( $\Delta E$ ).....                                  | 72 |
| Tablo 15. Tekli zeta yaklaşımında, NBTO için sayısal hesaplamalardan (SNBTO) elde edilen, Helyum atomuna ve izoelektroniklerine (Hidrojen anyonu, Lityum katyonu) ait temel durum enerjileri (E) ile BTO, KİSTO ve SHF değerleri arasındaki farklar ( $\Delta E$ ) (Hartree atomik birimlerinde)..... | 74 |
| Tablo 16. Tekli zeta yaklaşımında, NBTO için sayısal hesaplamalardan (SNBTO) elde edilen Helyum atomu ve izoelektroniklerine (Hidrojen anyonu, Lityum katyonu)  |    |

|   |    |
|---|----|
| ait temel durum enerjileri (E), virial oranları (V.O.), tam sayı olmayan baş kuantum sayıları ( $\nu$ ) ve perdelenme sabitleri ( $\zeta$ ) değerleri (Hartree atomik birimlerinde).....  | 74 |
| Tablo 17. Tekli zeta yaklaşımında, NBTO için analitik hesaplamadan (ANBTO) elde edilen, üst sınır değeri $k$ 'ya göre, Helyum atomuna ait temel durum enerjileri (E), tam sayı olmayan baş kuantum sayıları ( $\nu$ ) ve perdelenme sabitleri ( $\zeta$ ) değerleri (Hartree atomik birimlerinde).....    | 75 |
| Tablo 18. Tekli zeta yaklaşımında, NBTO için analitik hesaplamadan (ANBTO) elde edilen, üst sınır değeri $k$ 'ya göre, Hidrojen anyonuna ait temel durum enerjileri (E), tam sayı olmayan baş kuantum sayıları ( $\nu$ ) ve perdelenme sabitleri ( $\zeta$ ) değerleri (Hartree atomik birimlerinde)..... | 76 |
| Tablo 19. Tekli zeta yaklaşımında, NBTO için analitik hesaplamadan (ANBTO) elde edilen, üst sınır değeri $k$ 'ya göre, Lityum katyonuna ait temel durum enerjileri (E), tam sayı olmayan baş kuantum sayıları ( $\nu$ ) ve perdelenme sabitleri ( $\zeta$ ) değerleri (Hartree atomik birimlerinde).....  | 77 |



# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

|  |      |
|--|------|
| TEZ SINAVI SONUÇ FORMU.....  | ii   |
| İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....  | iii  |
| TEŞEKKÜR.....  | iv   |
| SİMGELER VE KISALTMALAR .....  | v    |
| ÖZET .....   | viii |
| ABSTRACT.....  | ixx  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....  | x    |
| TABLolar DİZİNİ.....   | xi   |
| BÖLÜM 1  |      |
| GİRİŞ.....   | 1    |
| BÖLÜM 2  |      |
| ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....  | 3    |
| 2.1. Hidrojen Benzeri Fonksiyonlar .....   | 4    |
| 2.1. Slater Tipli Orbitaller (STO).....  | 5    |
| 2.3. Gauss Tipli Orbitaller (GTO).....   | 7    |
| 2.4. Psi-Alfa Fonksiyonu (PAF).....  | 8    |
| 2.5. Bessel Tipli Orbitaller (BTO) .....   | 9    |
| 2.5.1. Bessel Fonksiyonları .....  | 10   |
| 2.5.2. Değiştirilmiş Bessel Fonksiyonları .....  | 12   |
| BÖLÜM 3  |      |
| MATERYAL VE YÖNTEM.....  | 19   |
| 3.1. Çok Elektronlu Atomlar.....   | 19   |
| 3.1.1. Merkezci Alan Yaklaşımı .....   | 20   |
| 3.1.2. Pauli İlkesi.....   | 24   |
| 3.1.3. Determinant Dalga Fonksiyonu .....  | 26   |
| 3.2. Hartree-Fock Denklemleri .....  | 27   |
| 3.3. Hartree-Fock-Roothaan Denklemleri.....  | 30   |
| 3.4. Bessel Fonksiyonlarının Atom Orbitali Olarak Kullanılması.....  | 32   |
| 3.4.1. Genelleştirilmiş Bessel Tipli Orbitallerin Hiperbolik Kosinüs Tipli Fonksiyonlar ile Kullanılması ..... | 33   |
| 3.4.2. Baş Kuantum Sayısı Tam Sayı Olmayan Bessel Tipli Orbitaller .....                                       | 49   |
| 3.5. Programlama ve Parametrelerin Elde Edilmesi .....   | 55   |

|   |    |
|---|----|
| BÖLÜM 4   |    |
| ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....   | 57 |
| 4.1. Genelleştirilmiş Bessel Tipli Orbitaller ile Hiperbolik Kosinüs Tipli Fonksiyonların Birlikte Kullanılmasının Sonuçları .....  | 57 |
| 4.1.1. Elde Edilen Birinci Baz Fonksiyonuna Ait Sonuçlar .....  | 58 |
| 4.1.2. Elde Edilen İkinci ve Üçüncü Baz Fonksiyonuna Ait Sonuçlar .....   | 63 |
| 4.2. Baş Kuantum Sayısı Tam Sayı Olmayan Bessel Tipli Orbitallerin Elektronik Yapı Hesaplamalarında Kullanılmasının Sonuçları ..... | 73 |
| BÖLÜM 5   |    |
| SONUÇ VE ÖNERİLER .....   | 81 |
| 5.1. Genelleştirilmiş Bessel Tipli Orbitaller ile Hiperbolik Kosinüs Tipli Fonksiyonların Birlikte Kullanılması .....               | 82 |
| 5.2. Baş Kuantum Sayısı Tam Sayı Olmayan Bessel Tipli Orbitallerin Kullanılması ....  | 83 |
| KAYNAKLAR .....   | 86 |
| ÖZGEÇMİŞ .....  | I  |

# BÖLÜM 1

## GİRİŞ

Tek elektronlu atomlar (Hidrojen ve Hidrojen benzeri) için, zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin tam çözümü yapılabilirken çok elektronlu sistemlerde elektronlar ve elektronlar ile çekirdek arası etkileşmelerden dolayı Schrödinger denkleminin tam çözümü yapılamaz ve yaklaşık yöntemler kullanılır. Bu yöntemlerden en sık kullanılanı Hartree yaklaşımıdır (öz uyumlu alan yaklaşımı-SCF).

Hartree yaklaşımında (1928a, 1928b), sistemin dalga fonksiyonu, bağımsız elektronlar modeli ile oluşturulur. Herhangi bir elektronun, çekirdek ile geriye kalan elektronların oluşturduğu küresel simetrik, etkin bir potansiyelde hareket ettiği (merkezi alan yaklaşımı); herhangi bir elektronun, çekirdeğe çok yakın ve çekirdekten çok uzaktaki durumlarına göre, geriye kalan elektronların, çekirdeğin, bu elektron üzerindeki çekim etkisini perdelediği varsayılır (perdelenme alan yaklaşımı).

Hartree yaklaşımında, Pauli İlkesi'nin gerektirdiği, elektronlara (fermiyonlara) ait dalga fonksiyonunun, elektronların yer değiştirmesine göre anti-simetrik özellikte olması durumu dikkate alınmamıştır. Fock (1930) ve Slater (1930a) anti-simetrik spin-orbitalleri kullanarak anti-simetrik dalga fonksiyonu özelliğini ve Pauli İlkesi'ni Hartree yaklaşımına dahil etmiştir. Bu yöntem Hartree-Fock (HF) yöntemi adı verilir.

Roothaan (1951) ise, Hartree-Fock orbitallerini, baz fonksiyonlarının lineer kombinasyonu şeklinde ifade etmeyi önermiştir (Hartree Fock Roothaan yöntemi-HFR). Bu yöntemin en büyük avantajı, sonsuz sayıda değişken ile hesaplama yapmak yerine, sınırlı sayıda parametre ile çözüm yapılabilmesine olanak sağlamasıdır. HFR yönteminde baz fonksiyonu seçimi hem hesaplama doğruluğu hem de zamanı açısından çok önemlidir. Seçilen baz fonksiyonu çekirdeğe yaklaştıkça ( $r \rightarrow 0$ ) zirve koşulunu (Kato cusp condition) (Kato, 1957), çekirdekten uzaklaştıkça ( $r \rightarrow \infty$ ) üstel azalmayı (Agmon, 1982) sağlamalıdır.

Literatürde üzerine pek çok çalışma yapılmış, detaylı olarak incelenmiş ve sıklıkla karşılaşılan baz fonksiyonları Slater tipli ( $N_n r^{n-1} e^{-\zeta r}$ ) (STO) ve Gauss tipli ( $N_n r^{n-1} e^{-\zeta r^2}$ ) orbitallerdir (GTO). Daha az rastlanan baz fonksiyonları ise Bessel tipli orbitaller (BTO) ve Psi-Alfa fonksiyonudur ( $\psi^{(\alpha^*)}$ ).

STO ile yapılan hesaplamaların uzun sürmesi, GTO'nun zirve koşulunu ve üstel azalma davranışını iyi bir şekilde temsil etmemesi, literatürde yer alacak farklı baz

fonksiyonları arayışını doğurmuştur. Bundan dolayı BTO ve  $\psi^{(\alpha^*)}$  gibi fonksiyonlar da incelenmiş ve BTO'ların birçok avantajının olması, STO ve GTO'dan sonra literatürde önemli bir yere sahip olmasına sebep olmuştur; ancak yeterli sayıda çalışma yapılmamıştır.

Bessel fonksiyonları ilk kez 1738'te Daniel Bernoulli tarafından ağır zincirlerin salınımları üzerinde çalışırken tanımlanmış ve 1817'de Friedrich Wilhelm Bessel tarafından, karşılıklı kütle çekim etkisi altında hareket eden üç cismin hareketinin belirlenmesi (Kepler problemi) çalışmasında geliştirilmiştir.

1764'te gerilmiş zar üzerine çalışan Euler, 1770'te ters kare yasasına göre Güneş'in kütle çekim etkisinden etkilenen bir gezegenin eliptik hareketine çalışan Lagrange, 1882'de katı dairesel silindirde simetrik ısı hareketine çalışan Fourier ve 1823'de katı dairesel küre ve silindirde simetrik olmayan ısı hareketi üzerine çalışan Poisson tarafından Bessel fonksiyonları geliştirilmiştir. Ayrıca 1878 yılında Lord Rayleigh, Bessel fonksiyonlarının Laplace fonksiyonlarının özel bir durumu olduğunu göstermiştir.

Uygulamaları küresel ve silindirik koordinatlar ile ilişkili olan:

1. Elektrik alanları, titreşimler, ısı iletimi, optik kırınım ve silindirik veya küresel simetri içeren diğer problemler,
2. İnce bir duvarda geçici ısı iletimi,
3. Sonlu uzunluktaki dairesel bir silindirde sabit ısı akışı,
4. Silindirik bir iletken içindeki akım dağılımının hesaplanması,
5. İletken bir silindirin dinamiği

gibi birçok matematiksel fizik probleminin çözümünde Bessel fonksiyonları kullanılır.

Bessel fonksiyonlarının atom orbitali olarak kullanılması ise ilk kez Shavitt (1963) tarafından önerilmiştir. Bu fonksiyonlar Fourier dönüşümü yapmada ve hesaplamada kolaylık sağlamakta, analitik ifade vermektedir. Özellikle ikinci tür değiştirilmiş Bessel fonksiyonlarının elektronun davranışını temsil etmede fiziksel olarak anlamlı olması, Bessel fonksiyonları içerisinde, atom orbitali olarak, en iyi aday olmasını sağlamaktadır.

Bu çalışmada da Bessel fonksiyonlarının özellikleri dikkate alınarak, geliştirilmiş Bessel tipli orbitaller (GBTO) ile değiştirilmiş (modified) hiperbolik kosinüs tipli fonksiyonlar (MHC) birlikte kullanılıp ön çalışma yapılmış ve daha sonra baş kuantum sayısı tam sayı olmayan BTO kullanılarak hem perdelenme sabitleri hem de baş kuantum sayıları optimize edilerek, elde edilen temel durum enerji değerleri literatürdeki benzer baz fonksiyonları ve sayısal Hartree-Fock (SHF) değerleri ile karşılaştırılmıştır.

## BÖLÜM 2

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

HFR yönteminde baz fonksiyonu seçimi hesaplama sonuçlarını etkilediği için çok önemlidir. Atom orbitalleri, seçilen baz fonksiyonları kümesinden oluştuğu için hesaplama zamanını ve etkinliğini belirleyen, seçilen baz fonksiyonudur. Ayrıca baz fonksiyonu elektronun davranışını iyi bir şekilde temsil etmeli yani fiziksel olarak anlamlı olmalıdır; çekirdeğin yakınında zirve koşulunu (Kato cusp condition) ve çekirdekte uzakta üstel olarak azalma davranışını sağlamalıdır. Tek elektronlu sistemler için yapılan çözümler ve elde edilen baz fonksiyonları HFR yönteminin temelini oluşturmaktadır.

Elektronun çekirdeğin yakınındaki ve uzağındaki davranışları, matematiksel olarak dalga fonksiyonunun asimptotik özellikleri ile ilgilidir ve elektron-çekirdek “cusp” koşulu ortalama küresel elektron yoğunluğunu ifade eden  $\rho(r)$  ile

$$C = -\frac{1}{2Z\rho(0)}\left(\frac{d\rho(r)}{dr}\right)_{r=0} \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edilir (Koga ve diğerleri, 1995a).  $C$  değeri sayısal olarak elde edilmiş Hartree-Fock orbitali için tam olarak 1'e eşittir. Elektronun çekirdeğe yakın olduğu yani  $r$ 'nin küçük değerlerinde, ortalama küresel elektron yoğunluğu aşağıdaki gibi olmalıdır:

$$\rho(r) \approx e^{-2Zr} \quad (2.2)$$

Elektronun çekirdekte uzak olduğu yani  $r$ 'nin büyük değerlerinde, ortalama küresel elektron yoğunluğu ise aşağıda gösterildiği gibidir (Morrell ve diğerleri, 1975):

$$\rho(r) \approx e^{-\sqrt{8I}r} \quad (2.3)$$

(2.3) denklemindeki  $I$  iyonizasyon potansiyeli olup izole olan atom ya da molekülden bir elektronu uzaklaştırmak için gereken enerji miktarıdır.

Literatürde farklı atomik ve moleküler sistemler ve özellikleri için HFR ve yoğunluk fonksiyoneli (DFT) gibi kuantum kimyasal hesaplamalarda en çok tercih edilen baz fonksiyonları, özellikleri ile karşılaştırmalı olarak bu bölümde verilecektir.

## 2.1. Hidrojen Benzeri Fonksiyonlar

Çok elektronlu atomlar için seçilen baz fonksiyonlarının başlangıç noktası Hidrojen benzeri atomlara ait dalga fonksiyonudur. Bu fonksiyonlar ile çok elektronlu problem tek elektronlu çözüme indirgenirken, elektronların birbirinden bağımsız orbitallerde bulunduğu ve Pauli Dışarlama İlkesi'ne uyduğu kabul edilen durum sağlanmış olur. Elektronlar arası korelasyon etkileri ise daha sonra dikkate alınacak şekilde çözüme başlanır.

Schrödinger'in Hidrojen atomu için önerdiği, zamandan bağımsız görelilikli olmayan durum için dalga fonksiyonunun matematiksel ifadesi,

$$\Psi_{nlm}(Z, \vec{r}) = N_{nl}(Z) \left( \frac{2Zr}{n} \right)^l L_{n-l}^{2l+1} \left( \frac{2Zr}{n} \right) e^{-Zr/n} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.1.1)$$

şeklinindedir. Burada  $N_{nl}$  normalizasyon katsayısı,  $L_{n-l}^{2l+1}(x)$  asosiye (birleştirilmiş) Laguerre fonksiyonları,  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  küresel harmonikler ve  $Z$  çekirdeğin yüküdür. Dalga fonksiyonundaki  $r$ , elektronun çekirdeğe uzaklığı;  $n$  baş kuantum sayısı,  $l$  açısal momentum kuantum sayısı,  $m$  ise manyetik kuantum sayısıdır. Küresel harmonikler,

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = i^{m+|m|} \left[ \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (2.1.1a)$$

şeklinde tanımlanır.  $P_l^{|m|}(\cos \theta)$  asosiye (birleştirilmiş) Legendre fonksiyonları olup matematiksel ifadesi aşağıdaki şekildedir:

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} \frac{(x^2-1)^l}{2^l l!} \quad (2.1.1b)$$

Birleştirilmiş Laguerre Polinomları ise aşağıda verilen matematiksel ifade ile tanımlanır:

$$L_{n-l}^{2l+1}(x) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+1} \frac{[(n+1)!]^2 x^k}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!} \quad (2.1.1c)$$

Schrödinger dalga fonksiyonu (2.1.1) sistemi fiziksel olarak iyi bir şekilde temsil etse de Laguerre Polinomları içermesinden dolayı hesaplama istenilen hızda olmamaktadır. Ayrıca (2.1.1) ile verilen fonksiyonlar kümesi, ortonormal iken tam değildir. Yani Hidrojen benzeri atomlarda, enerjinin pozitif değerleri,  $E > 0$ , için elektronu temsil etmez. Bu sebeplerle literatürde daha hızlı ve etkin baz fonksiyonları seçimi için farklı fonksiyonlar önerilmiştir.

## 2.2. Slater Tipli Orbitaller (STO)

Slater (1929, 1930b), Hidrojen benzeri fonksiyonlar, moleküler integrallerin yani çok merkezli matris elemanlarının hesaplanmasında içerdiği zorluklar nedeniyle Laguerre polinomunun en üst dereceli terimini dikkate alarak Slater tipli olarak adlandırılan orbitalleri (STO) elde etmiştir. STO'lar normalize edilmiş olarak

$$\chi_{nlm}(\zeta; r, \theta, \phi) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} S_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.2.1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $r$  elektronun çekirdekte uzaklığı,  $\zeta$  perdelenme sabiti ve  $S_{lm}(\theta, \phi)$  ise reel küresel harmoniklerdir. Reel küresel harmoniklerin matematiksel ifadesi,

$$S_{lm}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_{l|m|}(\theta, \phi) + Y_{l-|m|}(\theta, \phi)] \quad (2.2.2)$$

$$S_{l-m}(\theta, \phi) = \frac{1}{i\sqrt{2}} [Y_{l|m|}(\theta, \phi) - Y_{l-|m|}(\theta, \phi)] \quad (2.2.3)$$

şeklinindedir. Buradaki kompleks küresel harmonikler olan  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  fonksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} P_{lm}(\cos \theta) e^{im\phi}, \quad Y_{l-m}(\theta, \phi) = Y_{lm}^*(\theta, \phi) \quad (2.2.4)$$

Normalleştirilmiş asosiye Legendre fonksiyonları olan  $P_{lm}(x)$ 'nin matematiksel ifadesi ise aşağıdaki gibidir:

$$P_m(x) = \frac{1}{2^l l!} \left[ \frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2-1)^l \quad (2.2.5)$$

Reel küresel harmonikler olan  $S_{lm}(\theta, \phi)$ , birleştirilmiş Legendre fonksiyonları cinsinden aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$S_{lm}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi(1+\delta_{m0})}} P_{l|m|}(\cos \theta) \begin{cases} \cos |m| \phi, & m \geq 0 \text{ için} \\ \sin |m| \phi, & m < 0 \text{ için} \end{cases} \quad (2.2.6)$$

Hidrojen benzeri fonksiyonlar ile STO yakından ilişkilidir. Eğer  $\zeta = Z/n$  olarak alınırsa, Hidrojen atomu 1s orbitali için  $\psi_{100}$  ile  $\chi_{100}$  özdeşdir. Bunun yanında STO ile Hidrojen benzeri fonksiyonlar arasında farklar da vardır. STO ortogonal değildir; çünkü farklı baş kuantum sayısına ( $n$ ) ve aynı  $l, m_l$  sayılarına sahip orbitaller ortogonal değildir. Ayrıca Hidrojen benzeri orbitallerin radyal kısmında bulunan  $(n-l-1)$  sayıda düğüm noktası STO'da yoktur; ancak Zener (1930) enerji öz değerlerinin hesaplanmasında bu düğüm noktalarının çok önemli olmadığını göstermiştir.

Optimize edilen parametre sayısını azaltıp hesaplama kolaylığı sağlaması açısından STO'ların bir başka şekilde kullanımı da tek üslü Slater fonksiyonları (single exponent Slater functions-SESF) olarak önerilmiştir (Garcia de la Vega ve Miguel, 1993). Bu yöntemde aynı  $l$  ve  $m$ , farklı  $n$  kuantum sayılarına sahip atom orbitalleri ( $1s, 2s, 2p, \dots$ ), her bir atom orbitali için aynı perdelenme sabiti ve farklı lineer kombinasyon katsayıları ile lineer kombinasyon şeklinde ifade edilir. Bu atom orbitallerine ait radyal kısım aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$R_s(r) = e^{-\zeta_{1s} r} \sum_{i=1}^{k_{1s}} a_i^s r^{i-1} + e^{-\zeta_{2s} r} \sum_{i=1}^{k_{2s}} b_i^s r^{i-1} + \dots \quad (2.2.7)$$

$$R_p(r) = r e^{-\zeta_{2p} r} \sum_{i=1}^{k_{2p}} a_i^p r^{i-1} + \dots$$

STO'lar ile ilgili en kapsamlı çalışma ise Clementi ve Roetti (1974) tarafından, atom numarası 2'den 54'e kadar olan atomlar için yapılmıştır.

STO'lar elektronun davranışını fiziksel olarak iyi bir şekilde temsil etse de özellikle

iki elektron integrallerinin hesaplanması uzun sürmektedir. Bu sebeple STO yerine sıklıkla Gauss tipli orbitaller (GTO) kullanılmaktadır.

### 2.3. Gauss Tipli Orbitaller (GTO)

Üç ya da dört merkezli Coloumb integrallerini içeren analitik ifadelerin STO ile hesaplanması zor olduğundan buna alternatif olarak Boys (1950) tarafından Gauss tipli orbitaller (GTO) önerilmiştir. GTO,  $S_{lm}(\theta, \phi)$  reel küresel harmonikler olmak üzere aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\Omega_{nlm}(\zeta; r, \theta, \phi) = 2^{n+1} \frac{\zeta^{(2n+1)/4}}{[(2n-1)!!]^{1/2} (2\pi)^{1/4}} r^{n-1} e^{-\zeta r^2} S_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.3.1)$$

GTO'daki (2.3.1) çift faktöriyel eşitliği ise aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$(2n-1)!! = (2n-1)(2n-3)\cdots 1 \quad (2.3.1a)$$

STO ile GTO'nun üstel fonksiyon kısımlarındaki fark kolaylıkla görülebilir. GTO'nun üstel kısmı  $r^2$ 'ye bağlı olduğu için, Gauss grafiğinde çekirdeğin bulunduğu yerde düz bir tanjant olduğu ve çekirdekten uzaklaştıkça Gauss fonksiyonunun hızlı bir şekilde sıfıra yaklaştığı görülür. Elektronun davranışını temsil etmede bunlar istenen fiziksel durumlar değildir. Hidrojen atomu elektronunun davranışının temsiline benzer bir davranış beklenir; ancak GTO bunu sağlamada yetersizdir; çünkü çekirdeğe yaklaştıkça ( $r \rightarrow 0$ ) zirve koşulunu (Kato cusp condition), çekirdekten uzaklaştıkça ( $r \rightarrow \infty$ ) üstel azalmayı sağlamada yetersizdir. GTO, her ne kadar hesaplama avantajı sağlasa da elektronun davranışını iyi bir şekilde temsil edemediği için fiziksel olarak anlamlı değildir.

Zirve problemini çözmek için, GTO'nun lineer kombinasyonundan faydalanılır. Böylece STO, GTO'nun lineer kombinasyonu şeklinde ifade edilebilir. Böyle bir yaklaşım genişletmede STO aşağıdaki matematiksel ifade ile gösterilir:

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \sum_{i=1}^K c_i \Omega_{n_g lm}(r, \theta, \phi) \quad (2.3.2)$$

## 2.4. Psi-Alfa Fonksiyonu ( $\psi^{(\alpha^*)}$ ) (PAF)

Guseinov (2002) tarafından önerilen Psi-Alfa fonksiyonu (PAF) tam-ortonormal fonksiyondur. Gerçel ya da kompleks küresel harmonikler ile ve  $\alpha^* = \alpha \leq 2$  değerleri için tanımlı olan  $\psi^{(\alpha^*)}$ , genelleştirilmiş Laguerre polinomları (GLP) içerir. Burada  $\alpha^*$ , öz-sürtünme kuantum sayısıdır.

Daha sonra yapılan çalışmalarla Psi-Alfa fonksiyonu GLP ve değiştirilmiş genelleştirilmiş Laguerre polinomları (DGLP) ile ifade edilmiştir. Ayrıca  $\alpha = 1, 0, -1, -2, -3, \dots$  olarak kullanılan  $\alpha^*$  değeri de tam ( $\alpha^* = \alpha \leq 2$ ) ve tam olmayan ( $\alpha^* \neq \alpha < 3$ ) değerler alabilecek şekilde genelleştirilmiştir (Guseinov, 2012).

$$\psi_{nlm}^{(\alpha^*)}(\zeta; r, \theta, \varphi) = R_{nl}^{(\alpha^*)}(\zeta, r) S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.4.1)$$

(2.4.1) fonksiyonundaki radyal kısım:

$$R_{nl}^{(\alpha^*)}(\zeta, r) = (2\zeta)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{x}{2}} L_{nl}^{(\alpha^*)}(x) \quad (2.4.1a)$$

değiştirilmiş Laguerre Polinomları:

$$L_{nl}^{(\alpha^*)}(x) = \left[ \frac{(n-l-1)!}{(2n)^{\alpha^*} \Gamma(q_n^* + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} x^l L_{n-l-1}^{(p_l^*)}(x) \quad (2.4.1b)$$

genelleştirilmiş Laguerre Polinomları:

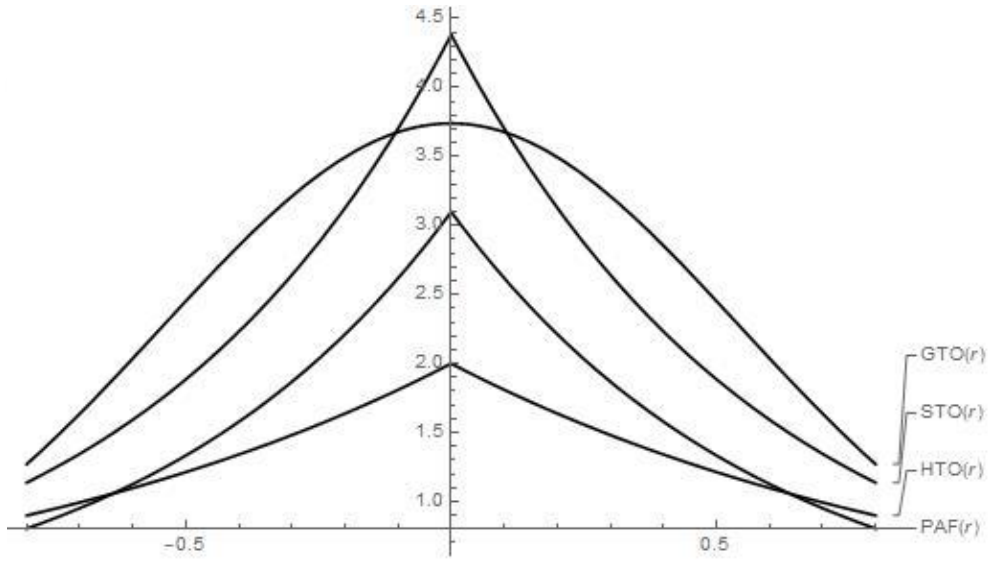
$$L_{n-l-1}^{(p_l^*)}(x) = \frac{\Gamma(q_n^* + 1)}{(n-l-1)! \Gamma(p_l^* + 1)} {}_1F_1(-[n-l-1]; p_l^* + 1; x) \quad (2.4.1c)$$

şeklindedir.  $x = 2\zeta r$ ,  $p_l^* = 2l + 2 - \alpha^*$ ,  $q_n^* = n + l + 1 - \alpha^*$  ve  ${}_1F_1(\eta, \gamma, x)$  ile ifade edilen Kummer bitişik (Confluent) hipergeometrik fonksiyon,  $\Gamma(x)$  Gamma Fonksiyonu'dur.

Radyal kısım yukarıdaki bilgilere göre yeniden düzenlenirse, Psi-Alfa fonksiyonu aşağıdaki matematiksel ifade olarak elde edilmiş olur:

$$\psi_{nlm}^{(\alpha^*)}(\zeta; r, \theta, \varphi) = (2\zeta)^{3/2} e^{-\zeta r} \left[ \frac{(n-l-1)!}{(2n)^{\alpha^*} \Gamma(q_n^*+1)} \right]^{\frac{1}{2}} (2\zeta r)^l \frac{\Gamma(q_n^*+1)}{(n-l-1)! \Gamma(p_l^*+1)} \times {}_1F_1(-[n-l-1]; p_l^*+1; 2\zeta r) S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.4.2)$$

STO, GTO ve  $\psi^{(\alpha^*)}$  ile temsil edilmiş Hidrojen atomuna ait (1s orbitali) grafikler Şekil 1'de incelendiğinde, zirve koşulunun ve üstel azalma davranışının hem STO hem de  $\psi^{(\alpha^*)}$  ile HTO'ya benzer şekilde temsil edildiği; ancak GTO'nun yetersiz kaldığı görülür.



Şekil 1. Hidrojen atomu (1s orbitali) için HTO, STO, GTO ve PAF'a ait zirve koşulu ve asimptotik davranış grafiği

## 2.5. Bessel Tipli Orbitaler (BTO)

Uygulamaları küresel ve silindirik koordinatlar ile ilişkili olan birçok matematiksel fizik probleminin çözümünde, değişkenlere ayırma süreci sonucunda aşağıdaki diferansiyel denklem elde edilir:

$$z^2 \frac{d^2 u}{dz^2} + z \frac{du}{dz} + (z^2 - \nu^2)u = 0 \quad (2.5.1)$$

Bu denkleme Bessel diferansiyel denklemi, çözümlerine ise Bessel fonksiyonları ya da Silindirik fonksiyonlar denir. Bu denklemdeki  $\nu$  Bessel fonksiyonunun mertebesidir ve gerçek değerler alır.

### 2.5.1. Bessel Fonksiyonları

#### Birinci Tür Bessel Fonksiyonları

Bessel diferansiyel denklemi (2.5.1) ikinci mertebeden lineer diferansiyel denklem olduğundan,

$$u(z) = C_1 u_1(z) + C_2 u_2(z) \quad (2.5.1.1)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $u_1(z)$  ve  $u_2(z)$ , (2.5.1) denkleminin lineer bağımsız çözümleridir.  $z$  ve  $\nu$  herhangi kompleks değerler olabilir.  $\nu$  tam sayı olduğunda  $n$  ile,  $z$  gerçek sayı olduğunda ise  $x$  ile gösterirsek Bessel operatörü:

$$\nabla_\nu = z^2 \frac{d^2}{dz^2} + z \frac{d}{dz} + z^2 - \nu^2 \quad (2.5.1.2)$$

şeklinde karşımıza çıkar. Bessel diferansiyel denkleminde, Bessel operatörünü yerine yazdığımızda  $\nabla_\nu u = 0$  elde edilir.

Bessel diferansiyel denkleminin tekil noktası ( $z=0$ ) sıfır olduğu için Frobenius yöntemi ile genelleştirilmiş kuvvet serisi şeklinde çözüm elde edilir. Bu kuvvet serisi,

$$u_z = \sum_{m=0}^{\infty} a_m z^{m+\alpha} \quad (2.5.1.3)$$

şeklinde ve  $a_0 \neq 0$ . Katsayı olan  $a_m$ 'yi ve  $\alpha$  değerini hesaplamak için kuvvet serisinin birinci ve ikinci türevi alınıp diferansiyel denklemin çözümü yapılırsa, çözümün birinci kısmı olan  $u_1(z)$ ,  $\nu$  indeksli birinci tür Bessel fonksiyonu ya da birinci tür silindirik fonksiyon olarak elde edilir ve  $J_\nu(z)$  ile gösterilir.

$$J_\nu(z) = \left(\frac{z}{2}\right)^\nu \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m (z/2)^{2m}}{m! \Gamma(\nu + m + 1)} \quad (2.5.1.4)$$

Çözümün ikinci kısmı olan  $u_2(z)$ ,  $-\nu$  indeksli birinci tür Bessel fonksiyonudur ve  $J_{-\nu}(z)$  olarak gösterimi aşağıdaki gibidir:

$$J_{-\nu}(z) = \left(\frac{z}{2}\right)^{-\nu} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m (z/2)^{2m}}{m! \Gamma(-\nu + m + 1)} \quad (2.5.1.5)$$

Birinci tür Bessel fonksiyonu analitik fonksiyondur (türevlenebilir). Eşitlikten de görülebileceği gibi sadece  $z=0$  noktasında tanımsızdır ve  $\nu$  tam sayı olmayan değerler alır. Eğer  $\nu$  değerlerini tam sayı olarak alıp  $n$  ile gösterir, Gamma fonksiyonunu da  $\Gamma(n) = (n-1)!$  şeklinde yerine yazarsak, birinci tür Bessel fonksiyonu aşağıdaki matematiksel ifade halini alır:

$$J_n(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m z^{2m+n}}{2^{2m+n} m!(n+m)!} \quad (2.5.1.6)$$

### İkinci Tür Bessel Fonksiyonları (Neumann Fonksiyonları)

Bessel diferansiyel denkleminin bir başka çözümünden  $Y_\nu(z)$  ile gösterilen ikinci tür Bessel fonksiyonları elde edilir.

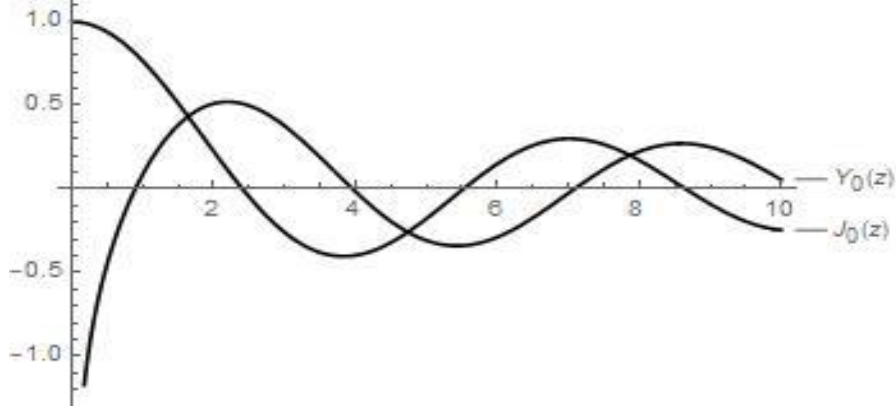
$$Y_\nu(z) = \frac{J_\nu(z) \cos \nu\pi - J_{-\nu}(z)}{\sin \nu\pi} \quad (2.5.1.7)$$

Bu fonksiyon literatürde sıklıkla Neumann fonksiyonu olarak da adlandırılır ve bazen  $N_\nu(z)$  ile gösterilir. Bu fonksiyona  $\nu$ 'üncü dereceden ikinci tür Bessel fonksiyonu ya da ikinci tür silindirik fonksiyon denir. Kuvvet serisi olarak,

$$Y_n(z) = \frac{2}{\pi} J_n(z) \left( \ln \frac{z}{2} + C \right) - \frac{1}{\pi} \sum_{m=0}^{n-1} \frac{(n-m-1)!}{m!} \left(\frac{z}{2}\right)^{-n+2m} - \frac{1}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m (z/2)^{n+2m}}{m!(m+n)!} \left\{ \sum_{k=1}^{n+m} \frac{1}{k} + \sum_{k=1}^m \frac{1}{k} \right\} \quad (2.5.1.8)$$

şeklinde gösterilir.  $C$ , Euler sabitidir ve değeri de yaklaşık olarak 0,577215665 dir.

Sıfırıncı dereceden birinci tür ve ikinci tür Bessel fonksiyonuna ait  $z$ 'ye bağlı grafikler Şekil 2'de incelendiğinde, her ikisinin de Hidrojen atomuna benzer bir grafik vermediği görülür. Zirve koşulu ve uygun üstel azalma sağlanmamaktadır.



Şekil 2. Birinci tür  $J_0(z)$  ve ikinci tür Bessel fonksiyonuna  $Y_0(z)$  ait  $z$ 'ye bağlı grafik

### Üçüncü Tür Bessel Fonksiyonları (Hankel Fonksiyonları)

Bessel diferansiyel denklemi için çözümün lineer bir kombinasyonu,

$$H_\nu^1(z) = J_\nu(z) + iY_\nu(z), \quad H_\nu^2(z) = J_\nu(z) - iY_\nu(z) \quad (2.5.1.9)$$

şeklinde. Bunlara üçüncü tür silindirik fonksiyonlar denir. Ayrıca birinci eşitlik, birinci tür Hankel fonksiyonları ve ikinci eşitlik de ikinci tür Hankel fonksiyonları adını alır.

Gerçek sayılarla ifade edilen Bessel fonksiyonları durağan dalga görüntüsü verirken, Hankel fonksiyonları sanal sayı ( $i$ ) kısmı ile yayılan bir dalga görüntüsü verir; çünkü bu kısım kosinüs ve sinüs fonksiyonları ile ilişki kurmayı sağlar. Bu sebeple Hankel fonksiyonları, özellikle bağlı olmayan durumların incelendiği dalga fonksiyonları ile çalışırken önemli bir rol oynar (Korenev, 2002).

### 2.5.2. Değiştirilmiş Bessel Fonksiyonları

Bessel diferansiyel denkleminde (2.5.1),  $z = ix$  yazılıp denklem düzenlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$z^2 \frac{d^2 u}{dz^2} + z \frac{du}{dz} - (z^2 + \nu^2)u = 0 \quad (2.5.2.1)$$

Bu diferansiyel denklem,  $\nu$ 'üncü mertebeden değiştirilmiş Bessel diferansiyel denklemdir ve elde edilen çözümler değiştirilmiş Bessel fonksiyonlarıdır. Birinci tür ve ikinci tür olmak üzere iki çeşit değiştirilmiş Bessel fonksiyonu vardır.

### Birinci Tür Değiştirilmiş Bessel Fonksiyonları

Değiştirilmiş Bessel diferansiyel denkleminde elde edilen çözüm, (2.5.1.4) eşitliği olan birinci tür Bessel fonksiyonlarında,  $z$  yerine  $ix$  yazılmasıyla elde edilen  $J_\nu(ix)$ 'dir. Herhangi bir çift değer için  $J_n(ix)$  gerçek değerler alırken, tek değerler için sanal değerler alır. Bu durumdan kurtulmak için değiştirilmiş Bessel fonksiyonları:

$$I_\nu(x) = e^{-\nu\pi i/2} J_\nu(ix) \quad (2.5.2.2)$$

şeklinde yazılır. Bu fonksiyona birinci tür değiştirilmiş Bessel fonksiyonu  $I_\nu(x)$  denir. Kuvvet serisi şeklinde gösterimi aşağıdaki gibidir (Korenev, 2002):

$$I_\nu(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(x/2)^{2m+\nu}}{m! \Gamma(\nu+m+1)} \quad (2.5.2.3)$$

### İkinci Tür Değiştirilmiş Bessel Fonksiyonları (Macdonald Fonksiyonları)

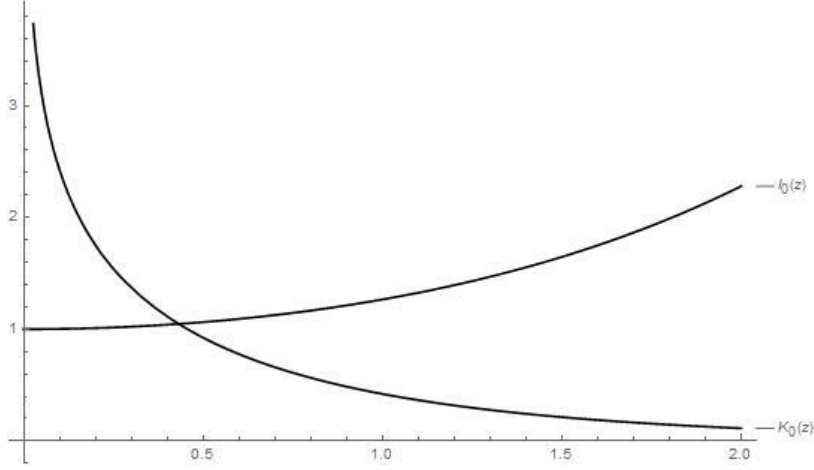
Değiştirilmiş Bessel diferansiyel denkleminde (2.5.2.1) elde edilen bir diğer çözüm aşağıdaki gibidir:

$$K_\nu(x) = \frac{1}{2} \pi i e^{\nu\pi i/2} H_\nu^{(1)}(ix) \quad (2.5.2.4)$$

Bu fonksiyona ikinci tür değiştirilmiş Bessel fonksiyonu  $K_\nu(x)$  ya da Macdonald fonksiyonu adı verilir ve  $\nu$ 'nün tüm değerleri için geçerlidir. Tam sayılı değerler için,  $\nu = n$  olmak üzere, kuvvet serisi olarak aşağıdaki gibi gösterilir (Korenev, 2002):

$$K_n(x) = (-1)^{n+1} I_n(x) \ln \frac{x}{2} + \frac{1}{2} \sum_{m=0}^{n-1} (-1)^m \left(\frac{x}{2}\right)^{-n+2m} \frac{(n-m-1)!}{m!} \\ + (-1)^{n+1} \frac{1}{2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(x/2)^{n+2m}}{m!(n+m)!} \left[ 2C - \sum_{k=1}^{m+n} \frac{1}{k} - \sum_{k=1}^m \frac{1}{k} \right] \quad (2.5.2.5)$$

Sıfırıncı dereceden  $I_0(z)$  ile  $K_0(z)$ 'ye ait  $z$ 'ye bağlı grafikler Şekil 3'te incelendiğinde,  $K_0(z)$  'nin, Hidrojen atomuna benzer bir davranış gösterdiği görülür.



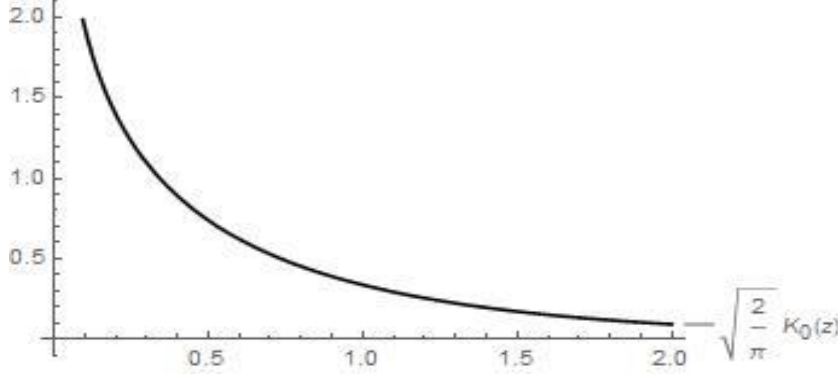
Şekil 3. Birinci tür değiştirilmiş Bessel fonksiyonu  $I_0(z)$  ve ikinci tür değiştirilmiş Bessel fonksiyonuna  $K_0(z)$  ait  $z$ 'ye bağlı grafik

Bessel fonksiyonlarının Fourier dönüşümü yapmada kolaylık sağlaması, analitik ifade vermesi, hesaplama kolaylığı sağlaması atom orbitali olarak kullanılmasına olanak vermektedir. Özellikle ikinci tür değiştirilmiş Bessel fonksiyonunun elektronun davranışını temsil etmede (Şekil 3) fiziksel olarak anlamlı olması,  $K_\nu(z)$ 'nin elektronik hesaplamalar için en iyi aday olmasını sağlamaktadır.

İkinci tür değiştirilmiş Bessel fonksiyonu  $K_\nu(\alpha\bar{r})$ 'nin  $(\alpha r)^\nu$  ile çarpımının,  $r \rightarrow 0$  durumunda tekil noktası yoktur, yani fiziksel olarak anlamlıdır ve sonludur ( $\nu \geq 0$  için). Bu çarpım sonucu elde edilen fonksiyon indirgenmiş (reduced) Bessel fonksiyonudur (RBF) ve  $\hat{k}_\nu(\alpha r)$  ile gösterilir (Filter ve Steinborn, 1978).

$$\hat{k}_\nu(\alpha r) = (2/\pi)^{1/2} (\alpha r)^\nu K_\nu(\alpha\bar{r}) \quad (2.5.2.6)$$

RBF, STO ile de ilişkilidir, herhangi bir gerçektek  $\nu$  değeri için  $r \rightarrow \infty$  durumunda üstel olarak azalma gösterir. Ayrıca  $r \rightarrow 0$  durumunda da ( $\nu < 0$  için)  $r^{-2\nu}$  de olduğu gibi azalma gösterir (Filter ve Steinborn, 1978).



Şekil 4. İndirgenmiş Bessel fonksiyonu  $k_0(z)$  'ye ait grafik

BTO'ların yapısı STO'lara göre daha karmaşık olduğu halde Fourier dönüşümü yapmada kolaylık sağlar. Fourier dönüşümü, çok merkezli integrallerin hesaplanmasında kullanılan en önemli yöntemlerden biridir. Bessel fonksiyonlarının Fourier dönüşümünden elde edilen matematiksel ifade aşağıdaki gibidir (Weniger ve Steinborn, 1983):

$$\bar{B}_{n,l}^m(\alpha, \vec{p}) = (2/\pi)^{1/2} \frac{\alpha^{2n+l-1}}{[\alpha^2 + p^2]^{n+l+1}} Y_l^m(-i\vec{p}) \quad (2.5.2.7)$$

Bessel fonksiyonundaki (2.5.2.7) ile verilen  $Y_l^m(\vec{r})$  düzensiz küresel harmoniklerdir ve düzenli küresel harmonikler olan  $Y_l^m(\theta, \phi)$  ile ilişkisi aşağıdaki gibidir:

$$Y_l^m(\vec{r}) = r^l Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.5.2.8)$$

Hidrojen benzeri fonksiyonlar, BTO'ların Fourier dönüşümünün lineer kombinasyonu olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Weniger ve Steinborn, 1983):

$$\frac{e^{-x}}{x} L_n^{(\alpha)}(2x) = \sum_{t=0}^n \frac{(-2)^t \Gamma(n+\alpha+t+1)}{t!(n-t)!\Gamma(\alpha+2t+1)} \hat{k}_{t-1/2}(x) \quad (2.5.2.9)$$

$$e^{-x} L_n^{(\alpha)}(2x) = (2n+\alpha+1) \sum_{t=0}^n \frac{(-2)^t \Gamma(n+\alpha+t+1)}{t!(n-t)!\Gamma(\alpha+2t+2)} \hat{k}_{t+1/2}(x) \quad (2.5.2.10)$$

Yukarıda verilen (2.5.2.9) ve (2.5.2.10) eşitliklerindeki  $L_n^{(\alpha)}(2x)$  birleştirilmiş Laguerre Polinomu'dur ve (2.1.1c) ile ifade edilir.

STO'lar da, BTO'ların lineer kombinasyonu şeklinde gösterilebilir. Bu durum büyük bir avantajdır; çünkü çok merkezli integrallerin BTO ile hesaplanması, STO ile hesaplanmasından daha kolaydır. STO'lar BTO'lar ile aşağıdaki gibi ifade edilir (Filter ve Steinborn, 1978):

$$\chi_{N,l}^m(\alpha\vec{r}) = \sum_{p=\min p}^{N-l} \frac{(-1)^{N-l-p} (N-l)! 2^{l+p} (l+p)!}{(2p-N+l)!(2N-2l-2p)!!} B_{p,l}^m(\alpha\vec{r}), \quad (2.5.2.11)$$

$$\min p = \begin{cases} \frac{1}{2}(N-l), & \text{eğer } N-l \text{ çift sayı ise} \\ \frac{1}{2}(N-l+1), & \text{eğer } N-l \text{ tek sayı ise} \end{cases}$$

Psi-alfa fonksiyonun Bessel fonksiyonunun lineer kombinasyonu şeklinde gösterimi ise aşağıdaki gibidir (Weniger, 2011):

$${}_k \psi_{n,l}^m(\gamma, \vec{r}) = \left\{ \frac{\gamma^{k+3} (n+l+k+1)!}{2^{k+1} (n-l-1)!} \right\}^{1/2} \frac{(2n+k+1)\Gamma(1/2)(l+1)!}{\Gamma(l+2+k/2)\Gamma(l+[k+5]/2)} \quad (2.5.2.12)$$

$$\times \sum_{\nu=0}^{n-l-1} \frac{(-n+l+1)_\nu (n+l+k+2)_\nu (l+2)_\nu}{\nu!(l+2+k/2)_\nu (l+[k+5]/2)_\nu} B_{\nu+1,l}^m(\gamma, \vec{r})$$

Bessel fonksiyonlarının atom orbitali olarak kullanılması ilk kez Shavitt (1963) tarafından önerilmiştir. Hesaplamalar Steinborn ve diğerleri (1999) tarafından atom numarası 2'den (Helyum'dan), 36'ya (Kripton'a) kadar olan atomlar için tek perdelenme sabitli (single zeta-SZ) BTO ve çift perdelenme sabitli (double zeta-DZ) BTO olarak yapılmıştır. Sonuçların SZ-STO'ya göre daha iyi, DZ-STO'ya göre daha kötü olduğu görülmüştür. Bessel fonksiyonları ile yapılan tüm çalışmalarda indirgenmiş Bessel fonksiyonu ile ikinci tür Bessel fonksiyonu arasındaki ilişkiden yararlanılmıştır. Steinborn ve diğerlerinin yaptıkları çalışmada kullandıkları BTO aşağıdaki gibidir:

$$B_{q,l}^m(\alpha; r, \theta, \phi) = N_{q,l} r^l \hat{k}_{q-1/2}(\alpha r) S_l^m(\theta, \phi) \quad (2.5.2.13)$$

Bessel fonksiyonları atom orbitali olarak kullanılırken, baş kuantum sayısı  $n$  için geleneksel değerler alınmaz, bunun yerine Bessel fonksiyonları için tanımlı baş kuantum sayısı olan  $q$  için  $n = q + l$  eşitliği kullanılır. Bunun sebebi Steinborn ve diğerlerinin

(1999) yapmış oldukları çalışmada BTO'ları STO'ların lineer kombinasyonu şeklinde yazmaları ve bunun sonucu olarak da STO'lara uygun en iyi değerlerin, kuantum sayısının  $n = q + l$  olduğu durumda elde edilmiş olmasıdır.

Bessel fonksiyonu (2.5.2.13)'e ait normalizasyon sabiti,

$$N_{q,l} = \frac{2^{l+q} \alpha^{l+1}}{(l+q)!} \sqrt{\frac{\alpha(2l+2q+1)!!(l+2q-1)!}{(2l+4q-1)!(2l+1)!}} \quad (2.5.2.13a)$$

matematiksel ifadesiyle, normalize reel küresel harmonikler olan  $S_l^m(\theta, \phi)$  ise

$$S_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2\pi(1+\delta_{m0})(l+|m|)!}} (-1)^m P_l^{|m|}(\cos\theta) f_m(\phi) \quad (2.5.2.13b)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $\delta$  sembolü ile gösterilen kroneker deltadır. Ayrıca  $m \geq 0$  olduğu durumda  $f_m(\phi) = \cos|m|\phi$  ve  $m < 0$  durumunda  $f_m(\phi) = \sin|m|\phi$ 'dir.  $P_l^{|m|}(\cos\theta)$  ise (2.1.1b) ile gösterilen birleştirilmiş Laguerre fonksiyonlarıdır.

İndirgenmiş Bessel fonksiyonunun (RBF) matematiksel ifadesi ise aşağıdaki gibidir:

$$\hat{k}_{q-1/2}(\alpha r) = e^{-\alpha r} \sum_{i=0}^{q-1} \frac{(q-1+i)!(\alpha r)^{q-i-1}}{(q-1-i)!i!2^i} \quad (2.5.2.13c)$$

Üstel tipli fonksiyonların (ÜTF) etkisini arttırmak için hiperbolik kosinüs tipli fonksiyonlar (HCF) ile kullanılmaları da önerilmiştir (Koga, 1998). Bu fonksiyonların avantajı, üstel tipli orbitali, çift perdelene sabiti (double zeta) yaklaşımına benzetmesidir. Bu sayede elde edilen sonuçlar, HCF'lerin atom orbitallerinde kullanılmasının daha iyi değerler verdiğini göstermiştir.

BTO'ların da farklı HCF'ler ile kullanılması (Şahin ve diğerleri, 2017; Ertürk ve Öztürk, 2018) çalışılmış ve elde edilen sonuçların standart BTO ile yapılan çalışmalardan daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

Şahin ve diğerleri (2017), BTO'lar ile aşağıda verilen değiştirilmiş (modified) hiperbolik kosinüs tipli fonksiyonları (MHC) kullanmıştır:

$$e^{-\zeta r} \cosh(\beta r) = \frac{1}{2} \left( e^{-(\zeta+\beta)r} + e^{-(\zeta-\beta)r} \right) \quad (2.5.2.14)$$

$$e^{-\zeta r} \cosh(\beta r + \gamma) = \frac{1}{2} \left( e^{-\gamma} e^{-(\zeta+\beta)r} + e^{\gamma} e^{-(\zeta-\beta)r} \right) \quad (2.5.2.15)$$

Her iki eşitlikten de görüldüğü gibi üstel fonksiyon iki farklı parametreye sahip olacak şekilde ayrılabilir. Bu sayede tekli zeta yaklaşımı (single zeta) kullanılarak, çift perdelenme sabiti (double zeta) yaklaşımına yakın sonuçlar elde edilebilmektedir. Hesaplama açısından tekli zeta yaklaşımı, optimizasyon gerektiren parametre sayısının az olması sebebiyle avantajlı olmaktadır. HFR yaklaşımında parametre sayısı arttırıldıkça daha iyi yani daha düşük enerji değerleri elde edildiğinden, (2.5.2.14) fonksiyonuna keyfi değerler alabilen bir  $\gamma$  parametresi de eklenerek (2.5.2.15) fonksiyonu elde edilmiş, bu sayede (2.5.2.14) fonksiyonunda iyileştirme yapılmıştır.

Ertürk ve Öztürk (2018) ise BTO ile aşağıda verilen MHC'yi kullanmıştır:

$$\cosh_{pq}(\beta r) = \frac{pe^{-\beta r} + qe^{\beta r}}{2} \quad (2.5.2.16)$$

Yukarıda (2.5.2.16)'da verilen HCF ile üstel kısma eklenen  $\beta$  parametresiyle birlikte katsayı olarak iki farklı parametre ( $p$  ve  $q$ ) de kullanılmıştır.

ÜTF'lerin etkisinin arttırılması için bir başka öneri de genelleştirilmiş üstel tipli fonksiyonların (GÜTF) kullanılması olmuştur (Koga ve Kanayama, 1997a). BTO'lar da genelleştirilmiş Bessel tipli orbitaller (GBTO) olarak kullanılmış ve  $\mu$  parametresi ile genelleştirilen GBTO,  $N_{nl\zeta\mu}$  normalizasyon sabiti olmak üzere, aşağıda verilen matematiksel ifade olarak literatürde yer almıştır (Ertürk ve Şahin, 2020):

$$B_{n,l}(\zeta; \vec{r}, \mu) = N_{nl\zeta\mu} r^{\mu l} e^{-\zeta r^{\mu}} \sum_{i=0}^{n-1} \frac{(n-1+i)! (\zeta r^{\mu})^{n-i-1}}{(n-1-i)! i! 2^i} \quad (2.5.2.17)$$

Bu tez çalışmasında öncelikli olarak genelleştirilmiş ve MHC'ler ile birleştirilmiş Bessel fonksiyonları ile ön çalışma yapıp ardından literatürde yer almayan, tam sayı olmayan baş kuantum sayısına sahip BTO ile çalışılmıştır.

## BÖLÜM 3 MATERYAL VE YÖNTEM

### 3.1. Çok Elektronlu Atomlar

Çok elektronlu sistemler ile çalışılırken, Schrödinger denkleminin tam çözümüne yakın değerler elde edilebilecek yaklaşım yöntemleri kullanılır. Sistem için oluşturulan deneme fonksiyonu, varyasyonel ya da pertürbativ yaklaşımlarda kullanılarak, sistemin durumu ve enerjisi belirlenmeye çalışılır. Bu yöntemlerden sıklıkla kullanılan Hartree-Fock (HF) ya da kendi kendine uyumlu alan (self consistent field-SCF) yöntemidir.

Özdeş parçacıklardan oluşan çok elektronlu sistemlerin elektronik yapı hesaplamaları, Hartree tarafından önerilen perdelenmiş alan yaklaşımında bağımsız elektronlar modeli ile başlamıştır. Bu modelde, çok elektronlu sisteme ait her bir elektron kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır ve elektronlar arası etkileşimler ihmal edilir. Ayrıca her bir elektronun, çekirdeğin ve geriye kalan diğer elektronların oluşturduğu etkin ve küresel simetrik bir potansiyelde hareket ettiği varsayılır.

#### Bağımsız Elektronlar Modeli

Çok elektronlu sistemler için Schrödinger denklemi, birbirinden bağımsız, etkileşmeyen tek elektronlu (Hidrojen benzeri) sistemler ile ifade edilebilir.

Birbirinden bağımsız iki elektron için Hamilton operatörü,  $\hat{H}_0\Psi = E\Psi$  ile gösterilen Schrödinger denkleminin çözümüdür. İki elektronlu sistem için Hamilton operatörü,

$$\hat{H}_0(1,2) = h(1) + h(2) \quad (3.1.1)$$

şeklinde yazılabilir. Özdeğer denklemi olan  $\hat{H}_0\Psi = E\Psi$  için çözüm, değişkenlerine ayırma yöntemi ile kolaylıkla elde edilebilir. Çözüm için,  $\phi$  elektrona ait dalga fonksiyonu olmak üzere, iki elektronlu sistem bağımsız elektronlar modeli ile aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\Phi(r_1, r_2) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \quad (3.1.2)$$

Çözüm için Schrödinger denkleminde  $\Psi$  yerine (3.1.2) eşitliği yazılıp Hamilton operatörü için de (3.1.1) eşitliği kullanılırsa,  $E$  için elde edilen denklem,

$$\frac{h(1)\phi_1(r_1)}{\phi_1(r_1)} + \frac{h(2)\phi_2(r_2)}{\phi_2(r_2)} = E \quad (3.1.3)$$

şeklinde olur. Sol taraftaki iki terim birbirinden tamamen bağımsızdır ve bu toplam, bir sabit değere eşittir. Bu sebeple eşitliğin sol tarafındaki her bir terim, bir sabite eşit olmalıdır. Her bir sabit sırasıyla  $\varepsilon_1$  ve  $\varepsilon_2$  olarak belirlenirse, (3.1.2) eşitliği Schrödinger denklemini sağlamalıdır. Bu durumda,

$$h(1)\phi_1(r_1) = \varepsilon_1\phi_1(r_1), \quad h(2)\phi_2(r_2) = \varepsilon_2\phi_2(r_2) \quad (3.1.3a)$$

olur ve toplam enerji ifadesi aşağıdaki gibi elde edilir:

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (3.1.4)$$

$N$  elektronu olan bir atom için bu eşitlik aşağıdaki gibi genelleştirilebilir:

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (3.1.5)$$

### 3.1.1. Merkezci Alan Yaklaşımı

$N$  sayıda elektrondan oluşan bir atom için sadece elektriksel etkileşmelerin (elektron-elektron ve elektron-çekirdek) dikkate alındığı Hamilton operatörü,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - V(r) \right) + \sum_{i<j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3.1.1.1)$$

şeklinde ve  $h$  Planck sabiti olmak üzere  $\hbar = h/2\pi$  olarak ifade edilir.  $\nabla$  ile ifade edilen Laplace operatörüdür. Hamilton operatörü, elektronik yapı hesaplamalarında kullanılan  $\hbar = m_e = |e| = 4\pi\varepsilon_0 = 1$  olan, atomik birimler cinsinden düzenlenip Schrödinger denkleminde ( $\hat{H}\Psi = E\Psi$ ) yerine yazılırsa:

$$\left[ \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - V(r) \right) + \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = E \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) \quad (3.1.1.2)$$

eşitliği elde edilir. Burada  $q_i$  sembolü  $i$ . elektronun uzay ( $r_i$ ) ve spin koordinatlarıdır.

Sisteme ait dalga fonksiyonu belirlendikten sonra (3.1.1.2)'de verilen Schrödinger özdeğer denkleminde  $V(r)$  potansiyelinin belirlenmesi gerekir. Çok elektronlu bir sistemde elektronlar Coloumb Potansiyeli'nde değil merkezci bir potansiyelde hareket eder. Bunun anlamı her bir elektronun, diğer elektronların çekirdeğin çekim etkisini azalttığı yani perdelediği bir elektrik alanında hareket ettiğidir. Dolayısıyla elektronlar ortalama bir alanda hareket eder. Bu ortalama alan için  $V(r)$  potansiyeli, merkezci alan yaklaşımı ile herhangi bir elektron için, elektronun çekirdeğin çok yakınında ve çekirdeğin çok uzağında bulunmasına göre bulunmaya çalışılır.

### Perdelenme Alan Yaklaşımı

$N$  tane elektrondan oluşan bir atom için, seçilen bir elektron, çekirdekten uzaklığına göre, geriye kalan  $(N-1)$  sayıda elektron tarafından perdelenir; yani çekirdeğin çekim etkisi bu elektronlar tarafından azaltılır. Elektronlar arası etkileşme terimi  $\sum_{i<j} 1/r_{ij}$  küresel simetrik bir bileşen içerir. Bu sebeple bir elektronun etkin potansiyel enerjisi, küresel simetrik bir potansiyel ile sağlanır. Yani perdelenme alan yaklaşımı, küresel simetrik atomlar için geçerlidir.

Seçilen  $i$ . elektronun  $j$ . elektrona göre çekirdekten çok daha uzak olduğu durumda  $1/r_{ij} \ll 1/r_i$  olur. Bu durumda  $i$ . elektron,  $(N-1)$  sayıda elektronun da perdelemesiyle, yaklaşık olarak aşağıdaki potansiyelde hareket eder:

$$-\frac{Z}{r_i} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{r_j} = -\frac{Z-N+1}{r_i}, \quad r \rightarrow \infty \quad (3.1.1.3)$$

Seçilen  $i$ . elektron çekirdeğin çok yakınında olduğunda  $1/r_{ij} \gg 1/r_j$  olur. Bu durumda elektronun hareket ettiği potansiyel aşağıdaki gibi olur:

$$-\frac{Z}{r_i} + \left\langle \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{r_j} \right\rangle = -\frac{Z}{r_i} + C, \quad r \rightarrow 0 \quad (3.1.1.4)$$

(3.1.1.4)'teki eşitlikte bulunan  $\langle \rangle$  sembolü, geriye kalan  $(N-1)$  elektronun ortalama uzaklığını ifade eder.  $C$  sabiti ise yüzeydeki elektronlarla olan toplam etkileşimdir.

Çekirdeğin çekim etkisi ve diğer elektronların itmesinin toplamı olan etkileşim potansiyelinin, ara uzaklıklar için hesaplanması oldukça zordur. Etkileşim potansiyeli, elektronların yük dağılımına bağlıdır ve perdelenmiş bir potansiyeldir.

Hamilton operatörü olan (3.1.1.2)'ye geri dönüp bu Hamilton operatörünü pertürbatif ve pertürbatif olmayan kısım olarak aşağıdaki gibi ayırabiliriz:

$$\hat{H} = \hat{H}_c + \hat{H}_1 \quad (3.1.1.5)$$

Burada (3.1.1.5) ifadesindeki  $\hat{H}_c$  Hamilton operatörü, merkezci alan yaklaşımına karşılık gelir. Bu operatörün içerdiği terimler sırasıyla elektronların kinetik enerjisi, çekirdeğin çekim etkisinden ve elektronlar arası etkileşmeden oluşan ortalama (küresel) potansiyel enerjidir.  $\hat{H}_c$  Hamilton operatörü aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\hat{H}_c = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V(r_i) \right) = \sum_{i=1}^N h_i, \quad h_i = -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V(r_i) \quad (3.1.1.5a)$$

Hamilton operatörü (3.1.1.2)'deki  $\hat{H}_1$  Hamilton operatörü ise pertürbatif kısımdır ve aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\hat{H}_1 = \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \left( \frac{Z}{r_i} + V(r_i) \right) \quad (3.1.1.5b)$$

Böylelikle (3.1.1.1) Hamilton operatörüne  $\sum_i V(r_i)$  eklenip çıkartılarak  $\sum_{i < j} 1/r_{ij}$  elektronlar arası etkileşiminin değeri azaltılmış olur.

Sadece  $\hat{H}_c$  Hamilton operatörü dikkate alındığında, uzay koordinatlarını içeren  $N$  elektronlu merkezci alan dalga fonksiyonu  $\Psi_c(r_1, r_2, \dots, r_N)$  için Schrödinger denklemi:

$$\hat{H}_c \Psi_c = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V(r_i) \right] \Psi_c = E_c \Psi_c \quad (3.1.1.6)$$

şeklindedir. Bu eşitlik,  $r_{ij}$  gibi bir terim içermediğinden,  $N$  tane elektrondan oluşan tek elektronlu denkleme indirgenebilir yani bağımsız elektronlardan oluşan bir sistem olarak yazılabilir. Bu durumda dalga fonksiyonu aşağıdaki matematiksel ifade ile gösterilir:

$$\Psi_c = u(r_1)u(r_2)\dots u(r_N) \quad (3.1.1.7)$$

Her bir elektrona ait orbitaller olan  $u(r_1)u(r_2)\dots u(r_N)$ , aşağıda verilen Schrödinger denkleminin çözümüdür:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_r^2 + V(r) \right] u(r) = Eu(r) \quad (3.1.1.8)$$

Her bir elektron için enerji değeri  $\varepsilon_i$  olarak alınıp bağımsız elektronlar modeline uygun olarak, (3.1.1.6) eşitliğinde (3.1.1.7) eşitliği yazıldığında değişkenlere ayırma yöntemi ile elde edilen çözüm, merkezci alan yaklaşımında toplam enerji değerinin, her bir elektronun enerji değerleri toplamı olduğunu gösterir.

$$E_c = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (3.1.1.9)$$

Merkezcil alana sahip atomlar için dalga fonksiyonu radyal  $R_{nl}(r)$  ve küresel kısımların  $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$  çarpımından oluşur ve  $U$  dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$U(r) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi) \quad (3.1.1.10)$$

Radyal kısım ise aşağıdaki eşitliği sağlamalıdır:

$$-\frac{1}{2}\left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R_{nl}(r) + V(r)R_{nl}(r) = E_{nl}R_{nl}(r) \quad (3.1.1.11)$$

Radyal kısmın bulunabilmesi için etkileşim potansiyeli olan  $V(r)$ 'nin hesaplanması

gerekir. Çok elektronlu problem, tek elektronlu probleme indirgenirken etkileşme potansiyeli  $V(r)$ , çok elektronlu sistemde perdelenme etkisinden dolayı  $V(r, \zeta)$  şeklinde, perdelenme sabiti olan  $\zeta$  'ya da bağlı olacaktır.

### 3.1.2. Pauli İlkesi

Kuantum mekaniğinde parçacıkların kütlelerinin, elektrik yüklerinin ve spin büyüklüklerinin aynı olması sebebiyle (özdeş parçacıklar) parçacıklar birbirlerinden ayırt edilemez. Parçacıkların ayırt edilemezliği, çözümlerinin yapılabilmesi için bazı kısıtlamalar getirilmesine sebep olmuştur. Bunlardan biri de spindir.

Buraya kadar olan kısımda, merkezci alan yaklaşımına elektronların spinleri dahil edilmemiştir. Spinin de dahil edilmesi,  $u_{nlm_l}(r)$  uzay orbitallerinin spin fonksiyonu  $\chi_{1/2, m_s}$  ile çarpılmasıyla gerçekleştirilir. Bu durumda spin orbitaller aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$U_{nlm_l m_s}(q) = u_{nlm_l}(r) \chi_{1/2, m_s} = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \chi_{1/2, m_s} \quad (3.1.2.1)$$

$N$  tane özdeş parçacıktan oluşan bir sistemin dalga fonksiyonu, parçacıkların uzay koordinatları ve spinlerinden oluşur. Sistemdeki herhangi bir parçacık için bu koordinatlar  $x_1, y_1, z_1, m_{s1}$  şeklindedir. Bu dört değişken  $q$  olarak tanımlanırsa sistemin dalga fonksiyonu  $\Psi(q) = \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$  şeklinde ifade edilir.

Böyle bir sistem için tanımlanan ve 1 ile 2 numaralı parçacığın yerini değiştiren bir  $\hat{P}_{12}$  (yer değiştirme operatörü) operatörü dalga fonksiyonuna uygulandığında,

$$\hat{P}_{12} \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \lambda \Psi(q_2, q_1, \dots, q_N) \quad (3.1.2.2)$$

yer değiştirme operatörünün özdeğerleri ( $\lambda$ ) aşağıdaki özdeğer denklemi ile elde edilir:

$$\hat{P}_{12}^2 \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \lambda^2 \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) \quad (3.1.2.3)$$

Bu özdeğer denklemi çözüldüğünde aşağıda verilen sonuç ile

$$\lambda^2 = 1, \quad \lambda = \pm 1 \quad (3.1.2.3a)$$

özdeğerler +1 ve -1 olarak elde edilir. Bu durumda yer değiştirme operatörü, etki ettiği dalga fonksiyonunun negatif ya da pozitif değerli olmasına sebep olur. İşlemden sonra elde edilen dalga fonksiyonu “+” değerli ise yer değiştirme işlemine göre dalga fonksiyonu simetrik, eğer “-” değerli ise anti-simetriktir.

$$\hat{P}_{12} \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \Psi_s(q_2, q_1, \dots, q_N), \text{ simetrik dalga fonksiyonu} \quad (3.1.2.4)$$

$$\hat{P}_{12} \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = -\Psi_a(q_2, q_1, \dots, q_N), \text{ anti-simetrik dalga fonksiyonu} \quad (3.1.2.5)$$

Wolfgang Pauli (1925), görelilikli kuantum alan teorisinde yarım tam sayı değerli spine sahip parçacıkların dalga fonksiyonunun anti-simetrik, tam sayılı spin değerlerine sahip parçacıklarının ise simetrik olduğunu göstermiştir. Yarım tam sayı değerli spine sahip parçacıklara fermiyon (elektron, proton, ...), tam sayılı spin değerlerine sahip parçacıklara ise bozon (gluon, foton, ...) adı verilir.

Bu durumda, herhangi iki elektronun yer değiştirmesi sonucunda, sisteme ait dalga fonksiyonu anti-simetrik olmalıdır. Buna Pauli İlkesi denir.

$N$  elektronlu bir sistem için iki elektronun aynı uzay-spin koordinatına sahip olduğunu varsayarsak ( $q_1 = q_2$ ),

$$\Psi(q_1, q_1, q_3, \dots, q_N) = -\Psi(q_1, q_1, q_3, \dots, q_N) \quad (3.1.2.6)$$

$$2\Psi = 0 \quad (3.1.2.6a)$$

$$\Psi(q_1, q_1, q_3, \dots, q_N) = 0 \quad (3.1.2.6b)$$

elde edilir. Bu sonuç, iki elektronun aynı yeri işgal edemeyeceğini söyler. Buna da özel olarak Pauli Dışarlama İlkesi denir.

Simetrik ve anti-simetrik dalga fonksiyonları olasılık yoğunluğu dikkate alınarak aşağıda verildiği gibi incelendiğinde,

$$\left| \hat{P}_{ij} \psi(\dots, i, j, \dots) \right|^2 = \left| +\psi(\dots, j, i, \dots) \right|^2 = \left| -\psi(\dots, j, i, \dots) \right|^2 \quad (3.1.2.7)$$

yer değiştirmeden önce ve sonra olasılığın aynı olduğu görülür. Bu özellik parçacıkların ayırt edilemezliği ilkesi olarak adlandırılır. Yani Pauli İlkesi parçacıkların ayırt edilemezliğinin özel bir durumudur.

### 3.1.3. Determinant Dalga Fonksiyonu

Çok elektronlu sisteme ait dalga fonksiyonun sahip olması gereken özellikleri belirttikten sonra, bu sistemin bu özelliklere sahip, tek elektronlu spin orbitallerden oluşturulması gerekir. Yani dalga fonksiyonu bağımsız elektronlardan oluşmalı, seçilmezlik ilkesi gereği Pauli ve Pauli Dışarlama İlkesi'nin özelliklerini taşımalıdır. Oysaki (3.1.1.7) ile gösterilen dalga fonksiyonu anti-simetrik değildir ve anti-simetrikleştirilmesi gerekir.

Anti-simetrikleştirme işlemi ile serbest elektronlardan oluşan çok elektronlu atoma ait dalga fonksiyonu elde edilir ve matematiksel ifadesi aşağıdaki şekildedir:

$$U(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) \dots u_\nu(q_N) \quad (3.1.3.1)$$

Burada P, elektronların koordinatlara göre yer değiştirme sayısıdır. Tüm yer değiştirmeler, P sayıda yer değiştirmenin toplamının  $1/\sqrt{N!}$  olan ( $N!$  tane yer değiştirme olduğu için) normalizasyon katsayısı ile çarpılmasıyla dalga fonksiyonu elde edilir. Bu gösterim  $N$  katlı determinant açılımıdır ve sistemin dalga fonksiyonunu ifade eder.

Slater (1929), bu determinantın çok elektronlu atomlar için anti-simetrik dalga fonksiyonu özelliği taşıdığını göstermiştir.

Bağımsız elektronlar modeli ile oluşturulan bir atomun dalga fonksiyonu için, her bir elektronun 4 kuantum sayısı olan  $(n, l, m_l, m_s)$  sayıları,  $\alpha, \beta, \dots, \nu$  sembolleri ile gösterilirse,  $N$  tane elektrondan oluşan sisteme ait dalga fonksiyonu,  $N \times N$  determinant olarak aşağıdaki matematiksel ifade ile gösterilir:

$$U(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) & \dots & u_\nu(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) & \dots & u_\nu(q_2) \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ u_\alpha(q_N) & u_\beta(q_N) & \dots & u_\nu(q_N) \end{vmatrix}, \text{ Slater determinanı} \quad (3.1.3.2)$$

Slater determinanı, özelliklerinden biri olarak birbiri ile etkileşmeyen özdeş parçacıkların (fermyonların) dalga fonksiyonlarının anti-simetrik özellikte olduğunu

(Pauli İlkesi), ikinci olarak da iki elektronun aynı yeri işgal edemeyeceğini yani aynı 4 kuantum sayısına ya da aynı koordinatlara sahip olamayacağını (Pauli Dışarlama İlkesi) gösterir. Eğer iki elektronun koordinatları ( $q$ ) yer değiştirirse (determinantın iki satırı yer değiştirmiş olur) dalga fonksiyonunun işareti değişir. Bu da dalga fonksiyonunun anti-simetrik dalga özelliğinde olduğunu gösterir. Eğer iki elektron aynı 4 kuantum sayısına sahipse iki sütun, aynı koordinatlara sahipse iki satır aynı olacağından determinantın değeri sıfıra eşit olur. Bu durum da iki elektronun aynı yeri işgal edemeyeceğini (Pauli Dışarlama İlkesi) matematiksel olarak ifade eder.

Bu çalışmada kullanılan dalga fonksiyonları da determinant dalga fonksiyonlarıdır ve Slater determinantının özelliklerini taşımaktadır.

### 3.2. Hartree – Fock Denklemleri

Determinant dalga fonksiyonu (3.1.3.2) kullanılarak, en küçük etki ilkesine göre tek elektronlu dalga fonksiyonları elde edilir. Toplam enerjinin minimumluğunun sağlanması için  $\delta E(u_{nlm_l m_s}(q)) = 0$  şartı kullanılarak  $u_{nlm_l m_s}(q)$  tek elektronlu dalga fonksiyonu için Lagrange denklemleri bulunur. Bu denklemlere Hartree-Fock denklemleri denir.

Sadece elektriksel etkileşmelerin dikkate alındığı aşağıda matematiksel ifadesi verilen Hamilton operatörünü ele alırsak,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.2.1)$$

iki elektron arasındaki uzaklık olan  $r_{ij} = |r_i - r_j|$  teriminden dolayı çok elektronlu sistemler için Schrödinger denkleminin tam çözümü yapılamaz. Bu iki elektronlu etkileşme potansiyeli operatörü, HF yaklaşım yöntemleri uygulanırken yaklaşık olarak alınan, tek elektronlu potansiyel ile yer değiştirir. Bu durumda Hamilton operatörü,

$$\hat{H}^{etkin} = -\sum \left[ \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{Z}{r_i} - V_i^{etkin}(r_i) \right] \quad (3.2.2)$$

şeklini alır. Bu Hamiltoniyen için özfonksiyonlar, tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımından oluşan Slater determinantlarıdır.

Tek elektronlu dalga fonksiyonları aşağıda gösterildiği gibi ortonormal olmalıdır.

$$\langle u_i | u_j \rangle = \int u_i^*(q) u_j(q) dq = \delta_{ji} \quad (3.2.3)$$

Bu işlemler sonucunda spinden bağımsız HF enerji değerleri ifadesi, kapalı kabuklu sistemler için aşağıdaki matematiksel ifade olarak elde edilir:

$$E = 2 \sum_{i=1}^{n_c} h_i + \sum_{i,k=1}^{n_c} (2J_{kk}^{ii} - K_{kk}^{ii}) \quad (3.2.4)$$

Eşitlikte  $n_c$ , kapalı kabuklara ait dolu olan orbital sayısı;  $h_i$  tek elektronlu integraldir.  $J_{kk}^{ii}$  ve  $K_{kk}^{ii}$  ise sırasıyla Coloumb ve değiş-tokuş (exchange) integralleridir.

Tek elektron integrali  $h_i$ ,

$$h_i = \int u_i^*(\vec{r}_1) \hat{h} u_i(\vec{r}_1) dv_1, \quad \hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (3.2.5)$$

şeklinde hesaplanırken, iki elektron integralleri olan  $J_{kk}^{ii}$  ve  $K_{kk}^{ii}$  atom orbitalleri spinden bağımsız olduklarından  $r$  uzay koordinatlarına göre,

$$J_{kk}^{ii} = \iint u_i^*(\vec{r}_1) u_k^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_i(\vec{r}_1) u_k(\vec{r}_2) dv_1 dv_2 \quad (3.2.6)$$

$$K_{kk}^{ii} = \iint u_i^*(\vec{r}_1) u_k^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_k(\vec{r}_1) u_i(\vec{r}_2) dv_1 dv_2 \quad (3.2.7)$$

integralleri ile hesaplanır. Bu denklemlerde  $dv = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$  şeklinde ifade edilen, küresel koordinatlarda hacim elemanıdır.

HF enerji değerlerini veren (3.2.4) ifadesine (3.2.5), (3.2.6) ve (3.2.7) integralleri yerleştirilip varyasyon ilkesi olan  $\delta E = 0$  uygulandığında, atom orbitalleri için HF denklemleri bulunur. Bağımlı değişkenleri elemek için Lagrange'ın belirsiz çarpanlar yönteminden faydalanılarak  $\lambda_{ki} = 2\varepsilon_{ki}$  seçilir. Bu durumda HF denklemleri aşağıdaki matematiksel ifade olarak bulunur:

$$\hat{F}u_i = \sum_i u_s \varepsilon_{si} \quad (3.2.8)$$

Bu denklemi, özdeğer problemi olarak çözebilmek için birimsel (uniter) dönüşümler olan  $Q^\dagger Q = QQ^\dagger = I$  ifadesinden faydalanılır. Bu dönüşümler sonrası toplam enerji ve orbital enerji değerlerinin değişmediği aşağıdaki eşitliklerden görülür.

$$\hat{F}' = \hat{F} \text{ ve } \varepsilon' = Q^\dagger \varepsilon Q \quad (3.2.9)$$

Bu durumda HF denklemleri  $u_i$  atom orbitallerine bağlı olarak,

$$\hat{F}u_i = \varepsilon_i u_i \quad (3.2.10)$$

şeklinde elde edilir. Bu denklemlerde  $\hat{F}$ , Fock operatörüdür ve aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\hat{F} = \hat{h} + \hat{G}, \quad \hat{h} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} \text{ ve } \hat{G} = \sum (2\hat{J}_{kk} - \hat{K}_{kk}) \quad (3.2.11)$$

Fock operatörü tek elektron ve iki elektron operatörlerini içerir. Burada Columb ve değiş – tokuş (exchange) operatörleri sırasıyla aşağıdaki ifadelerle tanımlanır:

$$\hat{J}_{kk}(\vec{r}_1)\varphi(\vec{r}_1) = \left( \int \frac{u_k^*(\vec{r}_2)u_k(\vec{r}_2)}{r_{12}} dv_2 \right) u_i(\vec{r}_1) \quad (3.2.12)$$

$$\hat{K}_{kk}(\vec{r}_1)\varphi(\vec{r}_1) = \left( \int \frac{u_k^*(\vec{r}_2)u_i(\vec{r}_2)}{r_{12}} dv_2 \right) u_k(\vec{r}_1) \quad (3.2.13)$$

HF denklemleri, (3.2.10) ile verilen  $u_i$  atom orbitalleri için iterasyon yöntemi ile sayısal olarak çözülebilir. Ayrıca eşitliğin iki tarafı da  $u_i^*$  ile çarpılıp integrali alınırsa,

$$\varepsilon_i = \int u_i^* \hat{F}u_i dq = h_i + \sum_k^n (2J_{kk}^{ii} - K_{kk}^{ii}) \quad (3.2.14)$$

eşitliği elde edilir. Bu integralin 2 katı alınıp (3.2.4) integraline benzetilmeye çalışılırsa, aşağıdaki enerji değeri ifadesi elde edilir:

$$E = 2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_i + \sum_{ik}^n (2J_{kk}^{ii} - K_{kk}^{ii}) \quad (3.2.15)$$

Buradan da açıkça görüldüğü gibi enerji ifadesi sadece orbital enerjilerinin toplamından oluşmamaktadır.

Spinden bağımsız HF enerji değerleri ifadesi,  $f_i$  terimi  $i$  numaralı orbitalin kesirli doluluk oranı olmak üzere, açık kabuklu sistemler için aşağıdaki matematiksel ifade şeklinde postulat olarak önerilmiştir (Guseinov, 1998):

$$E = 2 \sum_{i=1}^n f_i h_i + \sum_{ij,kl}^n (2A_{kl}^{ij} J_{kl}^{ij} - B_{kl}^{ij} K_{kl}^{ij}) \quad (3.2.16)$$

Bu çalışmada enerji değerlerinin hesaplanmasında (3.2.16) ile belirtilen denklem kullanılmıştır. 4-indsli  $A_{kl}^{ij}$  ve  $B_{kl}^{ij}$  katsayılarının (çiftlenim-izdüşüm katsayıları) hesaplanmasının detaylı olarak incelenmesi için yüksek lisans tez çalışması (Ertürk, 2003) incelenebilir.

### 3.3. Hartree-Fock-Roothaan Denklemleri

HF denklemlerinin sayısal olarak çözülmesi, atom ve moleküllerin özelliklerinin hesaplanmasında kullanılamaz; çünkü sayısal ifadeler dalga fonksiyonlarının fiziksel özellikleri ile ilgili bilgi taşımaz.

Atomların özelliklerini sayısal verilerden yararlanarak çözmek yerine, HF denklemlerinin, analitik fonksiyonlar yardımıyla çözülmesi gerektiği Roothaan (1951) tarafından önerilmiştir. Dalga fonksiyonunun analitik ifadesini elde etmek için kuantum kimyasında en sık kullanılan yöntem, atom orbitallerinin lineer kombinasyonu (Linear Combinations of Atomic Orbitals) olarak adlandırılan LCAO (Roothaan, 1951) yöntemidir. Bu yöntemde atoma (ya da moleküle) ait orbitaller ( $u_i$ ), lineer kombinasyon ile seçilen baz fonksiyonlarına bir katsayı ile beraber açılır.

$$u_i = \sum_q^M C_{qi} \chi_q \quad (3.3.1)$$

LCAO yönteminde  $\chi$  literatürde bilinen tam fonksiyonlardan seçilir ve baz fonksiyonu adını alır,  $u_i$  de atom orbitalleridir.  $C_{qi}$  lineer kombinasyon katsayısı ve M baz fonksiyonlarının sayısıdır.  $q$  ise hesaplanan atomik orbitale karşılık gelen  $n, l, m$  kuantum sayılarını içerir.

Tek elektronlu fonksiyon için lineer kombinasyon ile matris özdeğer denklemi,

$$\hat{h}C_i = SC\varepsilon_i \quad (3.3.2)$$

şeklinde. Burada  $\varepsilon_i$  terimi,  $i$  numaralı orbitalin enerji değerini ve  $S$  örtme matrisini gösterir. Örtme matrisinin integral ifadesi aşağıdaki şekildedir:

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(\vec{r}) \chi_q(\vec{r}) dv \quad (3.3.3)$$

LCAO yönteminde atom orbitaline karşılık gelen baz fonksiyonları sayısı, atom orbitali sayısı kadarsa minimal baz kümesi, her bir atom orbitali için iki baz fonksiyonu kullanılmışsa çift perdelenme sabiti (double zeta), ikiden fazla baz fonksiyonu kullanılmışsa genişletilmiş (extended) baz kümesi adını alır.

Kullanılan baz fonksiyonu sayısı arttıkça parametre sayısı da artacağı için toplam enerji değeri düşer. Atomlar için hesaplanacak sınır enerji değerine Hartree limiti denir. Elde edilen enerji değerleri Hartree limitinden daha düşük olamaz ve bu değerler, sayısal Hartree-Fock (SHF) değerleri olarak literatürde yer alır (Springborg, 2000).

LCAO yönteminde baz fonksiyonu seçimi çok önemlidir; çünkü baz fonksiyonunun sahip olduğu özellikler hesaplamanın duyarlılığını ve zamanını belirler. Bu yöntem ile elde edilen denklemlere de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) denklemleri adı verilir. Kapalı kabuklu atomlar için HFR denklemleri, (3.2.10) denkleminde (3.3.1) eşitliği kullanılarak aşağıdaki şekilde elde edilir:

$$\sum_q (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0 \quad (3.3.4)$$

Bu tez çalışmasında, HFR yöntemi ile hem GBTO ile farklı MHC'lerin hem de tam sayı olmayan baş kuantum sayılı Bessel fonksiyonlarının atom orbitali olarak kullanılması incelenmiştir.

### 3.4. Bessel Fonksiyonlarının Atom Orbitali Olarak Kullanılması

Atoma ve moleküle ait dalga fonksiyonu radyal  $R_{nl}(r)$  ve küresel  $S_{lm}(\theta, \phi)$  kısımdan (küresel harmonikler) oluşur. Elektronik yapı hesaplamalarında esas sorun radyal kısmın belirlenmesidir, bu sebeple iyileştirmeler radyal kısımda yapılır. Elde edilen baz fonksiyonlarının radyal kısımlarına ait integral çözümleri aşağıda detaylı olarak verilmiş olup küresel kısımlara ait integral çözümleri tüm baz fonksiyonları için aynıdır.

İntegrallemeler küresel koordinatlar üzerinden yapılır. Küresel hacim elemanı olan  $dv = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$  kullanılır. İntegrallemelerde  $r$ 'ye bağlı olan radyal kısım için  $r^2 dr$ , küresel harmonikler için ise  $\sin \theta d\theta d\phi$  kullanılır.

Küresel harmoniklerin integrallemesi yapılırken, analitik ifadelerin elde edilmesinde kolaylık sağlaması açısından küresel harmoniklerin ortonormallik özelliğinden yararlanır.

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} S_{lm}^*(\theta, \phi) S_{l'm'}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (3.4.1)$$

Analitik ifade olan (3.4.1)'deki  $\delta$  ifadesi, kroneker deltadır.

Açılara bağlı küresel kısmın integrallemesi reel  $S_{ml}(\theta, \phi)$  ya da kompleks  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  küresel harmonikler ile yapılır. Bu iki küresel harmonik için de geçerli olan tek bir formül Guseinov (1970) tarafından aşağıdaki şekilde önerilmiştir:

$$S_{lm}^*(\theta, \phi) S_{l'm'}(\theta, \phi) = \sum_{L=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{M=-L}^L \left( \frac{2L+1}{4\pi} \right)^{1/2} C^{L|M|}(lm, l'm') A_{mm}^M S_{LM}^*(\theta, \phi) \quad (3.4.2)$$

Burada  $L$  üzerinden olan toplamdaki  $(\cdot)$  işareti, toplamın çift olarak yapılacağını belirtir. Denklemdaki  $C^{L|M|}(lm, l'm')$  ifadesi genelleştirilmiş Gaunt katsayıları ve  $A_{mm}^M$  ise katsayıdır. Küresel harmonik integrallerinin ve Gaunt katsayılarının hesaplamasına dair detaylı bilgi için doktora tezi incelenebilir (Ertürk, 2011).

Radyal dalga fonksiyonuna ait analitik ifadeler elde edildikten sonra küresel harmoniklerden elde edilen analitik ifadeler ile birleştirilir.

Tez çalışmamızda ön çalışma olarak, Steinborn ve diğerlerinin (1999) Bessel fonksiyonları ile yaptıkları çalışmanın yanında Koga ve Kanayama'nın (1997a) genelleştirilmiş üstel tipli fonksiyon ve Koga'nın (1998) üstel fonksiyonların HCF'ler ile kullanılması çalışmaları dikkate alınarak 3 farklı baz fonksiyonu oluşturulup etkinlikleri incelenmiş, daha sonra baş kuantum sayısı tam sayı olmayan BTO'lar ile çalışılmıştır.

### 3.4.1. Genelleştirilmiş Bessel Tipli Orbitalerin Hiperbolik Kosinüs Tipli Fonksiyonlar ile Kullanılması

Bessel tipli orbitalerin (BTO) matematiksel ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$B_{q,l}^m(\zeta; r, \theta, \phi) = N_{q,l} r^l \hat{k}_{q-1/2}(\zeta r) S_l^m(\theta, \phi) \quad (3.4.1.1)$$

ve eşitlikteki  $N_{q,l}$  normalizasyon katsayısı,  $\hat{k}_{q-1/2}(\zeta r)$  indirgenmiş (reduced) Bessel fonksiyonu (RBF),  $S_l^m(\theta, \phi)$  ise küresel harmoniklerdir. RBF aşağıdaki şekilde tanımlıdır:

$$\hat{k}_{q-1/2}(\zeta r) = e^{-\zeta r} \sum_{i=0}^{q-1} \frac{(q-1+i)! (\zeta r)^{q-i-1}}{(q-1-i)! i! 2^i} \quad (3.4.1.2)$$

Bessel fonksiyonları atom orbitali olarak kullanılırken, baş kuantum sayısı  $n$  için geleneksel değerler alınmaz, bunun yerine Bessel fonksiyonları için tanımlı baş kuantum sayısı olan  $q$  için  $n = q + l$  eşitliği kullanılır. Bunun sebebi Steinborn ve diğerlerinin (1999) yapmış oldukları çalışmada BTO'ları STO'ların lineer kombinasyonu şeklinde yazmaları ve bunun sonucu olarak da STO'lara uygun en iyi değerlerin, kuantum sayısının  $n = q + l$  olduğu durumda elde edilmiş olmasıdır.  $s$  kabukları için  $n = q$  iken  $p, d, f$  kabukları için  $q = n - l$  değerlerini alır.

LCAO yönteminde baz fonksiyonları, dalga fonksiyonunun radyal kısmını iyileştirmek için kullanılır. Yaptığımız ön çalışma BTO'ların radyal kısmı  $\mu$  parametresi ile genelleştirilip (Genelleştirilmiş Bessel tipli orbital-GBTO) 3 farklı değiştirilmiş (modified) hiperbolik kosinüs tipli fonksiyon (MHC) ile birleştirilmiştir. Gösterimlerde baş kuantum sayısı için geleneksel  $n$  indislemesi kullanılmıştır; ancak bu  $n - l$  değerindedir.

GBTO için literatürdeki (Ertürk ve Şahin, 2020) ifade aşağıdaki gibidir:

$$B_{n,l}^m(\zeta; r^\mu, \theta, \phi) = N_{nl\mu\zeta} r^{\mu l} e^{-\zeta r^\mu} \sum_{i=0}^{n-1} \frac{(n-1+i)! (\zeta r^\mu)^{n-i-1}}{(n-1-i)! i! 2^i} S_l^m(\theta, \phi) \quad (3.4.1.3)$$

GBTO'nun radyal kısmını iyileştirmek için radyal dalga fonksiyonu ile beraber kullanılan birinci MHC ( $MHC_1$ ),  $\mu$  parametresi ile genelleştirilmiş HCF'ye ( $\frac{e^{-r^\mu} + e^{r^\mu}}{2}$ )  $\beta$  parametresi eklenerek,

$$MHC_1 = \cosh(\beta r^\mu) = \frac{e^{-\beta r^\mu} + e^{\beta r^\mu}}{2} \quad (3.4.1.4)$$

ikinci MHC ( $MHC_2$ ), genelleştirilmiş HCF'ye  $\beta$  ve  $\gamma$  parametreleri eklenerek,

$$MHC_2 = \cosh(\beta r^\mu + \gamma) = \frac{e^{-\beta r^\mu} e^{-\gamma} + e^{\beta r^\mu} e^{\gamma}}{2} \quad (3.4.1.5)$$

üçüncü MHC ( $MHC_3$ ), genelleştirilmiş HCF'ye üstel  $\beta$  parametresi ve katsayı olarak  $p$  ve  $q$  parametreleri eklenerek,

$$MHC_3 = \cosh_{pq}(\beta r^\mu) = \frac{p e^{-\beta r^\mu} + q e^{\beta r^\mu}}{2} \quad (3.4.1.6)$$

şekillerinde elde edilmiştir. Radyal kısımda HCF kullanılması, iki tane üstel ifade olmasından dolayı çift perdelene sabiti etkisi oluşturmaktadır. Bu sayede tekli zeta yaklaşımı (single zeta) kullanılarak, çift perdelene sabiti (double zeta) yaklaşımına yakın sonuçlar elde edilebilmektedir. Hesaplama açısından tekli zeta yaklaşımı, optimizasyon gerektiren parametre sayısının az olması sebebiyle avantajlı olmaktadır. Bu durum da daha düşük enerji değerlerinin elde edilmesini sağlamaktadır.

Elde edilen her üç yeni baz fonksiyonu için sırasıyla, normalizasyon katsayısı, örtme integrali, çekirdek-elektron etkileşme integrali, kinetik enerji integrali ve elektronlar arası etkileşme integrali hesaplanmıştır.

### Eldedilen Birinci Baz Fonksiyonu ve İntegral Çözümleri

GBTO (3.4.1.3) ile  $MHC_1$  (3.4.1.4)'ün birlikte kullanılmasıyla elde edilen baz fonksiyonunu  $GBTOMHC_1$  olarak adlandırılırsa, elde edilen baz fonksiyonu,

$$GBTOMHC_1 = {}^1B_{n,l}^m(\zeta, \vec{r}^\mu) = N_{nl\mu\zeta} r^\mu \hat{k}_{n-1/2}(\zeta r^\mu) \cosh(\beta r^\mu) S_l^m(\theta, \phi) \quad (3.4.1.7)$$

şeklindedir.  $\hat{k}_{n-1/2}(\zeta r^\mu)$  (3.4.1.2) ve  $\cosh(\beta r^\mu)$  (3.4.1.4) yerine yazılarak,  $GBTOMHC_1$  aşağıdaki gibi elde edilir:

$${}^1B_{n,l}^m(\zeta, \vec{r}^\mu) = N_{nl\mu\zeta} r^\mu e^{-\zeta r^\mu} \sum_{i=0}^{n-1} \frac{(n-1+i)! (\zeta r^\mu)^{n-i-1}}{(n-1-i)! i! 2^i} \left( \frac{e^{-\beta r^\mu} + e^{\beta r^\mu}}{2} \right) S_l^m(\theta, \phi) \quad (3.4.1.8)$$

Normalizasyon katsayısını hesaplamak için aşağıda verilen integral çözülerek analitik ifade elde edilir.

$$\int_0^\infty {}^1B_{n,l}^m(\zeta, \vec{r}^\mu) {}^1B_{n,l}^m(\zeta, \vec{r}^\mu) dv = 1 \quad (3.4.1.9)$$

Gösterimi kolaylaştırmak için  $A = \frac{(n-1+i)! \zeta^{n-1-i}}{(n-1-i)! i! 2^i} \frac{(n-1+j)! \zeta^{n-1-j}}{(n-1-j)! j! 2^j}$  olmak üzere,

normalizasyon sabiti aşağıdaki gibi elde edilir:

$$N_{nl\mu\zeta} = \sqrt{\frac{4\mu}{\sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{n-1} \left\{ A \Gamma\left(\frac{3-(i+j-2(n+l-1)\mu)}{\mu}\right) \left[ \begin{array}{l} (2\zeta + 2\beta)^{i+j+2-2n-2l-\frac{3}{\mu}} \\ + 2(2\zeta)^{i+j+2-2n-2l-\frac{3}{\mu}} \\ + (2\zeta - 2\beta)^{i+j+2-2n-2l-\frac{3}{\mu}} \end{array} \right] \right\}}} \quad (3.4.1.10)$$

Tek elektronlu operatörlere ait integrallerin analitik ifadesini elde etmek için,  $\Gamma(x)$  ifadesi Gamma fonksiyonu olmak üzere, aşağıda belirtilen yardımcı integral kullanılır.

$$\int_0^{\infty} r^n e^{-\zeta r^\mu} dr = \frac{1}{\mu} \frac{1}{\zeta^{(n+1)/\mu}} \Gamma\left(\frac{n+1}{\mu}\right) \quad (3.4.1.11)$$

$GBTOMHC_1$  baz fonksiyonuna ait örtme integrali  $S_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \zeta', \mu, \vec{r})$ 'nin analitik ifadesi aşağıda verilen integralin çözümü ile elde edilir:

$$S_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \zeta', \mu, \vec{r}) = \int_0^{\infty} {}^1B_{n',l'}^{*m'}(\zeta', \vec{r}^\mu) {}^1B_{n,l}^m(\zeta, \vec{r}^\mu) dv \quad (3.4.1.12)$$

$$= N_{n'l'\mu\zeta'} N_{nl\mu\zeta} \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{n'-1} \left[ \frac{(n-1+i)! \zeta^{n-1-i}}{(n-1-i)! i! 2^i} \frac{(n'-1+j)! \zeta'^{n'-1-j}}{(n'-1-j)! j! 2^j} \times \right. \\ \left. \Gamma\left(-2+n+l-i-j+n'+l'+\frac{3}{\mu}\right) \frac{1}{4\mu} \times \right. \\ \left. \left\{ \begin{aligned} &(\zeta + \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{3+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} + \\ &(\zeta + \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{3+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} + \\ &(\zeta - \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{3+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} + \\ &(\zeta - \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{3+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \end{aligned} \right\} \right] \quad (3.4.1.13)$$

Örtme integralinde ve daha sonra hesaplanacak olan tüm integrallerde, normalizasyon sabitleri olan  $N_{nl\mu\zeta}$  ve  $N_{n'l'\mu\zeta'}$  ifadeleri, integral çözümünden elde edilen (3.4.1.10) analitik ifadesine uygun olarak, indislemeler düzenlenerek yerine yazılır. Bundan sonraki integraller için de  $N_{n'l'\mu\zeta'} N_{nl\mu\zeta}$  çarpımı  $N_T$  ile gösterilecektir.

$GBTOMHC_1$  baz fonksiyonuna ait çekirdek-elektron etkileşmesi integrali olan  $V_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \zeta', \mu, \vec{r})$ 'nin analitik ifadesi aşağıda verilen integralin çözümü ile elde edilir:

$$V_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \zeta', \mu, \vec{r}) = \int_0^{\infty} {}^1B_{n',l'}^{*m'}(\zeta', \vec{r}^\mu) \left(-\frac{Z}{r}\right) {}^1B_{n,l}^m(\zeta, \vec{r}^\mu) dv \quad (3.4.1.14)$$

(3.4.1.14) integralinde  $Z$  ile belirtilen atom numarasıdır.

$$\begin{aligned}
&= N_T \delta_{ll'} \delta_{mm'} \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{n'-1} \left[ \frac{(n-1+i)! \zeta^{n-1-i}}{(n-1-i)! i! 2^i} \frac{(n'-1+j)! \zeta^{m'-1-j}}{(n'-1-j)! j! 2^j} \frac{-Z}{4\mu} \times \right. \\
&\quad \Gamma \left( -2+n+l-i-j+n'+l'+\frac{2}{\mu} \right) \times \\
&\quad \left. \left\{ \begin{aligned} &(\zeta + \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{2+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} + \\ &(\zeta + \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{2+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} + \\ &(\zeta - \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{2+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} + \\ &(\zeta - \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{2+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \end{aligned} \right\} \right] \quad (3.4.1.15)
\end{aligned}$$

$GBTOMHC_1$  baz fonksiyonuna ait  $T_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \zeta', \mu, \vec{r})$  kinetik enerji integralinin analitik ifadesi aşağıda verilen integral çözümlere elde edilir:

$$T_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \zeta', \mu, \vec{r}) = \int_0^\infty {}^1B_{n',l'}^{*m'}(\zeta', \vec{r}^\mu) \left( -\frac{1}{2} \right) (\nabla^2)^l {}^1B_{n,l}^m(\zeta, \vec{r}^\mu) dv \quad (3.4.1.16)$$

Bu integral çözümünde öncelikle  $\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2}$  olan Laplace

operatörünün, sağ tarafındaki fonksiyona etki etmesi gerekir. Bu işlem yapıldıktan sonra kinetik enerji için elde edilen analitik ifade aşağıdaki gibidir:

$$\begin{aligned}
T_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \zeta', \mu, \vec{r}) &= N_T \delta_{ll'} \delta_{mm'} \left( -\frac{1}{8} \right) \times \\
& \left[ \left( \frac{(n-1+i)! \zeta^{n-1-i}}{(n-1-i)! i! 2^i} \frac{(n'-1+j)! \zeta'^{n'-1-j}}{(n'-1-j)! j! 2^j} \right) \times \right. \\
& \left. \left\{ \Gamma \left( -2+n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu} \right) \frac{1}{\mu} (\zeta + \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{1+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \times \right. \right. \\
& \left. \left\{ \mu^2 (n+l-i-1)^2 + \mu(n+l-i-1) - l(l+1) \right\} + \right. \\
& \left. \Gamma \left( -1+n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu} \right) (\zeta + \beta) (\zeta + \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{1+(-1+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \times \right. \\
& \left. \left\{ \mu(-2n-2l+2i+1) - 1 \right\} + \Gamma \left( n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu} \right) \mu (\zeta + \beta)^2 \times \right. \\
& \left. (\zeta + \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{1+(n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} + \Gamma \left( -2+n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu} \right) \frac{1}{\mu} \times \right. \\
& \left. (\zeta - \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{1+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \times \right. \\
& \left. \left\{ -l(l+1) + \mu^2 (n+l-i-1)^2 + \mu(n+l-i-1) \right\} - \right. \\
& \left. \Gamma \left( -1+n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu} \right) (\beta - \zeta) (\zeta - \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{1+(-1+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \times \right. \\
& \left. \left\{ \mu(-2n-2l+2i+1) - 1 \right\} + \Gamma \left( n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu} \right) (\beta - \zeta)^2 \times \right. \\
& \left. (\zeta - \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{1+(n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \mu + \Gamma \left( -2+n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu} \right) \frac{1}{\mu} \times \right. \\
& \left. (\zeta + \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{1+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \left\{ \mu^2 (n+l-i-1)^2 + \mu(n+l-i-1) - l(l+1) \right\} \right. \\
& \left. + \Gamma \left( -1+n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu} \right) (\zeta + \beta) (\zeta + \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{1+(-1+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \times \right. \\
& \left. \left\{ \mu(-2n-2l+2i+1) - 1 \right\} + \Gamma \left( n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu} \right) (\zeta + \beta)^2 \times \right. \\
& \left. (\zeta + \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{1+(n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \mu + \Gamma \left( -2+n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu} \right) \frac{1}{\mu} \times \right. \\
& \left. (\zeta - \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{1+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \left\{ \mu^2 (n+l-i-1)^2 + \mu(n+l-i-1) - l(l+1) \right\} \right. \\
& \left. - \Gamma \left( -1+n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu} \right) (\beta - \zeta) (\zeta - \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{1+(-1+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \times \right. \\
& \left. \left\{ \mu(-2n-2l+2i+1) - 1 \right\} + \Gamma \left( n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu} \right) (\beta - \zeta)^2 \times \right. \\
& \left. (\zeta - \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{1+(n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \mu \right\} \quad (3.4.1.17)
\end{aligned}$$

$GBTOMHC_1$  baz fonksiyonuna ait elektronlar arası etkileşme integrali olan

$R_{n_1 l_1 n'_1 l'_1, n_2 l_2 n'_2 l'_2}^L(\mu)$ 'nün analitik ifadesi aşağıdaki integral çözümünden elde edilir:

$$R_{n_1 l_1 n'_1 l'_1; n_2 l_2 n'_2 l'_2}^k(\mu) = \int_0^\infty \int_0^\infty {}^1B_{n_1 l_1}^{m_1}(\zeta_1 \vec{r}_1^\mu) {}^1B_{n'_1 l'_1}^{m'_1}(\zeta'_1 \vec{r}_1^\mu) \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \times \\ {}^1B_{n_2 l_2}^{m_2}(\zeta_2 \vec{r}_2^\mu) {}^1B_{n'_2 l'_2}^{m'_2}(\zeta'_2 \vec{r}_2^\mu) dv_1 dv_2 \quad (3.4.1.18)$$

Bu integralin çözümü için;

$$\frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} \quad \text{için} \quad r_1 < r_2 \quad \text{ve} \quad \frac{r_2^k}{r_1^{k+1}} \quad \text{için} \quad r_1 > r_2 \quad (3.4.1.19)$$

koşulları dikkate alınmalıdır. Bu sebeple integral iki bölgeye ayrılarak, aşağıda belirtilen özel integrallerden (Koga ve Kanayama, 1997a) yararlanılarak çözüm yapılır:

$$\int_0^\infty \int_0^\infty \left[ r_1^\nu e^{-\zeta r_1^\mu} \right] \left[ \frac{r_{<}^\ell}{r_{>}^{\ell+1}} \right] \left[ r_2^{\nu'} e^{-\zeta' r_2^{\mu'}} \right] dv_1 dv_2 \\ = \frac{1}{\mu} \frac{\Gamma\left(\frac{\nu + \nu' + 1}{\mu}\right)}{(\zeta + \zeta')^{(\nu + \nu' + 1)/\mu}} \left[ \frac{1}{\nu + \ell + 1} \right] {}_2F_1\left(1, \frac{\nu + \nu' + 1}{\mu}, \frac{\mu + \nu + \ell + 1}{\mu}; \frac{\zeta}{\zeta + \zeta'}\right) \\ + \frac{1}{\nu' + \ell + 1} {}_2F_1\left(1, \frac{\nu + \nu' + 1}{\mu}, \frac{\mu + \nu' + \ell + 1}{\mu}; \frac{\zeta'}{\zeta + \zeta'}\right) \quad (3.4.1.20)$$

Bu ifadelerdeki  $\Gamma(x)$ , Gamma fonksiyonu;  ${}_2F_1(a, b, c; d)$  Gauss hiperbolik fonksiyonudur. Elde edilen analitik ifade gösterimini kolaylaştırmak içinse kullanılan kısaltmalar aşağıdaki gibidir:

$$\alpha = \mu(n_1 + l_1 + n'_1 + l'_1 - i - j - 2) + 2, \quad \beta = \mu(n_2 + l_2 + n'_2 + l'_2 - i - j - 2) + 2 \\ \zeta = \zeta_1 + \beta_1 + \zeta'_1 + \beta'_1, \quad \zeta_x = \zeta_1 + \beta_1 + \zeta'_1 - \beta'_1, \quad \zeta_y = \zeta_1 - \beta_1 + \zeta'_1 + \beta'_1, \\ \zeta_z = \zeta_1 - \beta_1 + \zeta'_1 - \beta'_1, \quad \zeta' = \zeta_2 + \beta_2 + \zeta'_2 + \beta'_2, \quad \zeta'_x = \zeta_2 + \beta_2 + \zeta'_2 - \beta'_2 \\ \zeta'_y = \zeta_2 - \beta_2 + \zeta'_2 + \beta'_2, \quad \zeta'_z = \zeta_2 - \beta_2 + \zeta'_2 - \beta'_2 \quad (3.4.1.21) \\ A = \frac{1}{\alpha + k + 1}; \quad B = 1, \frac{\alpha + \beta + 1}{\mu}, \frac{\mu + \alpha + k + 1}{\mu}; \\ C = \frac{1}{\beta + k + 1}; \quad D = 1, \frac{\alpha + \beta + 1}{\mu}, \frac{\mu + \beta + k + 1}{\mu}$$

Elektronlar arası etkileşme integrali (3.4.1.18)'nin çözümü (3.4.1.20) ile verilen yardımcı integralden yararlanılarak elde edilir. Kullanılan (3.4.1.21)'deki kısaltmalar ile iki elektron integralinin analitik ifadesi aşağıdaki ifade olarak elde edilir:

$$R_{n_1 l_1 n_1' l_1'; n_2 l_2 n_2' l_2'}^k(\mu) = \frac{N_{n_1 l_1 \mu \zeta_1} N_{n_1' l_1' \mu \zeta_1'} N_{n_2 l_2 \mu \zeta_2} N_{n_2' l_2' \mu \zeta_2'}}{16} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \times$$

$$\sum_{i=0}^{n_1-1} \sum_{j=0}^{n_1'-1} \sum_{a=0}^{n_2-1} \sum_{b=0}^{n_2'-1} \left( \frac{(n_1-1+i)! \zeta_1^{n_1-1-i} (n_1'-1+j)! \zeta_1'^{n_1'-1-j} (n_2-1+a)! \zeta_2^{n_2-1-a} (n_2'-1+b)! \zeta_2'^{n_2'-1-b}}{(n_1-1-i)! i! 2^i (n_1'-1-j)! j! 2^j (n_2-1-a)! a! 2^a (n_2'-1-b)! b! 2^b} \right) \times$$

$$\left[ \begin{aligned} & A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta}{\zeta + \zeta'} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'}{\zeta + \zeta'} \right) + A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta}{\zeta + \zeta'_x} \right) \\ & + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_x}{\zeta + \zeta'_x} \right) + A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta}{\zeta + \zeta'_y} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_y}{\zeta + \zeta'_y} \right) \\ & + A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta}{\zeta + \zeta'_z} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_z}{\zeta + \zeta'_z} \right) + A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_x}{\zeta_x + \zeta'} \right) \\ & + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_x}{\zeta_x + \zeta'} \right) + A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_x}{\zeta_x + \zeta'_x} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_x}{\zeta_x + \zeta'_x} \right) \\ & + A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_x}{\zeta_x + \zeta'_y} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_y}{\zeta_x + \zeta'_y} \right) + A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_x}{\zeta_x + \zeta'_z} \right) \\ & + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_z}{\zeta_x + \zeta'_z} \right) + A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_y}{\zeta_y + \zeta'} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_y}{\zeta_y + \zeta'} \right) \\ & + A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_y}{\zeta_y + \zeta'_x} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_x}{\zeta_y + \zeta'_x} \right) + A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_y}{\zeta_y + \zeta'_y} \right) \\ & + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_y}{\zeta_y + \zeta'_y} \right) + A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_y}{\zeta_y + \zeta'_z} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_z}{\zeta_y + \zeta'_z} \right) \\ & + A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_z}{\zeta_z + \zeta'} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_z}{\zeta_z + \zeta'} \right) + A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_z}{\zeta_z + \zeta'_x} \right) \\ & + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_x}{\zeta_z + \zeta'_x} \right) + A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_z}{\zeta_z + \zeta'_y} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_y}{\zeta_z + \zeta'_y} \right) \\ & + A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_z}{\zeta_z + \zeta'_z} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_z}{\zeta_z + \zeta'_z} \right) \end{aligned} \right]$$

$$\frac{1}{\mu} \frac{\Gamma\left(\frac{\alpha + \beta + 1}{\mu}\right)}{(\zeta + \zeta')^{(\alpha + \beta + 1)/\mu}} \quad (3.4.1.22)$$

## Elde Edilen İkinci Baz Fonksiyonu ve İntegral Çözümleri

GBTO (3.4.1.3) ile  $MHC_2$  (3.4.1.5)'in birlikte kullanılmasıyla elde edilen baz fonksiyonunu  $GBTOMHC_2$  olarak adlandırılırsa, elde edilen baz fonksiyonu aşağıdaki gibidir:

$$GBTOMHC_2 = {}^2B_{n,l}^m(\zeta, \bar{r}^\mu) = N_{nl\mu\zeta} r^{\mu l} e^{-\zeta r^\mu} \sum_{i=0}^{n-1} \frac{(n-1+i)! (\zeta r^\mu)^{n-i-1}}{(n-1-i)! i! 2^i} \left( \frac{e^{-\beta r^\mu} e^{-\gamma} + e^{\beta r^\mu} e^\gamma}{2} \right) S_l^m(\theta, \phi) \quad (3.4.1.23)$$

Normalizasyon katsayısının analitik ifadesi için (3.4.1.9) integralinde, (3.4.1.23) baz fonksiyonu kullanılıp  $A = \frac{(n-1+i)! \zeta^{n-1-i}}{(n-1-i)! i! 2^i} \frac{(n-1+j)! \zeta^{n-1-j}}{(n-1-j)! j! 2^j}$  yazılırsa aşağıdaki ifade elde edilir:

$$N_{nl\mu\zeta} = \frac{4\mu}{\sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{n-1} \left\{ A \Gamma \left( \frac{3-(i+j-2(n+l-1)\mu)}{\mu} \right) \left[ \begin{aligned} & (2\zeta + 2\beta)^{i+j+2-2n-2l-\frac{3}{\mu}} e^{-2\gamma} \\ & + 2(2\zeta)^{i+j+2-2n-2l-\frac{3}{\mu}} \\ & + (2\zeta - 2\beta)^{i+j+2-2n-2l-\frac{3}{\mu}} e^{2\gamma} \end{aligned} \right] \right\}} \quad (3.4.1.24)$$

$GBTOMHC_2$  baz fonksiyonuna ait örtme integrali  $S_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \zeta', \mu, \bar{r})$ 'nin analitik ifadesi için, (3.4.1.12) integralinde, (3.4.1.23) baz fonksiyonu olarak kullanıldığında, aşağıdaki ifade elde edilir:

$$S_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \zeta', \mu, \bar{r}) = N_T \delta_{ll'} \delta_{mm'} \times \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{n'-1} \left[ \frac{(n-1+i)! (\zeta r^\mu)^{n-i-1}}{(n-1-i)! i! 2^i} \frac{(n'-1+j)! (\zeta' r^\mu)^{n'-j-1}}{(n'-1-j)! j! 2^j} \times \Gamma \left( -2+n+l-i-j+n'+l'+\frac{3}{\mu} \right) \frac{1}{4\mu} \times \left[ \begin{aligned} & (\zeta + \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{3+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} e^{-\gamma-\gamma'} + \\ & (\zeta + \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{3+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} e^{-\gamma+\gamma'} + \\ & (\zeta - \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{3+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} e^{\gamma-\gamma'} + \\ & (\zeta - \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{3+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} e^{\gamma+\gamma'} \end{aligned} \right] \right] \quad (3.4.1.25)$$

$GBTOMHC_2$  baz fonksiyonuna ait  $V_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \zeta', \mu, \vec{r})$  çekirdek-elektron etkileşmesinin analitik ifadesi için, (3.4.1.14) integralinde, (3.4.1.23) ifadesi baz fonksiyonu olarak kullanılırsa, aşağıdaki ifade elde edilir:

$$V_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \zeta', \mu, \vec{r}) = N_T \delta_{ll'} \delta_{mm'} (-Z) \times \left[ \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{n'-1} \frac{(n-1+i)! (\zeta r^\mu)^{n-i-1}}{(n-1-i)! i! 2^i} \frac{(n'-1+j)! (\zeta' r^\mu)^{n'-j-1}}{(n'-1-j)! j! 2^j} \Gamma \left( -2+n+l-i-j+n'+l'+\frac{2}{\mu} \right) \frac{1}{4\mu} \times \left\{ \begin{aligned} & (\zeta + \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{2+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} e^{-\gamma-\gamma'} + \\ & (\zeta + \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{2+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} e^{-\gamma+\gamma'} + \\ & (\zeta - \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{2+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} e^{\gamma-\gamma'} + \\ & (\zeta - \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{2+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} e^{\gamma+\gamma'} \end{aligned} \right\} \right] \quad (3.4.1.26)$$

$GBTOMHC_2$  baz fonksiyonuna ait  $T_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \zeta', \mu, \vec{r})$  kinetik enerji integralinin analitik ifadesi için, (3.4.1.18) integralinde, (3.4.1.26) baz fonksiyonu olarak kullanılırsa, aşağıdaki ifade elde edilir:

$$T_{nlm, n'l'm'}(\zeta, \zeta', \mu, \bar{r}) = N_T \delta_{ll'} \delta_{mm'} \left(-\frac{1}{8}\right) \times$$

$$\left[ \left( \frac{(n-1+i)! \zeta^{n-1-i}}{(n-1-i)! i! 2^i} \frac{(n'-1+j)! \zeta'^{n'-1-j}}{(n'-1-j)! j! 2^j} \right) \times \right. \\ \left. \left[ \frac{1}{\mu} e^{-\gamma-\gamma'} (\zeta + \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{2+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \Gamma\left(-2+n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu}\right) \times \right. \right. \\ \left. \left\{ \mu^2 (n+l-i-1)^2 + \mu(n+l-i-1) - l(l+1) \right\} + \right. \\ \left. e^{-\gamma-\gamma'} (\zeta + \beta) (\zeta + \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{1+(-1+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \Gamma\left(-1+n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu}\right) \times \right. \\ \left. \left\{ \mu(-2n-2l+2i+1) - 1 \right\} + e^{-\gamma-\gamma'} (\zeta + \beta)^2 \mu (\zeta + \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{1+(n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \times \right. \\ \left. \Gamma\left(n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu}\right) + e^{-\gamma-\gamma'} \frac{1}{\mu} (\zeta - \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{1+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \times \right. \\ \left. \Gamma\left(-2+n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu}\right) \times \right. \\ \left. \left\{ -l(l+1) + \mu^2 (n+l-i-1)^2 + \mu(n+l-i-1) \right\} - e^{-\gamma-\gamma'} (\beta - \zeta) \right. \\ \left. \Gamma\left(-1+n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu}\right) (\zeta - \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{1+(-1+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \times \right. \\ \left. \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{n'-1} \left\{ \mu(-2n-2l+2i+1) - 1 \right\} + e^{-\gamma-\gamma'} \Gamma\left(n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu}\right) (\beta - \zeta)^2 \times \right. \\ \left. (\zeta - \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{1+(n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \mu + e^{-\gamma+\gamma'} \Gamma\left(-2+n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu}\right) \frac{1}{\mu} \times \right. \\ \left. (\zeta + \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{1+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \left\{ \mu^2 (n+l-i-1)^2 + \mu(n+l-i-1) - l(l+1) \right\} + \right. \\ \left. e^{-\gamma+\gamma'} \Gamma\left(-1+n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu}\right) (\zeta + \beta) (\zeta + \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{1+(-1+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \times \right. \\ \left. \left\{ \mu(-2n-2l+2i+1) - 1 \right\} + e^{-\gamma+\gamma'} \Gamma\left(n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu}\right) (\zeta + \beta)^2 \times \right. \\ \left. (\zeta + \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{1+(n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \mu + e^{\gamma+\gamma'} \Gamma\left(-2+n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu}\right) \frac{1}{\mu} \times \right. \\ \left. (\zeta - \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{1+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \left\{ \mu^2 (n+l-i-1)^2 + \mu(n+l-i-1) - l(l+1) \right\} - \right. \\ \left. \Gamma\left(-1+n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu}\right) (\beta - \zeta) (\zeta - \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{1+(-1+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \times \right. \\ \left. e^{\gamma+\gamma'} \left\{ \mu(-2n-2l+2i+1) - 1 \right\} + \Gamma\left(n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu}\right) (\beta - \zeta)^2 \times \right. \\ \left. e^{\gamma+\gamma'} (\zeta - \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{1+(n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \mu \right] \quad (3.4.1.27)$$

$GBTOMHC_2$  baz fonksiyonuna ait iki elektron integralinin analitik ifadesi (3.4.1.20)

integral çözümü, (3.4.1.21) kısaltmaları kullanılarak aşağıdaki gibi elde edilir:

$$R_{n_1 l_1 n_1' l_1'; n_2 l_2 n_2' l_2'}^k(\mu) = \frac{N_{n_1 l_1 \mu \zeta_1} N_{n_1' l_1' \mu \zeta_1'} N_{n_2 l_2 \mu \zeta_2} N_{n_2' l_2' \mu \zeta_2'}}{16} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \times$$

$$\sum_{i=0}^{n_1-1} \sum_{j=0}^{n_1'-1} \sum_{a=0}^{n_2-1} \sum_{b=0}^{n_2'-1} \left( \frac{(n_1-1+i)! \zeta_1^{n_1-1-i}}{(n_1-1-i)! i! 2^i} \frac{(n_1'-1+j)! \zeta_1'^{n_1'-1-j}}{(n_1'-1-j)! j! 2^j} \frac{(n_2-1+a)! \zeta_2^{n_2-1-a}}{(n_2-1-a)! a! 2^a} \frac{(n_2'-1+b)! \zeta_2'^{n_2'-1-b}}{(n_2'-1-b)! b! 2^b} \right) \times$$

$$\left[ \begin{aligned} & e^{-\gamma_1-\gamma_1'-\gamma_2-\gamma_2'} \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta}{\zeta+\zeta'} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'}{\zeta+\zeta'} \right) \right\} \\ & + e^{-\gamma_1-\gamma_1'-\gamma_2+\gamma_2'} \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta}{\zeta+\zeta'_x} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_x}{\zeta+\zeta'_x} \right) \right\} \\ & + e^{-\gamma_1-\gamma_1'+\gamma_2-\gamma_2'} \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta}{\zeta+\zeta'_y} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_y}{\zeta+\zeta'_y} \right) \right\} \\ & + e^{-\gamma_1-\gamma_1'+\gamma_2+\gamma_2'} \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta}{\zeta+\zeta'_z} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_z}{\zeta+\zeta'_z} \right) \right\} \\ & + e^{-\gamma_1+\gamma_1'-\gamma_2+\gamma_2'} \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_x}{\zeta_x+\zeta'} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'}{\zeta_x+\zeta'} \right) \right\} \\ & + e^{-\gamma_1+\gamma_1'-\gamma_2+\gamma_2'} \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_x}{\zeta_x+\zeta'_x} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_x}{\zeta_x+\zeta'_x} \right) \right\} \\ & + e^{-\gamma_1+\gamma_1'+\gamma_2-\gamma_2'} \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_x}{\zeta_x+\zeta'_y} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_y}{\zeta_x+\zeta'_y} \right) \right\} \\ & + e^{-\gamma_1+\gamma_1'+\gamma_2+\gamma_2'} \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_x}{\zeta_x+\zeta'_z} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_z}{\zeta_x+\zeta'_z} \right) \right\} \\ & + e^{\gamma_1-\gamma_1'-\gamma_2-\gamma_2'} \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_y}{\zeta_y+\zeta'} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'}{\zeta_y+\zeta'} \right) \right\} \\ & + e^{\gamma_1-\gamma_1'-\gamma_2+\gamma_2'} \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_y}{\zeta_y+\zeta'_x} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_x}{\zeta_y+\zeta'_x} \right) \right\} \\ & + e^{\gamma_1-\gamma_1'+\gamma_2-\gamma_2'} \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_y}{\zeta_y+\zeta'_y} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_y}{\zeta_y+\zeta'_y} \right) \right\} \\ & + e^{\gamma_1-\gamma_1'+\gamma_2+\gamma_2'} \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_y}{\zeta_y+\zeta'_z} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_z}{\zeta_y+\zeta'_z} \right) \right\} \\ & + e^{\gamma_1+\gamma_1'-\gamma_2-\gamma_2'} \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_z}{\zeta_z+\zeta'} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'}{\zeta_z+\zeta'} \right) \right\} \\ & + e^{\gamma_1+\gamma_1'-\gamma_2+\gamma_2'} \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_z}{\zeta_z+\zeta'_x} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_x}{\zeta_z+\zeta'_x} \right) \right\} \\ & + e^{\gamma_1+\gamma_1'+\gamma_2-\gamma_2'} \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_z}{\zeta_z+\zeta'_y} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_y}{\zeta_z+\zeta'_y} \right) \right\} \\ & + e^{\gamma_1+\gamma_1'+\gamma_2+\gamma_2'} \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_z}{\zeta_z+\zeta'_z} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_z}{\zeta_z+\zeta'_z} \right) \right\} \end{aligned} \right]$$

$$\frac{1}{\mu} \frac{\Gamma(\alpha+\beta+1)}{(\zeta+\zeta')^{(\alpha+\beta+1)/\mu}} \quad (3.4.1.28)$$

### Elde Edilen Üçüncü Baz Fonksiyonu ve İntegral Çözümleri

GBTO (3.4.1.3) ile  $MHC_3$  (3.4.1.6)'nın birlikte kullanılmasıyla elde edilen baz fonksiyonunu  $GBTOMHC_3$  olarak adlandırılırsa, baz fonksiyonu aşağıdaki ifade olacak şekilde elde edilir:

$$GBTOMHC_3 = {}^3B_{n,l}^m(\zeta, \vec{r}^\mu) = N_{nl\mu\zeta} r^{\mu l} e^{-\zeta r^\mu} \sum_{i=0}^{n-1} \frac{(n-1+i)! (\zeta r^\mu)^{n-i-1}}{(n-1-i)! i! 2^i} \left( \frac{pe^{-\beta r^\mu} + qe^{\beta r^\mu}}{2} \right) S_l^m(\theta, \phi) \quad (3.4.1.29)$$

Normalizasyon katsayısının analitik ifadesi için (3.4.1.9) integralinde, (3.4.1.29) baz fonksiyonu kullanılıp  $A = \frac{(n-1+i)! \zeta^{n-1-i}}{(n-1-i)! i! 2^i} \frac{(n-1+j)! \zeta^{n-1-j}}{(n-1-j)! j! 2^j}$  yazılırsa aşağıdaki ifade elde edilir:

$$N_{nl\mu\zeta} = \sqrt{\frac{4\mu}{\sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{n-1} \left\{ A \Gamma \left( \frac{3-(i+j-2(n+l-1)\mu)}{\mu} \right) 2^{2+i+j-2l-2n-\frac{3}{\mu}} \left[ \begin{array}{l} p^2 (\zeta + \beta)^{i+j+2-2n-2l-\frac{3}{\mu}} \\ + q^2 (\zeta - \beta)^{i+j+2-2n-2l-\frac{3}{\mu}} \\ + 2pq\zeta^{i+j+2-2n-2l-\frac{3}{\mu}} \end{array} \right] \right\}}} \quad (3.4.1.30)$$

$GBTOMHC_3$  baz fonksiyonuna ait  $S_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \zeta', \mu, \vec{r})$  örtme integralinin analitik ifadesi için, (3.4.1.12) integralinde, (3.4.1.29) baz fonksiyonu olarak kullanılırsa, aşağıdaki ifade elde edilir:

$$S_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \zeta', \mu, \vec{r}) = N_T \delta_{ll'} \delta_{mm'} \times \left[ \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{n'-1} \left[ \frac{(n-1+i)! (\zeta r^\mu)^{n-i-1}}{(n-1-i)! i! 2^i} \frac{(n'-1+j)! (\zeta' r^\mu)^{n'-j-1}}{(n'-1-j)! j! 2^j} \times \Gamma \left( -2+n+l-i-j+n'+l'+\frac{3}{\mu} \right) \frac{1}{4\mu} \times \left\{ \begin{array}{l} pp' (\zeta + \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{3+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} + \\ pq' (\zeta + \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{3+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} + \\ p'q (\zeta - \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{3+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} + \\ qq' (\zeta - \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{3+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \end{array} \right\} \right] \right] \quad (3.4.1.31)$$

$GBTOMHC_3$  baz fonksiyonuna ait  $V_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \zeta', \mu, \vec{r})$  çekirdek-elektron etkileşmesinin analitik ifadesi için, (3.4.1.14) integralinde, (3.4.1.29) ifadesi baz fonksiyonu olarak kullanılırsa, aşağıdaki ifade elde edilir:

$$V_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \zeta', \mu, \vec{r}) = N_T \delta_{ll'} \delta_{mm'} (-Z) \times \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{n'-1} \left[ \frac{(n-1+i)! (\zeta r^\mu)^{n-i-1}}{(n-1-i)! i! 2^i} \frac{(n'-1+j)! (\zeta' r^\mu)^{n'-j-1}}{(n'-1-j)! j! 2^j} \right. \\ \left. \times \Gamma \left( -2+n+l-i-j+n'+l'+\frac{2}{\mu} \right) \frac{1}{4\mu} \times \left\{ \begin{aligned} & pp' (\zeta + \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{2+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} + \\ & pq' (\zeta + \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{2+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} + \\ & p'q (\zeta - \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{2+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} + \\ & qq' (\zeta - \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{2+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \end{aligned} \right\} \right] \quad (3.4.1.32)$$

$GBTOMHC_3$  baz fonksiyonuna ait  $T_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \zeta', \mu, \vec{r})$  kinetik enerji integralinin analitik ifadesi için, (3.4.1.18) integralinde, (3.4.1.29) baz fonksiyonu olarak kullanılırsa, aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\begin{aligned}
T_{nlm,n'l'm'}(\zeta, \zeta', \mu, \bar{r}) &= N_T \delta_{ll'} \delta_{mm'} \left( -\frac{1}{8} \right) \times \\
& \left[ \left( \frac{(n-1+i)! \zeta^{n-1-i}}{(n-1-i)! i! 2^i} \frac{(n'-1+j)! \zeta^{n'-1-j}}{(n'-1-j)! j! 2^j} \right) \times \right. \\
& \left. \left\{ \frac{1}{\mu} pp' (\zeta + \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{1+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \Gamma \left( -2+n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu} \right) \times \right. \right. \\
& \left. \left\{ \mu^2 (n+l-i-1)^2 + \mu(n+l-i-1) - l(l+1) \right\} + \right. \\
& \left. pp' (\zeta + \beta) (\zeta + \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{1+(-1+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \Gamma \left( -1+n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu} \right) \times \right. \\
& \left. \left\{ \mu(-2n-2l+2i+1) - 1 \right\} + pp' (\zeta + \beta)^2 \mu (\zeta + \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{1+(n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \times \right. \\
& \left. \Gamma \left( n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu} \right) + p'q \frac{1}{\mu} (\zeta - \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{1+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \times \right. \\
& \left. \Gamma \left( -2+n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu} \right) \left\{ -l(l+1) + \mu^2 (n+l-i-1)^2 + \mu(n+l-i-1) \right\} - \right. \\
& \left. p'q (\beta - \zeta) \Gamma \left( -1+n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu} \right) (\zeta - \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{1+(-1+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \times \right. \\
& \left. \left\{ \mu(-2n-2l+2i+1) - 1 \right\} + p'q \Gamma \left( n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu} \right) (\beta - \zeta)^2 \times \right. \\
& \left. \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=0}^{n'-1} \left\{ (\zeta - \beta + \zeta' + \beta')^{-\frac{1+(n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \mu + pq' \Gamma \left( -2+n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu} \right) \frac{1}{\mu} \times \right. \right. \\
& \left. \left. (\zeta + \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{1+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \left\{ \mu^2 (n+l-i-1)^2 + \mu(n+l-i-1) - l(l+1) \right\} + \right. \right. \\
& \left. \left. pq' \Gamma \left( -1+n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu} \right) (\zeta + \beta) (\zeta + \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{1+(-1+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \times \right. \right. \\
& \left. \left. \left\{ \mu(-2n-2l+2i+1) - 1 \right\} + pq' \Gamma \left( n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu} \right) (\zeta + \beta)^2 \times \right. \right. \\
& \left. \left. (\zeta + \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{1+(n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \mu + qq' \Gamma \left( -2+n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu} \right) \frac{1}{\mu} \times \right. \right. \\
& \left. \left. (\zeta - \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{1+(-2+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \left\{ \mu^2 (n+l-i-1)^2 + \mu(n+l-i-1) - l(l+1) \right\} - \right. \right. \\
& \left. \left. qq' \Gamma \left( -1+n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu} \right) (\beta - \zeta) (\zeta - \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{1+(-1+n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \times \right. \right. \\
& \left. \left. \left\{ \mu(-2n-2l+2i+1) - 1 \right\} + qq' \Gamma \left( n+l-i-j+n'+l'+\frac{1}{\mu} \right) (\beta - \zeta)^2 \times \right. \right. \\
& \left. \left. (\zeta - \beta + \zeta' - \beta')^{-\frac{1+(n+l-i-j+n'+l')\mu}{\mu}} \mu \right\} \right. \\
& \left. \right] \quad (3.4.1.33)
\end{aligned}$$

$GBTOMHC_3$  baz fonksiyonunun iki elektron integralinin analitik ifadesi (3.4.1.20)

integral çözümü ve (3.4.1.21)'deki kısaltmalar kullanılarak elde edilir:

$$R_{n_1 l_1 n'_1 l'_1; n_2 l_2 n'_2 l'_2}^k(\mu) = \frac{N_{n_1 l_1 \mu \zeta_1} N_{n'_1 l'_1 \mu \zeta'_1} N_{n_2 l_2 \mu \zeta_2} N_{n'_2 l'_2 \mu \zeta'_2}}{16} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \times$$

$$\sum_{i=0}^{n_1-1} \sum_{j=0}^{n'_1-1} \sum_{a=0}^{n_2-1} \sum_{b=0}^{n'_2-1} \left( \frac{(n_1-1+i)! \zeta_1^{n_1-1-i} (n'_1-1+j)! \zeta'_1{}^{n'_1-1-j} (n_2-1+a)! \zeta_2^{n_2-1-a} (n'_2-1+b)! \zeta'_2{}^{n'_2-1-b}}{(n_1-1-i)! i! 2^i (n'_1-1-j)! j! 2^j (n_2-1-a)! a! 2^a (n'_2-1-b)! b! 2^b} \right) \times$$

$$\left[ \begin{aligned} & p_1 p'_1 p_2 p'_2 \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta}{\zeta + \zeta'} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'}{\zeta + \zeta'} \right) \right\} \\ & + p_1 p'_1 p_2 q'_2 \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta}{\zeta + \zeta'_x} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_x}{\zeta + \zeta'_x} \right) \right\} \\ & + p_1 p'_1 q_2 p'_2 \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta}{\zeta + \zeta'_y} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_y}{\zeta + \zeta'_y} \right) \right\} \\ & + p_1 p'_1 q_2 q'_2 \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta}{\zeta + \zeta'_z} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_z}{\zeta + \zeta'_z} \right) \right\} \\ & + p_1 q'_1 p_2 p'_2 \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_x}{\zeta_x + \zeta'} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'}{\zeta_x + \zeta'} \right) \right\} \\ & + p_1 q'_1 p_2 q'_2 \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_x}{\zeta_x + \zeta'_x} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_x}{\zeta_x + \zeta'_x} \right) \right\} \\ & + p_1 q'_1 q_2 p'_2 \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_x}{\zeta_x + \zeta'_y} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_y}{\zeta_x + \zeta'_y} \right) \right\} \\ & + p_1 q'_1 q_2 q'_2 \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_x}{\zeta_x + \zeta'_z} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_z}{\zeta_x + \zeta'_z} \right) \right\} \\ & + q_1 p'_1 p_2 p'_2 \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_y}{\zeta_y + \zeta'} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'}{\zeta_y + \zeta'} \right) \right\} \\ & + q_1 p'_1 p_2 q'_2 \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_y}{\zeta_y + \zeta'_x} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_x}{\zeta_y + \zeta'_x} \right) \right\} \\ & + q_1 p'_1 q_2 p'_2 \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_y}{\zeta_y + \zeta'_y} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_y}{\zeta_y + \zeta'_y} \right) \right\} \\ & + q_1 p'_1 q_2 q'_2 \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_y}{\zeta_y + \zeta'_z} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_z}{\zeta_y + \zeta'_z} \right) \right\} \\ & + q_1 q'_1 p_2 p'_2 \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_z}{\zeta_z + \zeta'} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'}{\zeta_z + \zeta'} \right) \right\} \\ & + q_1 q'_1 p_2 q'_2 \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_z}{\zeta_z + \zeta'_x} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_x}{\zeta_z + \zeta'_x} \right) \right\} \\ & + q_1 q'_1 q_2 p'_2 \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_z}{\zeta_z + \zeta'_y} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_y}{\zeta_z + \zeta'_y} \right) \right\} \\ & + q_1 q'_1 q_2 q'_2 \left\{ A_2 F_1 \left( B; \frac{\zeta_z}{\zeta_z + \zeta'_z} \right) + C_2 F_1 \left( D; \frac{\zeta'_z}{\zeta_z + \zeta'_z} \right) \right\} \end{aligned} \right]$$

$$\frac{1}{\mu (\zeta + \zeta')^{(\alpha+\beta+1)/\mu}} \Gamma\left(\frac{\alpha+\beta+1}{\mu}\right) \quad (3.4.1.34)$$

### 3.4.2. Baş Kuantum Sayısı Tam Sayı Olmayan Bessel Tipli Orbitaler

Koga ve Kanayama (1997a) çalışmalarında, genelleştirilmiş üstel tipli fonksiyonlar (GÜTF) ile beraber tam sayı olmayan baş kuantum sayısı kullanmıştır. Perdelenme sabitleri ve baş kuantum sayıları optimize edilerek atomlara ve iyonlarına ait enerji değerleri hesaplanmıştır.

Bu tez çalışmasında, literatürde yer almayan, baş kuantum sayısı tam sayı olmayan (noninteger) BTO'ların (NBTO) atomik sistemlerin elektronik yapı hesaplamalarına uygulanabilirliği incelenmiştir.

#### Anolitik İfadelerin Elde Edilmesi

İlk olarak Molu ve diğerlerinin (2017), çoklu devre kablosuz iletişim sistemlerinin performansını değerlendirmek için kullandıkları ikinci tür değiştirilmiş Bessel fonksiyonu, atom orbitali olarak kullanılıp incelenmiştir. NBTO aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$B_{\nu,l}^m(\zeta; r, \theta, \phi) = N_{\nu,l}(\zeta r)^l \hat{k}_{\nu}(\zeta r) S_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.4.2.1)$$

(3.4.2.1)'deki indirgenmiş Bessel fonksiyonu (RBF),

$$\hat{k}_{\nu}(\zeta r) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} (\zeta r)^{\nu} K_{\nu}(\zeta r) \quad (3.4.2.1a)$$

ikinci tür değiştirilmiş Bessel fonksiyonu,

$$K_{\nu}(\zeta r) = e^{-\zeta r} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{i=0}^n \lambda(\nu, n, i) (\zeta r)^{i-\nu} \quad (3.4.2.1b)$$

ikinci tür değiştirilmiş Bessel fonksiyonunun katsayıları olan lamda  $\lambda(\nu, n, i)$ ,

$$\lambda(\nu, n, i) = \frac{(-1)^i \sqrt{\pi} \Gamma(2\nu) \Gamma\left(\frac{1}{2} + n - \nu\right) L(n, i)}{2^{\nu-i} \Gamma\left(\frac{1}{2} - \nu\right) \Gamma\left(\frac{1}{2} + n + \nu\right) n!} \quad (3.4.2.1c)$$

Lah sayıları olan  $L(n, i)$  ( $n, i > 0$ ,  $L(0, 0) = 1$  ve  $L(n, 1) = n!$ ) koşulları dikkate alınarak),

$$L(n, i) = \binom{n-1}{i-1} \frac{n!}{i!} \quad (3.4.2.1d)$$

şeklinde tanımlıdır. Baş kuantum sayısı, tam sayı olmadığı için  $\nu$  ile gösterilmiştir. Her bir ifade yerine yazıldığında NBTO için elde edilen baz fonksiyonu aşağıdaki şekildedir:

$${}^1B_{\nu, l}^m(\zeta \vec{r}) = N_{\nu l \zeta} (\zeta r)^{l+\nu} \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-\zeta r} \sum_{n=0}^k \sum_{i=0}^n \frac{(-1)^i \sqrt{\pi} \Gamma(2\nu) \Gamma\left(\frac{1}{2} + n - \nu\right) L(n, i)}{2^{\nu-i} \Gamma\left(\frac{1}{2} - \nu\right) \Gamma\left(\frac{1}{2} + n + \nu\right) n!} (\zeta r)^{i-\nu} S_i^m(\theta, \phi) \quad (3.4.2.2)$$

Elde ettiğimiz analitik ifadelerde, toplamda üst sınır değeri olan sonsuz yerine,  $k$  sayısı kullanılmıştır. Bu şekilde birer arttırılan  $k$  değerleri ile sonsuz seri kesilerek en düşük enerji değerleri elde edilmeye çalışılmıştır.

Elde edilen tüm analitik ifadelerde gösterimi kolaylaştırmak için aşağıdaki kısaltmalar kullanılmıştır:

$$\begin{aligned} A &= \frac{\Gamma(2\nu)}{\Gamma\left(\frac{1}{2} - \nu\right)}, & A' &= \frac{\Gamma(2\nu')}{\Gamma\left(\frac{1}{2} - \nu'\right)} \\ B &= \frac{(-1)^i \Gamma\left(\frac{1}{2} + n - \nu\right) L(n, i) \zeta^i}{2^{\nu-i} \Gamma\left(\frac{1}{2} + n + \nu\right) n!} \times \frac{(-1)^j \Gamma\left(\frac{1}{2} + s - \nu\right) L(s, j) \zeta^j}{2^{\nu-j} \Gamma\left(\frac{1}{2} + s + \nu\right) s!}, \\ B' &= \frac{(-1)^i \Gamma\left(\frac{1}{2} + n - \nu'\right) L(n, i) (\zeta')^i}{2^{\nu'-i} \Gamma\left(\frac{1}{2} + n + \nu'\right) n!} \times \frac{(-1)^j \Gamma\left(\frac{1}{2} + s - \nu'\right) L(s, j) (\zeta')^j}{2^{\nu'-j} \Gamma\left(\frac{1}{2} + s + \nu'\right) s!} \\ C &= \frac{(-1)^i \Gamma\left(\frac{1}{2} + n - \nu\right) L(n, i) \zeta^i}{2^{\nu-i} \Gamma\left(\frac{1}{2} + n + \nu\right) n!} \times \frac{(-1)^j \Gamma\left(\frac{1}{2} + s - \nu\right) L(s, j) (\zeta')^j}{2^{\nu-j} \Gamma\left(\frac{1}{2} + s + \nu\right) s!} \end{aligned} \quad (3.4.2.3)$$

Normalizasyon katsayısının analitik ifadesi, (3.4.1.9) integralinde (3.4.2.2) baz fonksiyonu kullanıldığında, aşağıda verilen matematiksel ifade olarak elde edilir:

$$N_{\nu l \zeta} = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2} - \nu\right)}{T(2\nu)} \sqrt{\frac{1}{2\zeta^{2l} \sum_{n=0}^k \sum_{i=0}^n \sum_{s=0}^k \sum_{j=0}^s \left(B(2\zeta)^{-3-i-j-2l} \Gamma(3+i+j+2l)\right)}} \quad (3.4.2.4)$$

Gösterimi kolaylaştırmak için de  $N_{\nu l \zeta} = N$  ve  $N'_{\nu' l' \zeta'} = N'$  olarak kullanılmıştır.

Örtme integrali  $S_{\nu l m, \nu' l' m'}(\zeta, \zeta', \vec{r})$ 'nin analitik ifadesi, (3.4.1.12) integralinde (3.4.2.2) baz fonksiyonu kullanıldığında, aşağıdaki ifade olarak elde edilir:

$$S_{\nu l m, \nu' l' m'}(\zeta, \zeta', \vec{r}) = \delta_{mm'} \delta_{ll'} NN' AA' \times 2\zeta^l (\zeta')^{l'} \sum_{n=0}^k \sum_{i=0}^n \sum_{s=0}^k \sum_{j=0}^s \left( C(\zeta + \zeta')^{-3-l-l'-i-j} \Gamma(3+i+j+l+l') \right) \quad (3.4.2.5)$$

Çekirdek-elektron etkileşmesi  $V_{\nu l m, \nu' l' m'}(\zeta, \zeta', \vec{r})$ 'nin analitik ifadesi, (3.4.1.14) integralinde (3.4.2.2) baz fonksiyonu kullanıldığında, aşağıdaki ifade elde edilir:

$$V_{\nu l m, \nu' l' m'}(\zeta, \zeta', \vec{r}) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} NN' (-Z) AA' \times 2\zeta^l (\zeta')^{l'} \sum_{n=0}^k \sum_{i=0}^n \sum_{s=0}^k \sum_{j=0}^s \left( C(\zeta + \zeta')^{-2-l-l'-i-j} \Gamma(2+i+j+l+l') \right) \quad (3.4.2.6)$$

Kinetik enerji integrali  $T_{\nu l m, \nu' l' m'}(\zeta, \zeta', \vec{r})$ 'nin analitik ifadesi, (3.4.1.18) integralinde (3.4.2.2) baz fonksiyonu kullanıldığında, aşağıdaki ifade olarak elde edilir:

$$T_{\nu l m, \nu' l' m'}(\zeta, \zeta', \vec{r}) = -\delta_{ll'} \delta_{mm'} NN' AA' (\zeta')^{l'} \zeta^l \times \sum_{n=0}^k \sum_{i=0}^n \sum_{s=0}^k \sum_{j=0}^s \left( \begin{array}{l} C(\zeta + \zeta')^{-1-l-l'-i-j} \Gamma(1+i+j+l+l') \\ -2(i+l+1)\zeta (\zeta + \zeta')^{-2-l-l'-i-j} \Gamma(2+i+j+l+l') \\ +\zeta^2 (\zeta + \zeta')^{-3-l-l'-i-j} \Gamma(3+i+j+l+l') \end{array} \right) \quad (3.4.2.7)$$

İki elektron integralinin analitik ifadesi gösterimini kolaylaştırmak için aşağıda verilen kısaltmalar kullanılmıştır:

$$\alpha = i + j + l_1 + l'_1 + 2, \quad \zeta = \zeta_1 + \zeta'_1, \quad \beta = x + y + l_2 + l'_2 + 2, \quad \zeta' = \zeta_2 + \zeta'_2 \quad (3.4.2.8)$$

İki elektron integrali  $R_{\nu_1 l_1 \nu_1' l_1'; \nu_2 l_2 \nu_2' l_2'}^k$  'nin analitik ifadesi, (3.4.1.18) integralinde (3.4.2.2) baz fonksiyonu kullanılarak ve (3.4.1.20) yardımcı integralinden faydalanılarak (3.4.2.8)'deki kısaltmalarla aşağıdaki ifade olarak elde edilir:

$$\begin{aligned}
R_{\nu_1 l_1 \nu_1' l_1'; \nu_2 l_2 \nu_2' l_2'}^k &= \delta_{ll'} \delta_{mm'} N_{\nu_1} N_{\nu_1'} N_{\nu_2} N_{\nu_2'} 4(\zeta_1)^{l_1} (\zeta_1')^{l_1'} (\zeta_2)^{l_2} (\zeta_2')^{l_2'} \times \\
&\frac{\Gamma(2\nu_1)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}-\nu_1\right)} \frac{\Gamma(2\nu_1')}{\Gamma\left(\frac{1}{2}-\nu_1'\right)} \frac{\Gamma(2\nu_2)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}-\nu_2\right)} \frac{\Gamma(2\nu_2')}{\Gamma\left(\frac{1}{2}-\nu_2'\right)} \\
&\times \sum_{n=0}^k \sum_{i=0}^n \sum_{s=0}^k \sum_{j=0}^s \sum_{a=0}^k \sum_{x=0}^a \sum_{b=0}^k \sum_{y=0}^b \left[ \frac{(\zeta_1)^i (\zeta_1')^j (\zeta_2)^x (\zeta_2')^y}{(\zeta + \zeta')^{\alpha+\beta+1}} \frac{\Gamma(\alpha + \beta + 1)}{(\zeta + \zeta')^{\alpha+\beta+1}} \right. \\
&\left. \left[ \frac{1}{\alpha + k + 1} {}_2F_1\left(1, \alpha + \beta + 1, \alpha + k + 2, \frac{\zeta}{\zeta + \zeta'}\right) \right. \right. \\
&\left. \left. + \frac{1}{\beta + k + 1} {}_2F_1\left(1, \alpha + \beta + 1, \beta + k + 2, \frac{\zeta}{\zeta + \zeta'}\right) \right] \right] \quad (3.4.2.9)
\end{aligned}$$

NBTO'ya ait analitik ifadelerin elde edilmesi için (3.4.2.2) ile gösterilen baz fonksiyonu dışında, aşağıda verilen Kummer bitişik (confluent) hipergeometrik  ${}_1F_1$  fonksiyonu içeren, ikinci tür değiştirilmiş Bessel fonksiyonu,

$$K_\nu(z) = 2^{\nu-1} \Gamma(\nu) z^{-\nu} e^{-z} {}_1F_1\left(\frac{1}{2}-\nu; 1-2\nu; 2z\right) + 2^{-\nu-1} \Gamma(-\nu) z^\nu e^{-z} {}_1F_1\left(\frac{1}{2}+\nu; 1+2\nu; 2z\right) \quad (3.4.2.10)$$

ve ayrıca birinci tür  $J_\nu(iz)$  ve ikinci tür  $Y_\nu(iz)$  Bessel fonksiyonu içeren, ikinci tür değiştirilmiş Bessel fonksiyonu olan

$$K_\nu(z) = \frac{\pi}{2} \left( \frac{(iz)^\nu \cos(\pi\nu)}{z^\nu} - \frac{z^\nu}{(iz)^\nu} \right) \csc(\pi\nu) J_\nu(iz) - \frac{\pi(iz)^\nu}{2z^\nu} Y_\nu(iz) \quad (3.4.2.11)$$

ifadeleri de incelenmiştir. Eşitliklerden de görüldüğü gibi her iki ifadenin de iki toplam içermesi, ayrıca (3.4.2.11) ifadesinde de iki farklı Bessel fonksiyonu bulunması, hesaplama zamanı açısından uzun vakit alacaktır. Bu sebeple bu matematiksel ifadelerin atom orbitali olarak kullanılması uygun olmayacaktır.

### Sayısal Hesaplama

${}^1B_{\nu,l}^m(\zeta\vec{r})$  için (3.4.2.2)'deki matematiksel ifade ile yapılan hesaplamaların uzun zaman alması, özellikle iki elektron integralinde 8 tane toplam olması hesaplamayı zorlaştırmakta, net sonuçların elde edilememesine sebep olmaktadır. Bu sebeple baş kuantum sayısı tam sayı olmayan ikinci tür değiştirilmiş Bessel fonksiyonu için literatürde yer alan ve hipergeometrik fonksiyon içeren matematiksel ifade ile elde edilen baz fonksiyonu için sayısal hesaplama yapılmıştır.

Tricomi birleşik (confluent) hipergeometrik fonksiyon içeren ikinci tür değiştirilmiş Bessel fonksiyonu için,  $U\left(\nu + \frac{1}{2}, 2\nu + 1, 2\zeta r\right)$  hipergeometrikU fonksiyonu olmak üzere,

$$K_\nu(\zeta r) = \sqrt{\pi} (2\zeta r)^\nu e^{-\zeta r} U\left(\nu + \frac{1}{2}, 2\nu + 1, 2\zeta r\right) \quad (3.4.2.12)$$

şeklinde ifade edilir. Bu ifadede (3.4.2.1) ve (3.4.2.1a) ilişkileri kullanılarak elde edilen NBTO aşağıdaki şekildedir:

$$B_{\nu,l}^m(\zeta\vec{r}) = 2^{l/2+\nu} (\zeta r)^\nu e^{-\zeta r} U\left(\nu + \frac{1}{2}, 2\nu + 1, 2\zeta r\right) S_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.4.2.13)$$

Sayısal hesaplama için, baz fonksiyonuna ait örtme integralinin ifadesi,

$$\int_0^\infty B_{\nu',l'}^{*m'}(\zeta'\vec{r}) B_{\nu,l}^m(\zeta\vec{r}) d\nu = \delta_{ll'} \delta_{mm'} 2^{1+\nu+\nu'} (\zeta')^{2\nu'+l'} \zeta^{2\nu+l} \times \int_0^\infty r^{2\nu+2\nu'+l+l'+2} e^{-r(\zeta+\zeta')} U\left(\nu'+\frac{1}{2}, 2\nu'+1, 2\zeta' r\right) U\left(\nu+\frac{1}{2}, 2\nu+1, 2\zeta r\right) dr \quad (3.4.2.14)$$

sayısal hesaplama için baz fonksiyonuna ait çekirdek-elektron etkileşmesi integralinin ifadesi,

$$\int_0^\infty B_{\nu',l'}^{*m'}(\zeta'\vec{r}) \left(-\frac{Z}{r}\right) B_{\nu,l}^m(\zeta\vec{r}) d\nu = \delta_{ll'} \delta_{mm'} 2^{1+\nu+\nu'} (\zeta')^{2\nu'+l'} \zeta^{2\nu+l} (-Z) \times \int_0^\infty r^{2\nu+2\nu'+l+l'+1} e^{-r(\zeta+\zeta')} U\left(\nu'+\frac{1}{2}, 2\nu'+1, 2\zeta' r\right) U\left(\nu+\frac{1}{2}, 2\nu+1, 2\zeta r\right) dr \quad (3.4.2.15)$$

sayısal hesaplama için baz fonksiyonuna ait kinetik enerji integralinin ifadesi,

$$\begin{aligned}
& \int_0^{\infty} B_{\nu',l'}^{*m'}(\zeta' \bar{r}) \left(-\frac{1}{2}\right) \nabla^2 B_{\nu,l}^m(\zeta \bar{r}) d\nu = \delta_{ll'} \delta_{mm'} 2^{-1/2+\nu'} (\zeta')^{2\nu'+l'} (-1) \\
& \times \int_0^{\infty} r^{2\nu'+l'} e^{-\zeta' r} U\left(\nu'+\frac{1}{2}, 2\nu'+1, 2\zeta' r\right) \\
& \times \left[ 2^{-3/2} \zeta^{\nu+l} r^{\nu+l-2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \times \right. \\
& \left. \begin{aligned}
& \left\{ \zeta^2 r^2 BK[\nu-2, \zeta r] - 4\zeta r(l+\nu) BK[\nu-1, \zeta r] \right. \\
& \left. + (-4l+4l^2+2\zeta^2 r^2-4\nu+8\nu l+4\nu^2) BK[\nu, \zeta r] \right. \\
& \left. - (4rl\zeta+4\nu r\zeta) BK[\nu+1, \zeta r] + \zeta^2 r^2 BK[\nu+2, \zeta r] \right\} \\
& + (2^{1/2} \zeta^{\nu+l} r^{\nu+l-2}) \times \\
& \left. \left\{ \frac{-\zeta r BK[\nu-1, \zeta r] + 2(l+\nu) BK[\nu, \zeta r] - \zeta r BK[\nu+1, \zeta r]}{\sqrt{\pi}} \right\} \right] r^2 dr \\
& - l(l-1) 2^{1/2+\nu} \zeta^{2\nu+l} r^{2\nu+l-2} e^{-\zeta r} U\left(\nu+\frac{1}{2}, 2\nu+1, 2\zeta r\right)
\end{aligned} \right] \quad (3.4.2.16)
\end{aligned}$$

şeklindedir. Kinetik enerji integral ifadesindeki  $BK$ , ikinci tür değiştirilmiş Bessel fonksiyonudur.

Baz fonksiyonuna ait iki elektron integralinin sayısal hesaplama için matematiksel ifadesi,  $P(\zeta_1, \zeta'_1, \zeta_2, \zeta'_2)$  integral dışına çıkan sabitler olmak üzere,

$$P(\zeta_1, \zeta'_1, \zeta_2, \zeta'_2) = 2^{\nu_1+\nu'_1+\nu_2+\nu'_2} (\zeta_1)^{l_1+2\nu_1} (\zeta'_1)^{l'_1+2\nu'_1} (\zeta_2)^{l_2+2\nu_2} (\zeta'_2)^{l'_2+2\nu'_2} \quad (3.4.2.17)$$

aşağıda verilen adımlarla elde edilir:

$$\begin{aligned}
R_{\nu_1 l_1 \nu'_1 l'_1; \nu_2 l_2 \nu'_2 l'_2}^k &= P(\zeta_1, \zeta'_1, \zeta_2, \zeta'_2) \delta_{ll'} \delta_{mm'} \times \\
& \left[ \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} r_1^{l_1+2\nu_1+l'_1+2\nu'_1+2} e^{-r_1(\zeta_1+\zeta'_1)} U\left(\nu_1+\frac{1}{2}, 2\nu_1+1, 2\zeta_1 r_1\right) U\left(\nu'_1+\frac{1}{2}, 2\nu'_1+1, 2\zeta'_1 r_1\right) \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} \times \right. \\
& \left. r_2^{l_2+2\nu_2+l'_2+2\nu'_2+2} e^{-r_2(\zeta_2+\zeta'_2)} U\left(\nu_2+\frac{1}{2}, 2\nu_2+1, 2\zeta_2 r_2\right) U\left(\nu'_2+\frac{1}{2}, 2\nu'_2+1, 2\zeta'_2 r_2\right) dr_1 dr_2 \right] \quad (3.4.2.18)
\end{aligned}$$

ara işlemlerde  $x = \frac{r_1}{r_2}$  dönüşümü yapılarak ve gösterimi kolaylaştırmak için aşağıda verilen

kısaltmalar kullanılarak,

$$\begin{aligned} U_1 &= U\left(v_1 + \frac{1}{2}, 2v_1 + 1, 2\zeta_1 x r_2\right) U\left(v'_1 + \frac{1}{2}, 2v'_1 + 1, 2\zeta'_1 x r_2\right) \\ U_2 &= U\left(v_2 + \frac{1}{2}, 2v_2 + 1, 2\zeta_2 r_2\right) U\left(v'_2 + \frac{1}{2}, 2v'_2 + 1, 2\zeta'_2 r_2\right) \end{aligned} \quad (3.4.2.19)$$

aşağıdaki sayısal çözüme ulaşılır:

$$\begin{aligned} R_{v_1 l_1 v'_1 l'_1; v_2 l_2 v'_2 l'_2}^k &= \\ \delta_{ll'} \delta_{mm'} P(\zeta_1, \zeta'_1, \zeta_2, \zeta'_2) &\left\{ \begin{aligned} &\int_0^\infty r_2^{l_1+2v_1+l'_1+2v'_1+l_2+2v_2+l'_2+2v'_2+4} e^{-r_2(\zeta_2+\zeta'_2)} U_2 \times \\ &\int_0^1 \left[ \int_0^1 x^{l_1+2v_1+l'_1+2v'_1+k+2} e^{-(x r_2)(\zeta_1+\zeta'_1)} U_1 dx \right] dr_2 \\ &+ \int_0^\infty r_2^{l_1+2v_1+l'_1+2v'_1+l_2+2v_2+l'_2+2v'_2+4} e^{-r_2(\zeta_2+\zeta'_2)} U_2 \times \\ &\int_1^\infty \left[ \int_1^\infty x^{l_1+2v_1+l'_1+2v'_1-k+1} e^{-(x r_2)(\zeta_1+\zeta'_1)} U_1 dx \right] dr_2 \end{aligned} \right\} \quad (3.4.2.20) \end{aligned}$$

### 3.5. Programlama ve Parametrelerin Elde Edilmesi

Yeni denklemler HFR için doğrusal olmayan cebirsel denklemlerdir ve bu denklemler öz uyumlu alan yöntemi (SCF) ile çözülür. Çok elektronlu atomlara ait terim enerjilerini LCAO yöntemi ile baz fonksiyonları kullanarak hesaplamak, yani (3.3.4) denklemini çözmek için en iyileme (iterasyon) yöntemine dayanan program yapılır. Bu programla atomun elektronik yapısını incelemek ve temel durumdaki enerji değerini hesaplamak için öncelikle analitik ifadeler ile genel bir akış şeması oluşturulur. Hesaplanan tüm atomik integraller bilgisayarın hafızasında kaydedilir. Daha sonra en iyileme yöntemi ile matris elemanları oluşturulur.

HFR denklemlerinin çözümü için programa aşağıdaki verilerin tanıtılması gerekir:

- Dolu atom orbitallerinin sayısı
- Kullanılan baz fonksiyonlarının sayısı (bu çalışmada kullanılmış olan  $GBTOMHC_1, GBTOMHC_2, GBTOMHC_3, NBTO$  baz fonksiyonları için)

- Atom çekirdeğinin yükü ( $Z$ )
- Atomun ya da iyonun elektron dizilişindeki kuantum sayıları ve her bir kabuğa ait perdelenme sabitleri (baz fonksiyonunda istenen üstel parametre)

Programda iki elektronlu integrallere ait,

$$\langle ij|kl\rangle = \langle ij|lk\rangle = \langle ji|kl\rangle = \langle ji|lk\rangle = \langle kl|ij\rangle = \langle kl|ji\rangle = \langle lk|ij\rangle = \langle lk|ji\rangle$$

simetri özelliği dikkate alınarak,  $a$  baz kümesindeki fonksiyon sayısını göstermek üzere,  $a^4$  tane hesaplanması gereken iki elektron integral sayısı  $a^4/8$ 'e indirilmiş olur.

Program çalıştırıldığında atom orbitallerinin doğrusal toplam katsayıları ( $C_{qi}$ ) ve orbital enerjileri ( $\varepsilon_i$ ) bulunduktan sonra toplam enerji değerleri ( $E$ ) hesaplanır. Hesaplanan enerji değerleri Hartree atomik birimindedir. Coloumb alanında hareket eden elektronlar sistemine ait potansiyel enerjinin ortalama değerinin ( $V$ ), kinetik enerjinin ortalama değerine ( $T$ ) oranı -2 olmalıdır. Buna virial teoremi denir ve bu program ile virial katsayılarının değerleri de elde edilmektedir.

Kullanılan baz fonksiyonuna ait parametre sayısı arttıkça daha düşük enerji değerleri elde edilmektedir; ancak bu durum hesaplama zamanını arttırmaktadır. En iyileme yöntemi ile baz fonksiyonunda belirlenmesi gereken  $\mu, \nu, \zeta, \beta, \gamma, p$  ve  $q$  gibi parametreler için enerjinin minimumluğu şartı dikkate alınır. Toplam enerji formülü (3.2.16), enerji değerini minimum verecek şekilde aşağıdaki diklik şartı dikkate alınarak aranır.

$$C^\dagger SC = I \quad (3.5.1)$$

Bu durumda lineer kombinasyon katsayıları yerine,

$$C = S^{-1/2} \quad (3.5.2)$$

şeklinde örtme matrisinin  $-1/2$ . kuvvetinden yararlanarak, (3.5.1) şartı dikkate alınır. Böylece toplam enerji ifadesi, sadece enerjii minimum verecek parametreler olan baz fonksiyonundaki parametreler ile ifade edilmiş olur.

## BÖLÜM 4

### ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bessel fonksiyonlarının atom orbitali olarak kullanılmasına yönelik hesaplamalar ilk kez Steinborn ve diğerleri (1999) tarafından atom numarası 2'den (Helyum'dan), 36'ya (Kripton'a) kadar olan atomlar için, tek perdelenme sabitli (single zeta-SZ) Bessel tipli orbital (BTO) ve çift perdelenme sabitli (double zeta-DZ) BTO ile yapılmıştır. Sonuçların SZ-Slater tipli orbital (STO)'e göre daha iyi, DZ-STO'ya göre daha kötü olduğu görülmüştür. Bu hesaplamalar atomların iyonları için yapılmamış olsa da literatürdeki en kapsamlı çalışmadır.

Şahin ve diğerleri (2017) tarafından, BTO'ların iki farklı değiştirilmiş hiperbolik kosinüs fonksiyonu (MHC) ile kullanılması ile Helyum (He)'den Kalsiyum (Ca)'a kadar olan atomlar için hesaplamalar yapılmış; ancak iyonları ile çalışılmamıştır.

Ertürk ve Öztürk (2018) tarafından He'den Argon (Ar)'a kadar olan atomlar ve iyonları için BTO' lar ile birleştirilmiş MHC kullanarak hesaplamalar yapılmıştır.

Son olarak Ertürk ve Şahin (2020) tarafından He'den Ca'ya kadar olan atomları ve iyonları için geliştirilmiş Bessel tipli orbital (GBTO) ile hesaplamalar yapılmıştır.

Yapılan bu tez çalışmasında ön çalışma olarak, literatürde yer almayan GBTO ile birleştirilmiş üç farklı MHC kullanılarak baz fonksiyonları elde edilmiş ve He'den Ar'a kadar olan atomlar ve iyonları için hesaplamalar yapılmıştır. Ardından yine literatürde yer almayan baş kuantum sayısı tam sayı olmayan BTO ile baz fonksiyonları elde edilip elektronik yapı hesaplamalarına uygulanmıştır.

#### **4.1. Genelleştirilmiş Bessel Tipli Orbitaller ile Hiperbolik Kosinüs Tipli Fonksiyonların Birlikte Kullanılmasının Sonuçları**

Bu bölümde, tekli zeta kümelerini oluşturan yeni baz fonksiyonlarının etkinliği, literatürde bilinen farklı baz fonksiyonları ile yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Guseinov (1998) tarafından önerilen yeni HFR yöntemi kullanılarak bazı atom ve iyonlarının kapalı ve açık kabuklu sistemleri için temel durum enerjileri methematcha 11.0 programı ile hesaplanmıştır. Yeni HFR yöntemi ile kapalı ve açık kabuklu sistemler için hesaplamalar aynı anda yapılabilmektedir. Taban durum enerjilerini minimum olarak elde edebilmek için tüm parametreler, yapılan program ile optimize edilmiştir. Hesaplamalar için mathematcha 11.0 programı içerisinde yer alan, iterasyon

yöntemleri olan Newton, PrincipalAxes, QuasiNewton, ConjugateGrandient yöntemleri kullanılmıştır.

Temel durum enerjilerine ait parametrelerin elde edilmesi sırasında optimizasyon için kullanılan başlangıç parametreleri Steinborn ve diğerlerinin (1999) çalışmalarından alınmış olsa da en düşük enerji değerlerini elde etmek için farklı bir yol izlenmiştir. Şahin ve diğerleri (2017) tarafından BTO'lar ile yapılan çalışmada, parametreler literatürden farklı olarak yerleri değiştirilerek kullanılmıştır. Elektronların, atom içerisinde nerede oldukları bilinmediğinden perdelenme sabitlerinin hangi orbital için hangi değerde olacağı önemli olmamaktadır. Burada önemli olan, uygun parametrelerle en düşük temel enerji değerlerini elde etmektir. Bu sebeple başlangıç parametreleri için Steinborn ve diğerlerinin (1999) çalışmasındaki parametreler, orbitallere yerleştirilirken keyfi olarak, enerjiyi minimum verecek şekilde yerleştirilerek optimizasyon yapılmıştır. Yapılan bu tez çalışmasında da aynı yöntem uygulanarak en düşük enerji değerleri elde edilecek şekilde parametreler optimize edilmiştir.

Yapılan hesaplamalar sonucunda, Helyum atomundan (He) Argon atomuna (Ar) kadar olan nötral atomlar ve iyonları için elde edilen sonuçların literatürdeki sonuçlar ile uyum içerisinde olduğu görülmüş ve bu sonuçlar tablo ve grafiklerle karşılaştırmalı olarak bölüm içerisinde sunulmuştur.

#### 4.1.1. Elde Edilen Birinci Baz Fonksiyonuna Ait Sonuçlar

Çalışılan ilk baz fonksiyonu, GBTO ile (3.4.1.4) eşitliği ile verilen  $MHC_1$ 'in birlikte kullanılmasıyla elde edilmiş olup matematiksel ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$GBTOMHC_1 = N_{nl\mu\zeta} r^{\mu} \hat{k}_{n-1/2}(\zeta, r^{\mu}) \cosh(\beta r^{\mu}) S_l^m(\theta, \phi) \quad (4.1.1.1)$$

Parametrelerin optimizasyonundan önce, elde edilen integrallerin doğruluğu, Steinborn ve diğerlerinin (1999) yapmış olduğu çalışmadaki SZ-BTO parametreleri kullanılarak,  $\mu$  değerine 1 ve  $\beta$  değerine 0 verilerek kontrol edilmiştir. Bu değerlerin verilmesi ile baz fonksiyonumuz BTO'ya dönüştüğünden, Steinborn ve diğerlerinin (1999) elde ettiği sonuçlar ile yaptığımız programdan elde ettiğimiz sonuçların aynı olması gerekmektedir. Yaptığımız kontrollerde sonuçların tutarlı olduğu görülmüş ve arkasından perdelenme sabitleri ( $\zeta$ ) için Steinborn ve diğerlerinin (1999) çalışmasında yer alan parametreler, enerjiyi minimum olarak verecek şekilde yerleri değiştirilerek, başlangıç

parametresi olarak kullanılmıştır.  $\beta$  değerleri için de  $\zeta > \beta$  koşulu dikkate alınmış,  $\beta$ 'ya keyfi değerler verilerek optimizasyon yapıp toplam enerji değerleri elde edilmiştir ve hesaplamalar en az  $10^{-7}$  hassasiyet ile yapılmıştır.

Tablo 1

Tekli zeta yaklaşımında Helyum'dan Argon'a kadar olan nötral atomlar için BTO, GBTO,

| Atom | $E_{GBTOMHC_1}$ | $\Delta E_{BTO-GBTOMHC_1}$ | $\Delta E_{GBTO-GBTOMHC_1}$ | $\Delta E_{BTOHC-GBTOMHC_1}$ | $\Delta E_{BTOMHC-GBTOMHC_1}$ |
|------|-----------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| He   | 2.861517322     | 0.0138611                  | 0.000443904                 | 0.000084122                  | -0.000155308                  |
| Be   | 14.56790222     | 0.03280102                 | 0.02554229                  | 0.00127107                   | -0.00417557                   |
| B    | 24.51752408     | 0.0511642                  | 0.0417828                   | 0.0000511                    | -0.00956241                   |
| C    | 37.66874094     | 0.0897228                  | 0.073197                    | 0.00118128                   | -0.0161492                    |
| N    | 54.36813121     | 0.155163                   | 0.123536                    | 0.00504504                   | -0.0264422                    |
| O    | 74.74391324     | 0.274552                   | 0.211169                    | 0.0161542                    | -0.0550635                    |
| F    | 99.29567055     | 0.440832                   | 0.324834                    | 0.0329278                    | -0.0978568                    |
| Ne   | 128.3693403     | 0.66195                    | 0.465801                    | 0.0568645                    | -0.155088                     |
| Mg   | 199.4661975     | 0.832726                   | 0.526045                    | 0.0205058                    | -0.131314                     |
| Ar   | 526.7062884     | 1.60399                    | 1.10378                     | 0.0123774                    | -0.0348591                    |

BTOHC, BTOMHC temel durum enerji değerleri (E) ile  $GBTOMHC_1$  temel durum enerji değerleri (Hartree atomik birimlerinde) arasındaki farklar ( $\Delta E$ )

Tüm tablolardaki farkları bulmak için BTO enerji değerleri Steinborn ve diğerlerinin (1999), GBTO değerleri Ertürk ve Şahin (2020)'in, BTOHC ve BTOMHC değerleri Şahin ve diğerlerinin (2017) çalışmalarından alınmıştır.

Atomlara ait  $GBTOMHC_1$  ile elde edilen değerler Tablo 1'de incelendiğinde atom numarası arttıkça enerji değerleri arasındaki farkların da arttığı görülmektedir; çünkü atom numarası arttıkça elektron sayısı da artmaktadır. Yaptığımız hesaplamalarda kullanılan HFR yönteminde elektronlar arası korelasyon ilişkileri dikkate alınmadığından elektron sayısının artması bu korelasyon ilişkilerinin etkisinin daha fazla olmasına ve dahil edilmemesi de farkların artmasına sebep olmaktadır.

Elde edilen sonuçların BTO ve GBTO değerlerinden daha iyi olduğu ve mili Hartree düzeyinde iyileşmeler olduğu görülmektedir; çünkü radyal kısımdaki iyileştirmeler aslında bu dalga fonksiyonları üzerinde yapılmıştır. Bu sebeple sonuçlar daha düşük enerji değerleri vermiştir; ancak  $GBTOMHC_1$  ile elde edilen sonuçların BTOMHC'den daha iyi olmadığı yani elde edilen enerji değerlerinin BTOMHC'den daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, BTOMHC'deki MHC'de parametre sayısının ( $\beta, \gamma$ ) daha fazla olmasıdır; çünkü LCAO yönteminde parametre sayısı arttıkça enerji değeri düşmektedir.

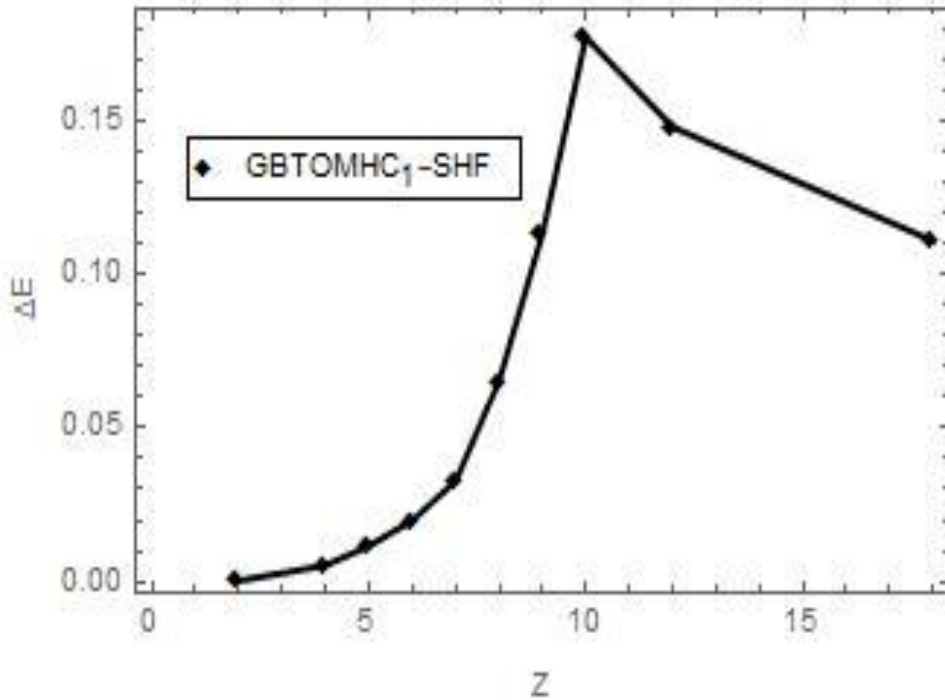
Tablo 2

Argon atomuna ait  $GBTOMHC_1$  orbital parametreleri

| Orbital | $\mu$       | $\zeta$     | $\beta$     |
|---------|-------------|-------------|-------------|
| 1s      | 0.984384049 | 17.12894492 | 0.000000897 |
| 2s      | 0.984384049 | 9.542098519 | 7.668919379 |
| 3s      | 0.984384049 | 30.97360560 | 22.76432367 |
| 2p      | 0.984384049 | 8.150074592 | 2.120296061 |
| 3p      | 0.984384049 | 2.415431041 | 0.467418854 |

Tablo 2’den görüldüğü gibi Argon atomu için enerjinin minimum olarak elde edildiği değerdeki parametreler için perdelenme etkisi en fazla  $3s$  orbitalinde görülmektedir. Optimizasyona uygun olarak  $\zeta$  parametreleri  $\beta$  parametrelerinden büyüktür. Ayrıca  $\beta$  parametrelerinin de pozitif değerler alması istenilen bir durumdur; çünkü bu parametre kosinüs hiperbolik fonksiyonunun üstel kısmında olduğundan negatif değerler alması durumunda kosinüs hiperbolik fonksiyonu sonsuza gider ve enerji değerleri hatalı sonuçlar verir.

Nötral atomlar için  $GBTOMHC_1$  ile SHF değerleri arasındaki farkları hesaplamak için SHF değerleri, Koga ve diğerlerinin (1995b) çalışmasından alınıp aşağıdaki grafik elde edilmiştir.



Şekil 5. Helyum’dan Argon’a kadar olan nötral atomlar için  $GBTOMHC_1$  ile hesaplanan temel durum enerji değerleri ile SHF değerleri arasındaki farklar

Şekil 5’deki grafikten görüldüğü gibi  $GBTOMHC_1$  ile elde edilen sonuçlarda, Neon atomuna ( $Ne$ )( $Z=10$ ) kadar olan atomlarda SHF değerleri ile olan fark artarken, Neon’dan sonra farkın artış miktarı azalarak SHF değerlerine biraz daha yaklaşmıştır. Bunun sebebi Ne’nin  $1s^2 2s^2 2p^6$ , Magnezyum (Mg)’un  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$  ve Ar’ın  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  elektron konfigürasyonlarına (dizilimine) sahip olmasıdır. Bu atomlarda elektronlar, s ve p kabuklarını doldurmuşlardır, yani kapalı kabuklu atomlardır. Kabuklar dolduktan sonra orbitallere yerleşen elektron sayısı azaldığından dahil edilmeyen elektron etkileşmeleri de azalmakta ve daha iyi enerji değerleri elde edilmektedir. SHF değerleri ile olan farkların mili Hartree düzeyinde olduğu da görülmektedir. Bu durum, Hartree limitine yaklaşımda iyi bir gelişme elde edildiğini göstermektedir.

Yapılan hesaplamalarda, Argon atomu için elde edilen en düşük enerji değerinin SHF değerine göre hata oranı da  $\frac{GBTOMHC_1 - SHF}{SHF} \times 100$  matematiksel işlemi ile %0,0211125 olarak bulunmuştur.

İyonlara (anyon ve katyon) ait farkları hesaplamak için BTO değerleri, Steinborn ve diğerleri (1999) bu hesaplamaları yapmadığı için, Ertürk ve Öztürk’ün (2018) yapmış olduğu çalışmadan alınmıştır.

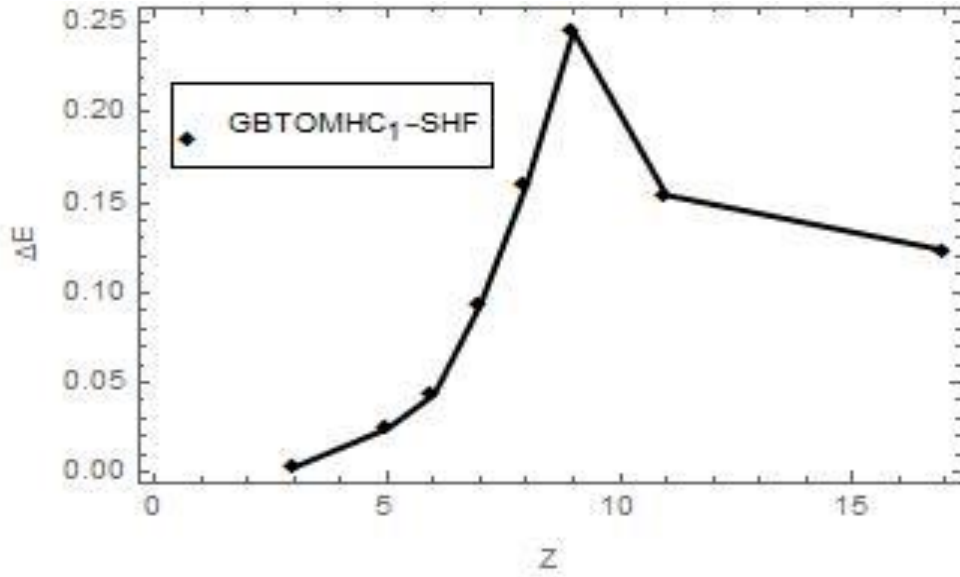
Tablo 3

Tekli zeta yaklaşımında Helyum’dan Argon’a kadar olan atomların anyonları için BTO, GBTO temel durum enerji değerleri (E) ile  $GBTOMHC_1$  temel durum enerji değerleri (Hartree atomik birimlerinde) arasındaki farklar ( $\Delta E$ )

| Anyon  | $-E_{GBTOMHC_1}$ | $\Delta E_{BTO-GBTOMHC_1}$ | $\Delta E_{GBTO-GBTOMHC_1}$ |
|--------|------------------|----------------------------|-----------------------------|
| $Li^-$ | 7.425130777      | 0.0159642                  | 0.00371913                  |
| $B^-$  | 24.49476925      | 0.0616511                  | 0.0441872                   |
| $C^-$  | 37.66554203      | 0.118197                   | 0.0869795                   |
| $N^-$  | 54.22844272      | 0.223221                   | 0.163499                    |
| $O^-$  | 74.62898094      | 0.374808                   | 0.266444                    |
| $F^-$  | 99.21414310      | 0.581016                   | 0.330004                    |
| $Na^-$ | 161.7009240      | 0.740519                   | 0.457691                    |
| $Cl^-$ | 459.4534355      | 1.14397                    | 1.00289                     |

Tablo 3 incelendiğinde nötral atomlarda olduğu gibi anyonlarda da atom numarası arttıkça enerji değerleri arasındaki farkların arttığı ve elde edilen değerlerin BTO ve GBTO değerlerinden daha iyi olduğu görülmektedir. Anyonlar yani eksi yüklü atomlar elektron

aldıkları için nötral atomlara göre daha ağırdır ve bu sebeple temel durum enerji değerleri nötral atomlara göre daha yüksektir.



Şekil 6. Helyum'dan Argon'a kadar olan atomların anyonları için  $GBTOMHC_1$  ile hesaplanan temel durum enerji değerleri ile SHF değerleri arasındaki farklar

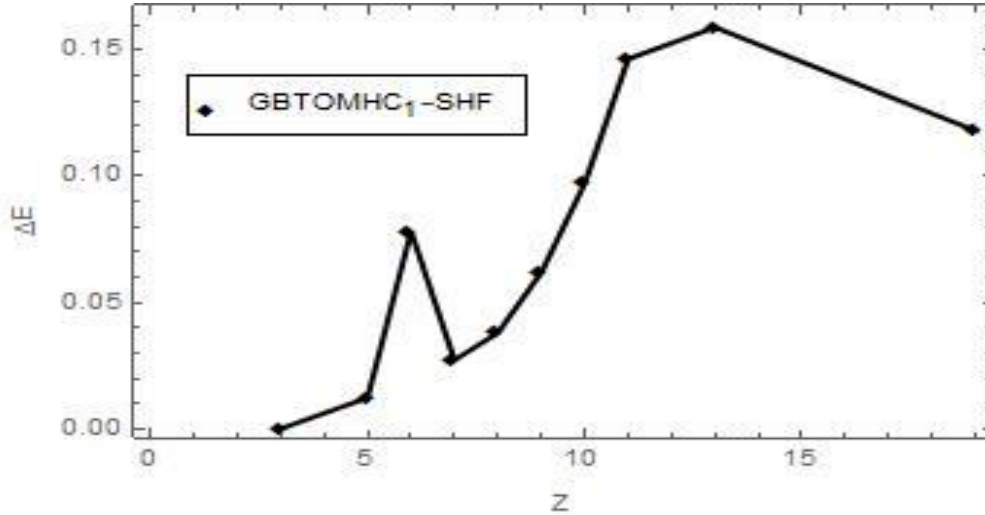
Şekil 6'daki grafik incelendiğinde,  $GBTOMHC_1$  değerleri ile SHF değerleri arasındaki farkın yine mili Hartree düzeyinde olduğu ve Sodyum anyonuna ( $Na^-$ ) ( $Z=11$ ) kadar olan anyonlarda farkın arttığı; ancak  $Na^-$  ile beraber fark artışının azalıp SHF değerlerine biraz daha yaklaştığı görülmektedir.

Tablo 4

Tekli zeta yaklaşımında Helyum'dan Argon'a kadar olan atomların katyonları için BTO, GBTO temel durum enerji değerleri (E) ile  $GBTOMHC_1$  temel durum enerji değerleri (Hartree atomik birimlerinde) arasındaki farklar ( $\Delta E$ )

| Katyon | $-E_{GBTOMHC_1}$ | $\Delta E_{BTO-GBTOMHC_1}$ | $\Delta E_{GBTO-GBTOMHC_1}$ |
|--------|------------------|----------------------------|-----------------------------|
| $Li^+$ | 7.236178894      | 0.013522644                | 0.000239314                 |
| $B^+$  | 24.22506679      | 0.05835015                 | 0.05510171                  |
| $C^+$  | 37.21397055      | 0.02215629                 | 0.0161459                   |
| $N^+$  | 53.86057520      | 0.12419717                 | 0.11079                     |
| $O^+$  | 74.33443777      | 0.19527432                 | 0.166347                    |
| $F^+$  | 98.76964287      | 0.3243714                  | 0.262113                    |
| $Ne^+$ | 127.7205122      | 0.5030112                  | 0.38578                     |
| $Na^+$ | 161.5304991      | 0.7370058                  | 0.536565                    |
| $Al^+$ | 241.5156665      | 0.8102005                  | 0.736684                    |
| $K^+$  | 598.8995567      | 1.3618048                  | 1.2155                      |

Tablo 4 incelendiğinde atom numarası arttıkça enerji değerleri arasındaki farkların arttığı ve elde edilen değerlerin BTO ve GBTO değerlerinden daha iyi olduğu görülmektedir.



Şekil 7. Helyum'dan Argon'a kadar olan atomların katyonları için  $GBTOMHC_1$  ile hesaplanan temel durum enerjileri ile SHF değerleri arasındaki farklar

Şekil 7'deki grafik incelendiğinde,  $GBTOMHC_1$  değerleri ile SHF değerleri arasındaki farklar mili Hartree düzeyinde olup fark artışında, Azot ( $N^+$ )( $Z=7$ ) ve Potasyum katyonunda ( $K^+$ )( $Z=19$ ) azalma olduğu görülmektedir. Katyonlar elektron vermiş atomlar olduklarından daha hafiftirler, bu sebeple SHF değerlerine yaklaşımda en iyi sonuçlar katyonlar için elde edilmektedir.

#### 4.1.2. Elde Edilen İkinci ve Üçüncü Baz Fonksiyonuna Ait Sonuçlar

Baz fonksiyonunda yapılan iyileştirme ile elde edilen diğer iki baz fonksiyonundan elde edilen sonuçlar birbirine çok yakın olduğu için birlikte incelenip karşılaştırılmıştır.

GBTO ile matematiksel ifadesi (3.4.1.5) ile verilen  $MHC_2$ 'nin birlikte kullanılmasıyla elde edilen ikinci baz fonksiyonunun matematiksel ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$GBTOMHC_2 = N_{nl\mu\zeta} r^{\mu l} \hat{k}_{n-1/2}(\zeta, r^{\mu}) \cosh(\beta r^{\mu} + \gamma) S_l^m(\theta, \phi) \quad (4.1.2.1)$$

GBTO ile matematiksel ifadesi (3.4.1.6) ile verilen  $MHC_3$ 'ün birlikte kullanılmasıyla elde edilen üçüncü baz fonksiyonunun matematiksel ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$GBTOMHC_3 = N_{nl\mu\zeta} r^{\mu} \hat{k}_{n-1/2}(\zeta, r^{\mu}) \cosh_{pq}(\beta r^{\mu}) S_l^m(\theta, \phi) \quad (4.1.2.2)$$

Parametrelerin optimizasyonundan önce elde edilen integrallerin doğruluğu,  $GBTOMHC_2$  baz kümesinde  $\mu$  değerine 1,  $\beta$  ve  $\gamma$  değerlerine 0 verilerek;  $GBTOMHC_3$  baz kümesinde ise  $\mu$ ,  $p$  ve  $q$  değerlerine 1,  $\beta$  değerine 0 verilerek kontrol edilmiştir. Bu değerlerin verilmesi ile baz fonksiyonlarımız BTO'ya dönüşmüştür. Yaptığımız kontrollerde sonuçların Steinborn ve diğerlerinin (1999) elde ettiği sonuçlar ile tutarlı olduğu görülmüştür. Perdelenme sabitleri ( $\zeta$ ) için  $GBTOMHC_1$  ile elde ettiğimiz parametreler başlangıç parametresi olarak kullanılmıştır.  $\beta$  değerleri için de  $\zeta > \beta$  koşulu dikkate alınmış;  $p, q$  ve  $\beta$ 'ya keyfi değerler verilerek optimizasyon yapıp toplam enerji değerleri elde edilmiştir ve hesaplamalar en az  $10^{-7}$  hassasiyet ile yapılmıştır.

Tablo 5

Tekli zeta yaklaşımında Helyum'dan Argon'a kadar olan nötral atomlar için BTO, GBTO, BTOHC, BTOMHC temel durum enerji değerleri (E) ile  $GBTOMHC_2$  temel durum enerji değerleri (Hartree atomik birimlerinde) arasındaki farklar ( $\Delta E$ )

| Atom | $E_{GBTOMHC_2}$ | $\Delta E_{BTO-GBTOMHC_2}$ | $\Delta E_{GBTO-GBTOMHC_2}$ | $\Delta E_{BTOHC-GBTOMHC_2}$ | $\Delta E_{BTOMHC-GBTOMHC_2}$ |
|------|-----------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| He   | 2.861675398     | 0.0140191                  | 0.00060198                  | 0.000242198                  | 0.0450028                     |
| Be   | 14.57210112     | 0.0369999                  | 0.0297412                   | 0.00546997                   | 0.00002333                    |
| B    | 24.52714219     | 0.0607823                  | 0.0514009                   | 0.00966921                   | 0.0000557                     |
| C    | 37.68539095     | 0.106373                   | 0.089847                    | 0.0178313                    | 0.00050084                    |
| N    | 54.39597949     | 0.183011                   | 0.151384                    | 0.0328933                    | 0.00140603                    |
| O    | 74.80188305     | 0.332522                   | 0.269139                    | 0.074124                     | 0.00290628                    |
| F    | 99.39849614     | 0.543658                   | 0.42766                     | 0.135753                     | 0.00496877                    |
| Ne   | 128.5319405     | 0.82455                    | 0.628401                    | 0.219465                     | 0.00751237                    |
| Mg   | 199.5992585     | 0.965787                   | 0.659106                    | 0.153567                     | 0.00174692                    |
| Ar   | 526.7477207     | 1.64543                    | 1.14521                     | 0.0538097                    | 0.00657317                    |

Nötral atomlara ait  $GBTOMHC_2$  ile elde edilen değerler Tablo 5'te incelendiğinde atom numarası arttıkça enerji değerleri arasındaki farkların da arttığı görülmektedir; çünkü

atom numarası arttıkça elektron sayısının da artmasıyla dikkate alınmayan elektronlar arası korelasyon ilişkilerinin ve görelilik etkilerinin önemi de artmaktadır.

Elde edilen sonuçların BTO, GBTO, BTOHC ve BTOMHC değerlerinden daha iyi olduğu ve mili Hartree düzeyinde iyileşmeler olduğu görülmektedir; çünkü radyal kısımdaki iyileştirmeler aslında bu dalga fonksiyonları üzerinde yapılmıştır.  $GBTOMHC_1$  de  $\gamma$  parametresi ile iyileştirildiği için  $GBTOMHC_2$ , BTOMHC'den iyi sonuç vermiştir.

Tablo 6  
Argon atomuna ait  $GBTOMHC_2$  orbital parametreleri

| Orbital | $\mu$       | $\zeta$     | $\beta$     | $\gamma$     |
|---------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| 1s      | 1.020877736 | 22.04249133 | 5.110221366 | 0.614304467  |
| 2s      | 1.020877736 | 23.71498385 | 17.51919540 | -0.760976355 |
| 3s      | 1.020877736 | 7.164174120 | 4.787047295 | 0.007124106  |
| 2p      | 1.020877736 | 8.824391582 | 2.773442086 | -0.095777639 |
| 3p      | 1.020877736 | 1.811495769 | 0.497642905 | -1.336882983 |

Tablo 6'dan görüldüğü gibi Argon atomu için enerjinin minimum olarak elde edildiği değerlerdeki parametreler için perdelenme etkisi en fazla 2s orbitalinde görülmektedir. Optimizasyona uygun olarak  $\zeta$  değerleri  $\beta$  değerlerinden büyük ve pozitifdir.

Tablo 7  
Tekli zeta yaklaşımında Helyum'dan Argon'a kadar olan nötral atomlar için BTO, GBTO, BTOHC, BTOMHC temel durum enerji değerleri (E) ile  $GBTOMHC_3$  temel durum enerji değerleri (Hartree atomik birimlerinde) arasındaki farklar ( $\Delta E$ )

| Atom | $E_{GBTOMHC_3}$ | $\Delta E_{BTO-GBTOMHC_3}$ | $\Delta E_{GBTO-GBTOMHC_3}$ | $\Delta E_{BTOHC-GBTOMHC_3}$ | $\Delta E_{BTOMHC-GBTOMHC_3}$ |
|------|-----------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| He   | 2.861675398     | 0.0140191                  | 0.00060198                  | 0.000242198                  | 0.0450028                     |
| Be   | 14.57210112     | 0.0369999                  | 0.0297412                   | 0.00546997                   | 0.00002333                    |
| B    | 24.52714219     | 0.0607823                  | 0.0514009                   | 0.00966921                   | 0.0000557                     |
| C    | 37.68539095     | 0.106373                   | 0.089847                    | 0.0178313                    | 0.00050084                    |
| N    | 54.39597949     | 0.183011                   | 0.151384                    | 0.0328933                    | 0.00140603                    |
| O    | 74.80188305     | 0.332522                   | 0.269139                    | 0.074124                     | 0.00290628                    |
| F    | 99.40330646     | 0.548468                   | 0.43247                     | 0.140564                     | 0.00977909                    |
| Ne   | 128.5390662     | 0.831676                   | 0.635526                    | 0.22659                      | 0.0146381                     |
| Mg   | 199.5992585     | 0.965787                   | 0.659106                    | 0.153567                     | 0.00174692                    |
| Ar   | 526.7902387     | 1.6879434                  | 1.1877304                   | 0.09632798                   | 0.04909147                    |

Tablo 7'de verilen nötral atomlara ait  $GBTOMHC_3$  ile elde edilen değerler incelendiğinde atom numarası arttıkça enerji değerleri arasındaki farkların da arttığı görülmektedir; çünkü atom numarası arttıkça elektron sayısının da artmasıyla birlikte

dikkate alınmayan elektronlar arası korelasyon ilişkilerinin ve görelilik etkilerinin de önemi artmaktadır.

Elde edilen sonuçların BTO, GBTO, BTOHC ve BTOMHC değerlerinden daha iyi olduğu ve mili Hartree düzeyinde iyileşmeler olduğu görülmektedir.  $GBTOMHC_1$  de  $p$  ve  $q$  parametreleri ile iyileştirildiği için  $GBTOMHC_3$ , BTOMHC'den de iyi sonuç vermiştir.

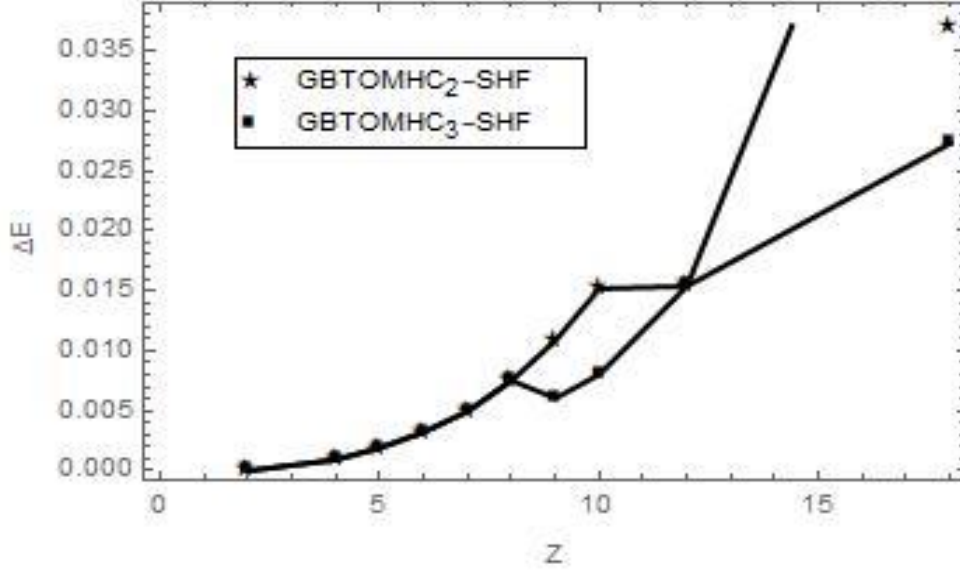
$GBTOMHC_2$  ve  $GBTOMHC_3$  baz fonksiyonlarından elde edilen sonuçların birçok nötral atom için aynı olduğu; ancak elde sonuçların  $F, Ne, Ar$  atomları için  $GBTOMHC_3$  ile yapılan hesaplamalarla mili Hartree düzeyinde daha iyi olduğu Tablo 5 ve 7 karşılaştırıldığında görülmektedir. İyileştirme yapılarak elde edilen her baz fonksiyonu, bir öncekinden daha iyi sonuçlar vermekte, mili Hartree düzeyinde iyileşmeler olmaktadır.

En iyi sonuçlar  $GBTOMHC_3$  baz fonksiyonu ile elde edilmiş olsa da hesaplama zamanı diğer iki baz fonksiyonuna göre daha uzun sürmektedir.

Tablo 8  
Argon atomuna ait  $GBTOMHC_3$  orbital parametreleri

| Orbital | $\mu$       | $\zeta$     | $\beta$     | p            | q            |
|---------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| 1s      | 0.983549166 | 16.34002165 | 1.940084610 | 12.13008098  | 2.629065972  |
| 2s      | 0.983549166 | 10.56773245 | 4.230979585 | -8.617828526 | 5.439809699  |
| 3s      | 0.983549166 | 8.128343767 | 5.678494345 | 1.048538725  | 1.360517960  |
| 2p      | 0.983549166 | 8.193268680 | 2.241104929 | 1.661288587  | 1.543557049  |
| 3p      | 0.983549166 | 1.797312515 | 0.485031781 | -15.46177913 | -0.859349171 |

Tablo 8'den görüldüğü gibi Argon atomu için enerjinin minimum olarak elde edildiği değerdeki parametreler için perdelenme etkisi en fazla iç kabukta yani  $1s$  orbitalinde görülmektedir. Optimizasyona uygun olarak  $\zeta$  değerleri  $\beta$  değerlerinden büyük ve pozitifdir. Optimize edilen  $p$  ve  $q$  parametreleri, enerjiyi minimum olarak verecek şekilde keyfi değerleri almıştır.



Şekil 8. Helyum'dan Argon'a kadar olan nötral atomlar için  $GBTOMHC_2$  ve  $GBTOMHC_3$  ile hesaplanan temel durum enerjileri (E) ile SHF değerleri arasındaki farklar

Şekil 8'de görüldüğü gibi  $GBTOMHC_2$  ve  $GBTOMHC_3$  ile yapılan hesaplamalarda atom numarası ile beraber fark da artmıştır.  $GBTOMHC_3$  ile yapılan hesaplamalarda Flor atomunda ( $F$ )( $Z=9$ ) fark artışında azalma görülmüştür. Elde edilen farkların mili Hartree düzeyinde olması da gelişme kaydedildiğini göstermektedir.

Argon atomu için  $GBTOMHC_2$  ve  $GBTOMHC_3$  ile elde edilen en düşük enerji değerleri ile  $\frac{GBTOMHC_2 - SHF}{SHF} \times 100$  ve  $\frac{GBTOMHC_3 - SHF}{SHF} \times 100$  matematiksel işlemlerinden elde edilen hata oranları  $GBTOMHC_1$  baz fonksiyonundan elde edilen sonuçla beraber aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 9

Argon atomuna ait  $GBTOMHC_1$ ,  $GBTOMHC_2$  ve  $GBTOMHC_3$  baz fonksiyonları ile hesaplanan enerji değerlerinin (E) SHF enerji değerlerine göre hata yüzdeleri (Hartree atomik biriminde)

| Ar           | $GBTOMHC_1$ | $GBTOMHC_2$ | $GBTOMHC_3$ |
|--------------|-------------|-------------|-------------|
| Hata yüzdesi | 0.0211125   | 0.0132507   | 0.00517824  |

Tablo 9'dan da görüldüğü gibi, enerji değerlerinin hesaplanmasında, iyileştirilen baz fonksiyonları ile hata oranı gittikçe azalmış ve en iyi değerler  $GBTOMHC_3$  baz fonksiyonu ile elde edilmiştir.

Tablo 10

Tekli zeta yaklaşımında Helyum'dan Argon'a kadar olan atomların anyonları için BTO, GBTO temel durum enerji değerleri (E) ile  $GBTOMHC_2$  temel durum enerji değerleri (Hartree atomik birimlerinde) arasındaki farklar ( $\Delta E$ )

| Anyon  | $-E_{GBTOMHC_2}$ | $\Delta E_{BTO-GBTOMHC_2}$ | $\Delta E_{GBTO-GBTOMHC_2}$ |
|--------|------------------|----------------------------|-----------------------------|
| $Li^-$ | 7.425978251      | 0.0168117                  | 0.0045666                   |
| $B^-$  | 24.51435240      | 0.0812342                  | 0.0637704                   |
| $C^-$  | 37.70121012      | 0.153865                   | 0.122648                    |
| $N^-$  | 54.30994115      | 0.304719                   | 0.244997                    |
| $O^-$  | 74.77224066      | 0.518068                   | 0.409704                    |
| $F^-$  | 99.43540567      | 0.802278                   | 0.551266                    |
| $Na^-$ | 161.8390234      | 0.878619                   | 0.595791                    |
| $Cl^-$ | 459.5053404      | 1.19588                    | 1.05479                     |

Tablo 10 incelendiğinde  $GBTOMHC_2$  baz fonksiyonu ile yapılan hesaplamalarda nötral atomlarda olduğu gibi anyonlarda da atom numarası arttıkça enerji değerleri arasındaki farkların arttığı ve elde edilen değerlerin BTO ve GBTO değerlerinden daha iyi olduğu,  $Cl^-$  anyonunda Hartree, diğer anyonlarda ise mili Hartree düzeyinde iyileşmeler olduğu görülmektedir. Anyonlar elektron aldıkları için nötral atomlara göre daha ağırdır ve bu sebeple temel durum enerji değerleri nötral atomlara göre daha yüksektir.

Tablo 11

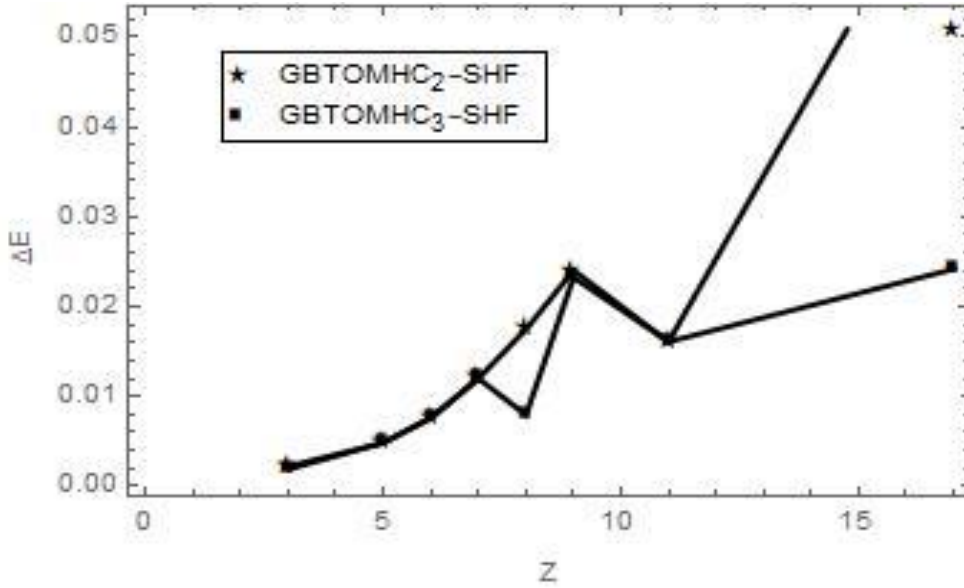
Tekli zeta yaklaşımında Helyum'dan Argon'a kadar olan atomların anyonları için BTO, GBTO temel durum enerji değerleri (E) ile  $GBTOMHC_3$  temel durum enerji değerleri (Hartree atomik birimlerinde) arasındaki farklar ( $\Delta E$ )

| Anyon  | $-E_{GBTOMHC_3}$ | $\Delta E_{BTO-GBTOMHC_3}$ | $\Delta E_{GBTO-GBTOMHC_3}$ |
|--------|------------------|----------------------------|-----------------------------|
| $Li^-$ | 7.426302192      | 0.0171356                  | 0.00489054                  |
| $B^-$  | 24.51435240      | 0.0812342                  | 0.0637704                   |
| $C^-$  | 37.70121012      | 0.153865                   | 0.122648                    |
| $N^-$  | 54.30994115      | 0.304719                   | 0.244997                    |
| $O^-$  | 74.78178666      | 0.527614                   | 0.41925                     |
| $F^-$  | 99.43620346      | 0.803076                   | 0.552064                    |
| $Na^-$ | 161.8390234      | 0.878619                   | 0.595791                    |
| $Cl^-$ | 459.5527322      | 1.2432691                  | 1.1021863                   |

Tablo 11 incelendiğinde  $GBTOMHC_3$  baz fonksiyonu ile yapılan hesaplamalarda anyonların atom numarası arttıkça enerji değerleri arasındaki farkların arttığı, değerlerin BTO ve GBTO değerlerinden daha iyi olduğu ve mili Hartree düzeyinde iyileşmeler

olduğu ve  $Cl^-$  anyonunda ise bu iyileşmenin Hartree düzeyine çıktığı görülmektedir.

$GBTOMHC_2$  ve  $GBTOMHC_3$  baz fonksiyonları ile yapılan hesaplamalar karşılaştırıldığında, birçok anyon için enerji değerlerinin aynı olduğu; ancak  $Li^-$ ,  $O^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$  anyonları ile yapılan hesaplamalarda  $GBTOMHC_3$  ile elde edilen değerlerin mili Hartree düzeyinde daha iyi sonuçlar verdiği Tablo 10 ve 11 karşılaştırıldığında görülmektedir.



Şekil 9. Helyum'dan Argon'a kadar olan anyonlar için  $GBTOMHC_2$  ve  $GBTOMHC_3$  ile hesaplanan temel durum enerjileri ile SHF değerleri arasındaki farklar

Anyonlar için Şekil 9'da görüldüğü gibi SHF değerlerine en yakın sonuçlar  $GBTOMHC_3$  baz fonksiyonu ile yapılan hesaplamalardan elde edilmiştir.  $GBTOMHC_2$  ile yapılan hesaplamalarda  $Na^-$  iyonunda enerji farkı artışı azalmış, Klor iyonunda ( $Cl^-$ ) ( $Z=17$ ) fark tekrar artmıştır.  $GBTOMHC_3$  ile yapılan hesaplamalarda ise Oksijen ( $O^-$ ) ( $Z=8$ ) ve  $Na^-$  anyonlarındaki fark artışında azalma görülürken diğer anyonlarda fark artmıştır. Atom numarası arttıkça, elektronlar arası görelilik etkilerinin artmasından dolayı, SHF değerlerinden uzaklaşmıştır.

Tablo 12

Tekli zeta yaklaşımında Helyum'dan Argon'a kadar olan atomların katyonları için BTO, GBTO temel durum enerji değerleri (E) ile  $GBTOMHC_2$  temel durum enerji değerleri (Hartree atomik birimlerinde) arasındaki farklar ( $\Delta E$ )

| Katyon | $-E_{GBTOMHC_2}$ | $\Delta E_{BTO-GBTOMHC_2}$ | $\Delta E_{GBTO-GBTOMHC_2}$ |
|--------|------------------|----------------------------|-----------------------------|
| $Li^+$ | 7.236412535      | 0.013756285                | 0.000472955                 |
| $B^+$  | 24.23557567      | 0.06885903                 | 0.0656106                   |
| $C^+$  | 37.28943690      | 0.09762264                 | 0.0916122                   |
| $N^+$  | 53.88416770      | 0.14778967                 | 0.134383                    |
| $O^+$  | 74.36747114      | 0.22830769                 | 0.199381                    |
| $F^+$  | 98.82477411      | 0.37950264                 | 0.317244                    |
| $Ne^+$ | 127.8085353      | 0.5910343                  | 0.473803                    |
| $Na^+$ | 161.6647162      | 0.8712229                  | 0.670782                    |
| $Al^+$ | 241.6560781      | 0.9506121                  | 0.877096                    |
| $K^+$  | 598.9360840      | 1.3983321                  | 1.2520311                   |

Tablo 12 incelendiğinde  $GBTOMHC_2$  baz fonksiyonu ile yapılan hesaplamalarda katyonların atom numarası arttıkça enerji değerleri arasındaki farkların arttığı, elde edilen değerlerin BTO ve GBTO değerlerinden daha iyi olduğu ve mili Hartree düzeyinde iyileşmeler olduğu görülmektedir. Ayrıca enerji değerleri arasındaki farkların sürekli arttığı, Potasyum ( $K^+$ ) katyonunda ise farkın 1 Hartree'yi geçtiği görülmektedir.

Tablo 13

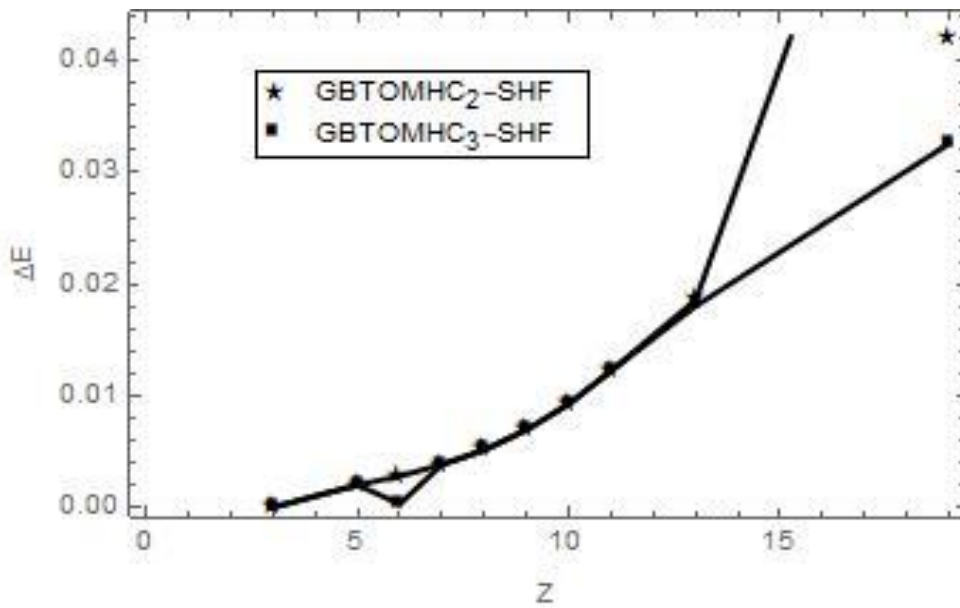
Tekli zeta yaklaşımında Helyum'dan Argon'a kadar olan atomların katyonları için BTO, GBTO temel durum enerji değerleri (E) ile  $GBTOMHC_3$  temel durum enerji değerleri (Hartree atomik birimlerinde) arasındaki farklar ( $\Delta E$ )

| Katyon | $-E_{GBTOMHC_3}$ | $\Delta E_{BTO-GBTOMHC_3}$ | $\Delta E_{GBTO-GBTOMHC_3}$ |
|--------|------------------|----------------------------|-----------------------------|
| $Li^+$ | 7.236412535      | 0.013756285                | 0.000472955                 |
| $B^+$  | 24.23557567      | 0.06885903                 | 0.0656106                   |
| $C^+$  | 37.29192213      | 0.10010787                 | 0.0940975                   |
| $N^+$  | 53.88416770      | 0.14778967                 | 0.134383                    |
| $O^+$  | 74.36747114      | 0.22830769                 | 0.199381                    |
| $F^+$  | 98.82477411      | 0.37950264                 | 0.317244                    |
| $Ne^+$ | 127.8085353      | 0.5910343                  | 0.473803                    |
| $Na^+$ | 161.6647162      | 0.8712229                  | 0.670782                    |
| $Al^+$ | 241.6566109      | 0.9511449                  | 0.877629                    |
| $K^+$  | 598.9849261      | 1.4471742                  | 1.3008732                   |

Tablo 13 incelendiğinde  $GBTOMHC_3$  baz fonksiyonu ile yapılan hesaplamalarda

katyonların atom numarası arttıkça enerji değerleri arasındaki farkların arttığı, elde edilen değerlerin BTO ve GBTO değerlerinden daha iyi olduğu ve mili Hartree düzeyinde iyileşmeler olduğu görülmektedir. Ayrıca enerji değerleri arasındaki farkların sürekli arttığı, Potasyum ( $K^+$ ) katyonunda ise farkın 1 Hartree'yi geçtiği görülmektedir.

$GBTOMHC_2$  ve  $GBTOMHC_3$  baz fonksiyonları ile yapılan hesaplamalar karşılaştırıldığında, birçok katyon için enerji değerlerinin aynı olduğu; ancak  $C^+$ ,  $Al^+$ ,  $K^+$  katyonları ile yapılan hesaplamalarda  $GBTOMHC_3$  ile elde edilen değerlerin mili Hartree düzeyinde daha iyi sonuçlar verdiği Tablo 12 ve 13'ten görülmektedir.



Şekil 10. Helyum'dan Argon'a kadar olan katyonlar için  $GBTOMHC_2$  ve  $GBTOMHC_3$  ile hesaplanan temel durum enerjileri ile SHF değerleri arasındaki farklar

Katyonlar için de Şekil 10'da görüldüğü gibi SHF değerlerine en yakın sonuçlar yine  $GBTOMHC_3$  baz fonksiyonu ile yapılan hesaplamalardan elde edilmiştir.  $GBTOMHC_2$  ile yapılan hesaplamalarda enerji farkı sürekli artmış,  $GBTOMHC_3$  ile yapılan hesaplamalarda ise sadece Karbon katyonunda ( $C^+$ )(Z=6) fark artışında azalma görülmüştür. SHF değerleri ile olan farkların mili Hartree düzeyinde olması iyi bir gelişme sağlandığını göstermektedir. SHF değerlerine en yakın sonuçlar katyonlarda elde edilmektedir; çünkü katyonlar elektron vermiş atomlar olduklarından nötral atomlardan daha hafiftir. Bu durum da daha düşük enerji değerlerinin elde edilmesini, iyileştirmelerin daha iyi sonuç vermesini sağlamaktadır.

Yeni oluşturulan baz fonksiyonlarından en iyi değerleri veren  $GBTOMHC_3$  ile yapılan hesaplamalardan elde edilen, Argon atomu orbitallerine ait parametrelerle orbital momentlerin beklenen değerleri de hesaplanmıştır. Orbital momentlerin beklenen değerleri  $\langle r^k \rangle_i$  ile,  $k = -3, -2, -1, 1, 2$  ve  $i = 1s, 2s, 3s, 2p, 3p$  olmak üzere, gösterilir.

Beklenen değerler,  $dv = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$  küresel koordinatlarda hacim elemanı olmak üzere, aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$\langle r^k \rangle = \int \Psi^*(r, \theta, \phi) r^k \Psi(r, \theta, \phi) dv \quad (4.1.2.3)$$

Orbital momentlerin beklenen değerleri  $\langle r^k \rangle_i$  farklı üstel değerler ile hesaplanması Hellmann-Feynman teorisinde; bağlı sistemlerde atomik yapılar üzerindeki sıkıştırma etkilerinin, reaksiyon dinamiklerinin özelliklerinin ve polarizabilitesinin belirlenmesinde; Breit-Pauli Yaklaşımı'nda ve kuantum kimyasının, moleküler kimyanın daha farklı alanlarında da kullanılır. Elde edilen baz fonksiyonunun bu alanlarda da kullanılabilirliğinin incelenmesi için  $r$ 'nin beklenen değerleri de hesaplanmıştır.

Tablo 14

$GBTOMHC_3$  baz fonksiyonu ile temel durum enerjisi hesaplanan Ar atomuna ait orbitallere göre  $r$ 'nin beklenen değerleri ve STO'nun genişletilmiş baz seti ile elde edilmiş enerji değerlerinden (Bohr atomik birimlerinde) farkları ( $\Delta E$ )

| Atom | Orbital                  | 1s                        | 2s                      | 3s                      | 2p                      | 3p                     |
|------|--------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| Ar   | $\langle r \rangle$      | 0.0861018<br>(0.000022)   | 0.412488<br>(-0.000208) | 1.41236<br>(0.009812)   | 0.375457<br>(-0.000127) | 1.66312<br>(-0.000166) |
|      | $\langle r^2 \rangle$    | 0.00995908<br>(0.0000092) | 0.201265<br>(-0.000039) | 2.29287<br>(0.057557)   | 0.174176<br>(0.174342)  | 3.30779<br>(0.003005)  |
|      | $\langle r^{-1} \rangle$ | 17.5528<br>(0.0000092)    | 3.55194<br>(0.003377)   | 0.965621<br>(-0.003636) | 3.4439<br>(0.000166)    | 0.819534<br>(-0.00546) |
|      | $\langle r^{-2} \rangle$ | 621.258<br>(-0.132517)    | 52.0631<br>(-0.083663)  | 5.41115<br>(0.003364)   | 16.4437<br>(0.081895)   | 1.547<br>(-0.07337)    |
|      | $\langle r^{-3} \rangle$ |                           |                         |                         | 123.106<br>(1.27468)    | 9.93739<br>(-0.962715) |

Tablo 14'te  $GBTOMHC_3$  baz fonksiyonu kullanılarak elde edilen hesaplama değerleri altında, parantez içerisinde STO'nun genişletilmiş baz seti ile elde edilmiş enerji değerlerinden farkı verilmiştir. STO'ya ait değerler Bunge ve diğerlerinin (1993) yapmış olduğu çalışmadan alınmıştır.

Elde edilen değerlerden 12 tanesi değerlere yaklaşımda iyi sonuç vermiş olmakla

beraber 10 tanesi STO'ya ait değerlerden daha düşük sonuçlar vermiştir.

GBTÖ ile MHC'nin birlikte kullanılmasıyla elde edilen baz fonksiyonları ile yapılan çalışmalar göstermiştir ki  $GBTOMHC_2$  ve  $GBTOMHC_3$  literatürde daha önce önerilmiş olan baz fonksiyonlarından daha etkilidir. Bu fonksiyonlar atom ve moleküllerin elektronik yapı hesaplamalarında kullanışlı olacaktır. Ayrıca görelilik etkilerinin dikkate alındığı çalışmalarda, ağır atomlarla bu fonksiyonlarla çalışmak da avantajlıdır.

#### 4.2. Baş Kuantum Sayısı Tam Sayı Olmayan Bessel Tipli Orbitallerin Elektronik Yapı Hesaplamalarında Kullanılmasının Sonuçları

Literatürde yer almayan NBTO için yapılan hesaplamalar, Mathematica 11.0 programı ile hem analitik (ANBTO) hem de sayısal (SNBTO) olarak yapılmıştır. Kullanılan programın sayısal hesaplamalarda hassas oluşu yapılan hesaplamalar için avantaj sağlamıştır.

Analitik hesaplamalar yapılırken, kullanmış olduğumuz bilgisayarın izin verdiği ölçüde sonsuz seri kesilmiştir. Üst sınır değeri ( $k$ ) birer arttırılarak en fazla 13 değerine kadar çıkarılabilmiş, ayrıca bilgisayarın işlem kapasitesinden dolayı, hesaplamalar sadece Helyum atomu ( $He$ )( $Z=2$ ) ve izoelektronikleri olan Hidrojen anyonu ( $H^-$ )( $Z=1$ ) ve Lityum katyonu ( $Li^+$ )( $Z=3$ ) için yapılabilmıştır.

$He$ ,  $H^-$  ve  $Li^+$  iki elektrona sahiptir. Bu iki elektron,  $1s^2$  elektron dizilimi ile  $s$  orbitaline yerleşmiştir ve her bir sisteme ait baş kuantum sayısı 1'dir. Yapılan bu çalışmada  $\nu$  ile gösterilen tam sayı olmayan baş kuantum sayısı optimize edilmiş ve 1'den farklı değerler elde edilmiştir.

Elde edilen analitik ve sayısal sonuçlar birbiri ile; sayısal sonuçlar ise literatürde yer alan kesir indisli Slater tipli orbitaller (KİSTO), Bessel tipli orbitaller (BTO) ve sayısal Hartree-Fock değerleri (SHF) ile karşılaştırılmış, literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Yapılan hesaplamalar ile elde edilen temel durum enerjileri ile literatürdeki benzer çalışmalardan elde edilen sonuçlar arasındaki farkları bulmak için  $He$  atomu BTO değeri Steinborn ve diğerlerinin (1999);  $H^-$  ve  $Li^+$  değerleri Ertürk ve Öztürk'ün (2018); KİSTO Helyum değeri Ertürk'ün (doktora tezi, 2011); KİSTO iyon değerleri Koga ve Kanayama'nın (1997b); SHF değerleri ise Koga (1995b)'nin yapmış olduğu çalışmalardan alınmıştır.

Tablo 15

Tekli zeta yaklaşımında, NBTO için sayısal hesaplamalardan (SNBTO) elde edilen, Helyum atomuna ve izoelektroniklerine (Hidrojen anyonu, Lityum katyonu) ait temel durum enerjileri (E) ile BTO, KİSTO ve SHF değerleri arasındaki farklar ( $\Delta E$ ) (Hartree atomik birimlerinde)

| Sistem                | $-E_{SNBTO}$ | $\Delta E_{BTO-SNBTO}$ | $\Delta E_{KİSTO-SNBTO}$ | $\Delta E_{SNBTO-SHF}$ |
|-----------------------|--------------|------------------------|--------------------------|------------------------|
| <i>He</i>             | 2.858512695  | 0.010856445            | 0.010856445              | 0.003167301            |
| <i>H<sup>-</sup></i>  | 0.482920416  | 0.010264166            | 0.0040461761             | 0.0050093184           |
| <i>Li<sup>+</sup></i> | 7.233651344  | 0.010995094            | 0.004356605              | 0.002763857            |

Tablo 15 incelendiğinde SNBTO ile elde edilen değerlerin BTO ve KİSTO'dan mili Hartree düzeyinde daha iyi olduğu görülmektedir. SHF değerlerine yaklaşımda gelişme sağlanmış ve mili Hartree düzeyinde farklara ulaşılmıştır.

Tablo 16

Tekli zeta yaklaşımında, NBTO için sayısal hesaplamalardan (SNBTO) elde edilen Helyum atomu ve izoelektroniklerine (Hidrojen anyonu, Lityum katyonu) ait temel durum enerjileri (E), virial oranları (V.O.), tam sayı olmayan baş kuantum sayıları ( $\nu$ ) ve perdelenme sabitleri ( $\zeta$ ) değerleri (Hartree atomik birimlerinde)

| Sistem                | $-E_{top}$  | $-V.O._{SNBTO}$ | $\nu$       | $\zeta$     |
|-----------------------|-------------|-----------------|-------------|-------------|
| <i>He</i>             | 2.858512695 | 2.000000020     | 0.357684112 | 1.521872843 |
| <i>H<sup>-</sup></i>  | 0.482920416 | 2.000000012     | 0.223120529 | 0.551941494 |
| <i>Li<sup>+</sup></i> | 7.233651344 | 1.999999966     | 0.404606280 | 2.512686148 |

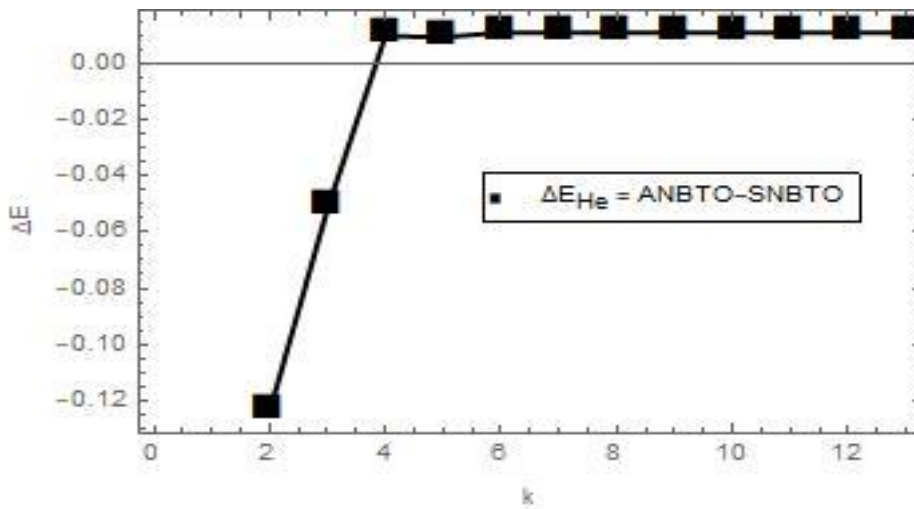
Elde edilen değerler Tablo 16 üzerinde incelendiğinde, virial oranlarının virial teoremine uygun olarak -2 ve -2'ye yakın olduğu, perdelenme sabitleri ( $\zeta$ ) ile tam sayı olmayan baş kuantum sayılarının ( $\nu$ ) standart BTO'ya göre daha küçük değerler aldığı görülmektedir.

Tablo 17

Tekli zeta yaklaşımında, NBTO için analitik hesaplamadan (ANBTO) elde edilen, üst sınır değeri  $k$ 'ya göre, Helyum atomuna ait temel durum enerjileri ( $E$ ), tam sayı olmayan baş kuantum sayıları ( $\nu$ ) ve perdelenme sabitleri ( $\zeta$ ) değerleri (Hartree atomik birimlerinde)

| Atom | $k$ | $-E_{top}$  | $\nu$       | $\zeta$     |
|------|-----|-------------|-------------|-------------|
| He   | 2   | 2.982471047 | 0.551150432 | 1.907424263 |
|      | 3   | 2.910202969 | 0.484907786 | 1.736736701 |
|      | 4   | 2.848827844 | 0.501322478 | 1.696504077 |
|      | 5   | 2.849285225 | 0.499240977 | 1.687458989 |
|      | 6   | 2.847656504 | 0.499995417 | 1.687467171 |
|      | 7   | 2.847696797 | 0.499972822 | 1.687426815 |
|      | 8   | 2.847657232 | 0.499998040 | 1.687484979 |
|      | 9   | 2.847657403 | 0.499999026 | 1.687495032 |
|      | 10  | 2.847656336 | 0.499999879 | 1.687498978 |
|      | 11  | 2.847656287 | 0.499999964 | 1.687499741 |
|      | 12  | 2.847656255 | 0.499999994 | 1.687499953 |
|      | 13  | 2.847656251 | 0.499999999 | 1.687499988 |

Tablo 17'de, verilen üst sınır değeri  $k$ 'ya göre elde edilen veriler incelendiğinde,  $k$  değeri arttıkça temel durum enerji değerlerinin de arttığı ve  $k$ 'nın 2 ve 3 değerleri için elde edilen temel durum enerjilerinin SHF değerlerinden düşük olduğu görülmektedir. He için SNBTO ile elde edilen değere, ANBTO ile yapabildiğimiz hesaplamalarla ulaşamamıştır. Perdelenme sabiti ( $\zeta$ ) standart BTO değerine çok yakın olup tam sayı olmayan baş kuantum sayısı  $\nu$ , He'nin baş kuantum sayısının neredeyse yarısı kadar olacak şekilde değer almıştır.



Şekil 11. Helyum atomu için ANBTO ile hesaplanan temel durum enerji değerlerinin, SNBTO ile hesaplanan temel durum enerji değerinden farkları

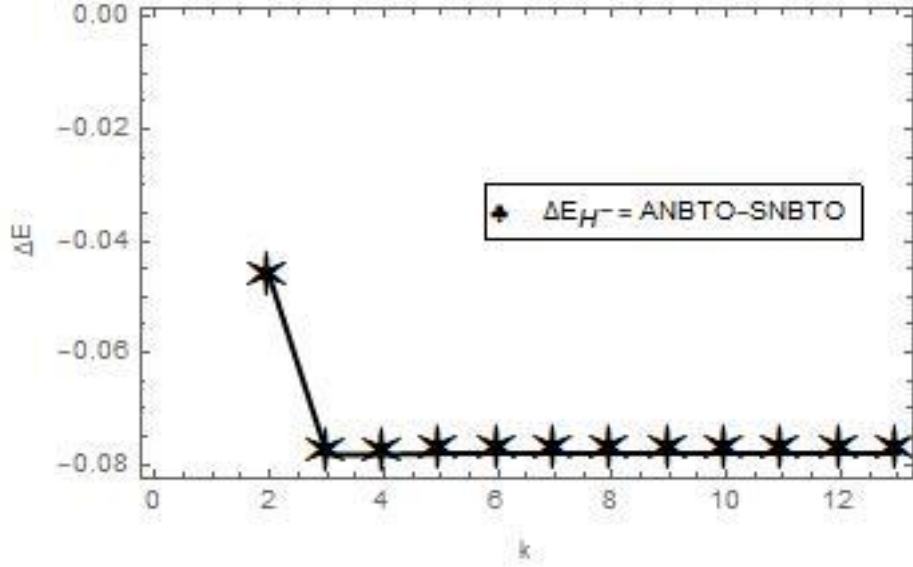
Şekil 11 incelendiğinde, ANBTO ile üst sınır değeri 4'e kadar olan hesaplama değerlerinin SNBTO değerlerinden daha düşük olduğu ve farkın giderek azaldığı, 4'ten 13'e kadar olan hesaplama sonuçlarında ise farkların mili Hartree düzeyinde olup neredeyse aynı kaldığı görülmektedir.

Tablo 18

Tekli zeta yaklaşımında, NBTO için analitik hesaplamadan (ANBTO) elde edilen, üst sınır değeri  $k$ 'ya göre, Hidrojen anyonuna ait temel durum enerjileri ( $E$ ), tam sayı olmayan baş kuantum sayıları ( $\nu$ ) ve perdelenme sabitleri ( $\zeta$ ) değerleri (Hartree atomik birimlerinde)

| Anyon | $k$ | $-E_{top}$  | $\nu$       | $\zeta$     |
|-------|-----|-------------|-------------|-------------|
| $H^-$ | 2   | 0.529559149 | 0.361867043 | 0.779008895 |
|       | 3   | 0.561159136 | 1.240588994 | 0.720528755 |
|       | 4   | 0.561159136 | 1.238277504 | 0.717543900 |
|       | 5   | 0.560954581 | 1.238637778 | 0.717072342 |
|       | 6   | 0.560924715 | 1.239542601 | 0.717018501 |
|       | 7   | 0.560913946 | 1.239850597 | 0.717025781 |
|       | 8   | 0.560912223 | 1.239768828 | 0.717026839 |
|       | 9   | 0.560913698 | 1.239540233 | 0.717018559 |
|       | 10  | 0.560915900 | 1.239290001 | 0.717006157 |
|       | 11  | 0.560917954 | 1.239066627 | 0.716993553 |
|       | 12  | 0.560919632 | 1.238883255 | 0.716982859 |
|       | 13  | 0.560920937 | 1.238755667 | 0.716972708 |

Tablo 18'de, verilen üst sınır değeri  $k$ 'ya göre elde edilen veriler incelendiğinde,  $k$  değeri arttıkça temel durum enerji değerlerinin düştüğü ve SHF değerinden düşük enerji değerlerinin elde edildiği görülmektedir.  $H^-$  için SNBTO ile elde edilen değere, ANBTO ile yapabildiğimiz hesaplamalarla ulaşamadık. Hem perdelenme sabitlerinin ( $\zeta$ ) hem de tam sayı olmayan baş kuantum sayılarının ( $\nu$ ), standart BTO değerlerine yakın olduğu da görülmektedir.



Şekil 12. Hidrojen anyonu için ANBTO ile hesaplanan temel durum enerji değerlerinin, SNBTO ile hesaplanan temel durum enerji değerinden farkları

Şekil 12 incelendiğinde, ANBTO ile elde edilen hesaplama değerlerinin SNBTO değerlerinden daha düşük olduğu ve farkın üst sınır değeri arttıkça arttığı, 3'ten 13'e kadar olan hesaplama sonuçlarında ise farkların hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir.

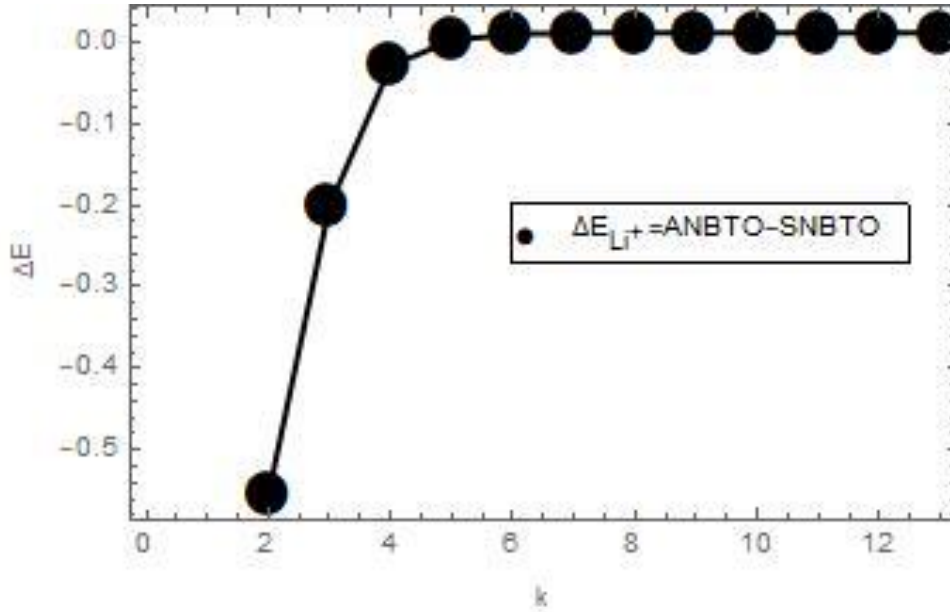
Tablo 19

Tekli zeta yaklaşımında, NBTO için analitik hesaplamadan (ANBTO) elde edilen, üst sınır değeri  $k$ 'ya göre, Lityum katyonuna ait temel durum enerjileri ( $E$ ), tam sayı olmayan baş kuantum sayıları ( $\nu$ ) ve perdelenme sabitleri ( $\zeta$ ) değerleri (Hartree atomik birimlerinde)

| Katyon | $k$ | $-E_{top}$  | $\nu$       | $\zeta$     |
|--------|-----|-------------|-------------|-------------|
| $Li^+$ | 2   | 7.787104614 | 0.525659333 | 2.907427514 |
|        | 3   | 7.434195672 | 0.495806695 | 2.760223829 |
|        | 4   | 7.263105619 | 0.500552284 | 2.714794980 |
|        | 5   | 7.231849526 | 0.499927533 | 2.693554667 |
|        | 6   | 7.224300536 | 0.500008079 | 2.688992526 |
|        | 7   | 7.222973286 | 0.499999089 | 2.687803890 |
|        | 8   | 7.222711837 | 0.500000096 | 2.687563770 |
|        | 9   | 7.222666184 | 0.499999990 | 2.687512350 |
|        | 10  | 7.222657954 | 0.500000001 | 2.687502330 |
|        | 11  | 7.222656542 | 0.500000000 | 2.687500448 |
|        | 12  | 7.222656299 | 0.500000000 | 2.687500099 |
|        | 13  | 7.222656258 | 0.500000000 | 2.687499993 |

Tablo 19'da, verilen üst sınır değeri  $k$ 'ya göre elde edilen veriler incelendiğinde,  $k$  değeri arttıkça temel durum enerji değerlerinin de arttığı ve  $k$ 'nın 2, 3 ve 4 olan değerlerinden elde edilen temel durum enerjilerinin SHF değerinden düşük olduğu

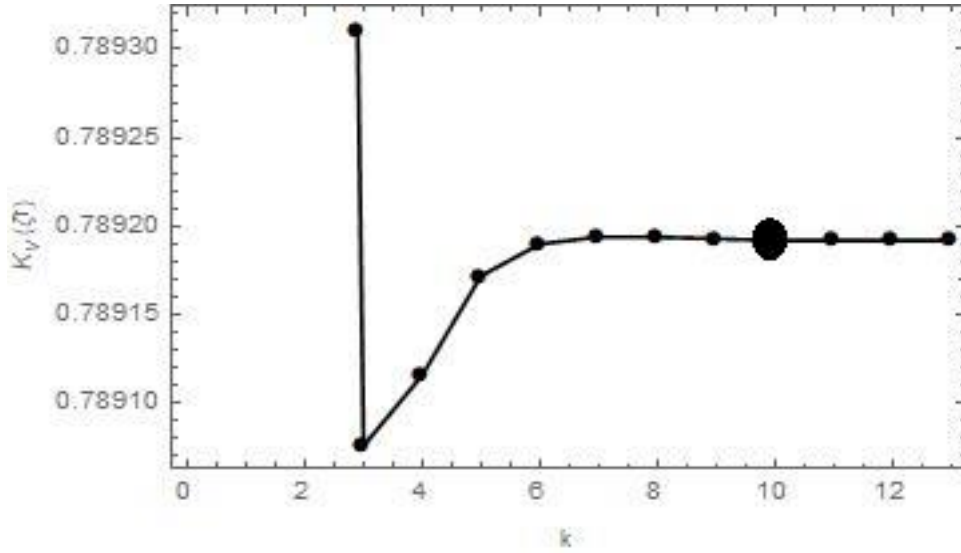
görülmektedir. SNBTO ile elde edilen değere  $k=5$  değerinde, mili Hartree düzeyinde yaklaşmış, sonraki değerlerde SNBTO ve SHF değerinden uzaklaşmıştır. Perdelenme sabitinin ( $\zeta$ ), standart BTO değeri ile neredeyse aynı olduğu ve tam sayı olmayan baş kuantum sayısı  $\nu$ 'nün,  $Li^+$ 'nın baş kuantum sayısının neredeyse yarısı olduğu görülmüştür.



Şekil 13. Lityum katyonu için ANBTO ile hesaplanan temel durum enerji değerlerinin, SNBTO ile hesaplanan temel durum enerji değerinden farkları

Şekil 13 incelendiğinde, ANBTO ile SNBTO değerleri arasındaki farkların üst sınır değeri olan  $k$  değerinin artmasıyla azaldığı ve  $k=5$  değerinde birbirine çok yakın olduğu ve bu değerden sonra ise farkların neredeyse aynı görülmektedir.

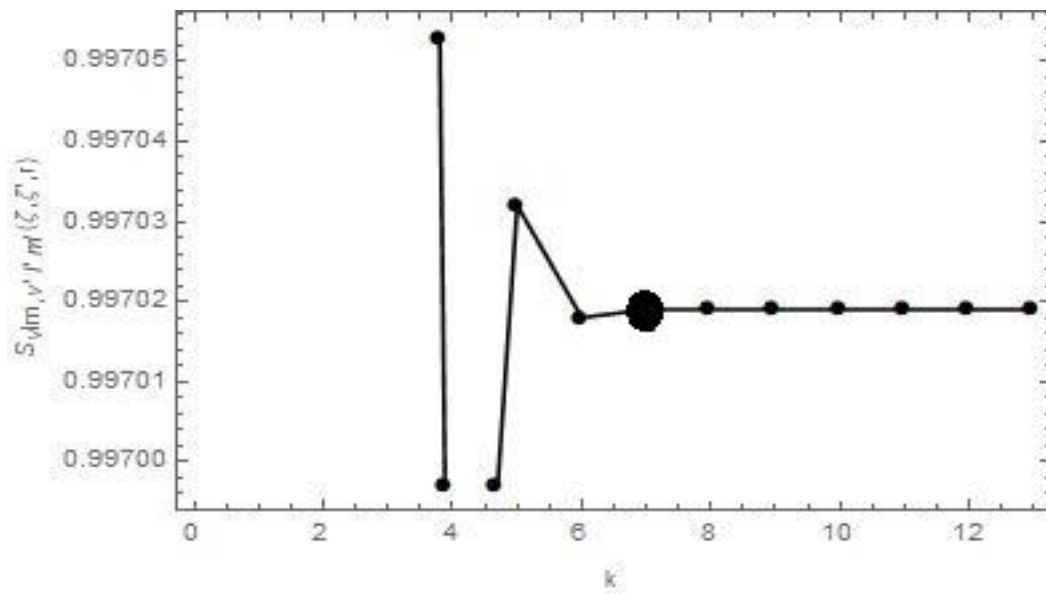
NBTO için yapılan hesaplamalarda, sayısal ve analitik sonuçların farklı olduğu ve aynı değerlerin elde edilmesi için üst sınır değeri  $k$ 'nın daha da arttırılması gerektiği görülmektedir. Bu durum ile ilgili olarak, mathematica 11.0 programında  $K_\nu(\zeta r)$ 'nin literatürdeki sayısal değeri, keyfi parametreler verilerek elde edilmiş ve kullanmış olduğumuz analitik ifadedeki (3.4.2.1b)'de belirtilen  $K_\nu(\zeta r)$  için aynı parametrelerle hangi üst sınırdaki aynı sonucun elde edildiği incelenmiştir.



Şekil 14. Analitik ifadedeki  $K_v(\zeta r)$  değerlerinin üst sınır  $k$ 'ya göre değişimi

Şekil 14 incelendiğinde, analitik ifademizdeki  $K_v(\zeta r)$ 'ye ait değerlerin,  $k$ 'nın 7 olduğu duruma kadar hızlı ve düzensiz bir şekilde değişmekte olduğu ve kullanılan keyfi parametreler ( $\nu = 2,69; \zeta = 1,72$ ) için literatürdeki sayısal değere (0,789192), üst sınır değeri  $k$ 'nın 10 olduğu durumda ulaşıldığı görülmektedir. Bu duruma sebep olan  $K_v(\zeta r)$  ifadesinde bulunan ve (3.4.2.1c) ile gösterilen lamda katsayılarıdır.

NBTO için sayısal hesaplamadaki örtme integrali  $S_{\nu l m, \nu' l' m'}(\zeta, \zeta', r)$ 'nin değeri de analitik hesaplamada aynı sonucun elde edildiği üst sınır değeri için incelenmiştir.



Şekil 15. Analitik  $S_{\nu l m, \nu' l' m'}(\zeta, \zeta', r)$  değerlerinin üst sınır  $k$ 'ya göre değişimi

Şekil 15 incelendiğinde, örtme integralinin değerlerinin,  $k$ 'nın 7 olduğu duruma kadar hızlı ve düzensiz bir şekilde değişmekte olduğu ve kullanılan parametreler ( $\nu_1 = 2,69; l_1 = 1; m_1 = 1; \zeta_1 = 1,72; \nu'_1 = 3,69; l'_1 = 1; m'_1 = 1; \zeta'_1 = 1,84$ ) için hesaplanan sayısal değere (0,997019)  $k$ 'nın 7 olduğu durumda ulaşıldığı görülmektedir.

Şekil 14 ve 15'teki grafikler, analitik ifadede kullanılan  $K_v(\zeta r)$  hesaplamaları için yığılmanın hızlı olmadığını ve istenen değerlere büyük üst sınır değerlerinde ulaşıldığını göstermektedir. Bu durum, sayısal ve analitik sonuçlar arasında farkların oluşmasına sebep olmaktadır.

NBTO için sayısal yöntem ile elde edilen değerler, literatürde daha önce çalışılmış olan BTO ve KİSTO değerlerinden daha iyidir. Analitik hesaplamaların uzun zaman alması ve elimizdeki bilgisayarın işlem kapasitesinin düşük olması, kullandığımız program ile yapılan hesaplamalarda sorun yaratmış ve önerilen atomlar ile iyonları için hesaplamaların tamamlanamamasına sebep olmuştur.

## BÖLÜM 5

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada bazı açık ve kapalı kabuklu atomların ve iyonlarının temel durumları için HFR denklemlerinin çözümü, iki ayrı çalışma olarak incelenmiştir. Yapılan ön çalışmada GBTO ile farklı MHC'ler birlikte kullanılarak üç ayrı baz fonksiyonu elde edilmiştir. İlk aşama olan iyileştirilmiş radyal dalga fonksiyonu çalışmaları farklı MHC'ler ile aşamalı olarak yapılmıştır. Literatürde B fonksiyonu olarak bilinen radyal dalga fonksiyonları MHC'ler ile daha fazla optimizasyon parametresine sahip olmuştur. Bu durum varyasyonel olarak daha iyi enerji değeri ve elektron yoğunluk hesabı yapmaya olanak vermektedir. Bunun yanı sıra eklenen parametreler için atomik özellik hesaplamalarında, hesaplama zamanı göreceli olarak fazla artmamaktadır. Minimal baz olarak adlandırılan durum ile hesaplamalar yapıldığı için hesaplama güclüğü d elektronlarına sahip olan atomlara kadar sorunsuz olarak yapılabilmektedir. Oluşturulan yeni geliştirilmiş B fonksiyonları literatürdeki standart kullanımına göre oldukça iyi sonuçlar vermektedir. Çalışma kapsamı rahatlıkla d elektronları ve ötesini içeren ağır atomlara da uygulanabilir.

Tez çalışmasında incelenen tam sayı değerli olmayan baş kuantum sayısı kullanımı MHC'ler ile yapılan hesaplamalar ışığında daha verimli olacağı planlanmıştır. Öncelikle standart B fonksiyonu için tam sayı değerli olmayan baş kuantum sayısı kullanılmaya çalışılmıştır. Bu sırada ortaya çıkan sayısal integrasyon hesaplama problemi nedeniyle sadece 2 elektronlu atomik sistemler için inceleme yapmaya elverişlidir.

Elektronik yapı hesaplamaları, hem atomik hem moleküller sistemlere uygulanan ve elektronların davranışları hakkında bilgiler veren temel hesaplamalardır. Bu hesaplamalar gerçek hayatın birçok alanında (ilaç tasarımı, malzeme üretimi, canlılarda kimyasal süreçlerin anlaşılması, bileşik oluşturma v.b.) kullanılmaktadır. Atomlara ve iyonlarına ait temel durum enerji değerleri ve elektron yoğunluğuna bağlı özellikler literatürde yer alan SHF değerleri ile karşılaştırılarak etkinlikleri belirlenmektedir. Elektronik yapı hesaplamalarında amaç; uygulanan yöntem ve seçilen baz fonksiyonu (elektronun davranışını iyi bir şekilde temsil eden ve hesaplama kolaylığı sağlayan) ile yapılan hesaplamalarla SHF değerlerini elde etmektir. Elde edilen baz fonksiyonlarının kalitesine göre moleküllerin hesaplanmasına da bu aşamada karar verilir. Literatürde B fonksiyonu için, Slater benzeri, baş kuantum sayısı tam sayı olmayan fonksiyon kullanılmamıştır.

Bu tez çalışmasındaki amaç da literatürde yer almayan ve hem atomik hem moleküler sistemlere ait elektronik yapı hesaplamalarında kullanılabilecek yeni minimal baz fonksiyonları elde ederek, literatürdeki çalışmalara katkı sağlamaktır.

### **5.1. Genelleştirilmiş Bessel Tipli Orbitaler ile Değiştirilmiş Hiperbolik Kosinüs Tipli Fonksiyonların Birlikte Kullanılması**

Yapılan ön çalışmada GBTO ile üç farklı MHC'nin birlikte kullanılması ile literatürde yer almayan üç farklı minimal baz kümesi elde edilmiştir. Hesaplamalar atom numarası 2'den 18'e kadar olan nötral atomlar ve iyonları için yapılmış, birinci baz fonksiyonu ( $GBTOMHC_1$ ) ile elde edilen sonuçlar literatürde yer alan BTO, GBTO, BTOHC, BTOMHC ve SHF değerleri ile karşılaştırılırken ikinci ( $GBTOMHC_2$ ) ve üçüncü ( $GBTOMHC_3$ ) baz fonksiyonuna ait sonuçlar BTO, GBTO ve SHF değerleri ile karşılaştırılmıştır. Dolayısıyla bu çalışmalar ile optimizasyona ait hem teknik bilgi hem de tecrübe edinilmiştir. Bu çalışmalar sırasında parametrelerin başlangıç değerleri oldukça hassas belirlenmelidir. Hesaplama güçlükleri ancak seçilen bu başlangıç değerleri ile azaltılabilir.

Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen enerji değerlerinin SHF değerlerine oldukça yakın olduğu ve literatürde minimal baz kümeleri ile yapılmış hesaplamalar içinde en iyi değerlerin  $GBTOMHC_3$  ile elde edildiği görülmüştür. HCF'lerin toplam şeklinde iki üstel kısım içermesinden dolayı çift perdelenme sabiti etkisi yapması ve BTO'daki üstel fonksiyonunda yeni eklenen mü ( $\mu$ ) parametresi ile genelleştirilmesi bu duruma sebep olmuştur.

Atom numarası arttıkça SHF değerlerinden uzaklaşmış ve katyon durumları için (daha hafif olduklarından) enerji değerlerinin en iyi sonuçları verdiği görülmüştür. Bu durum literatürdeki benzer hesaplamaların hepsinde görülmekle birlikte ağır atomlara gidildikçe elektron etkileşmelerinin öneminin artmasından dolayı bu fark da artmaktadır. Ayrıca bir orbitalde elektron sayısı arttıkça tek elektronlu orbitalin baz fonksiyonları ile temsili kötüleşmektedir.

Elde edilen baz fonksiyonları ile yapılan hesaplamalara dair genel değerlendirme aşağıdaki gibi verilebilir:

- a) Yapılan hesaplamalarda standart ve genelleştirilmiş olmak üzere iki ayrı Bessel tipli orbital kullanılıyor olması hem fiziksel olarak anlamlıdır hem de hesaplama

kolaylığı sağlamaktadır.

- b) Bessel Fonksiyonları ile analitik ifadeler kolaylıkla elde edilmektedir.
- c)  $GBTOMHC_3$  ile elde edilen sonuçlar, baş kuantum sayısı tam olduğunda, minimal baz çerçevesinde literatürdeki en iyi değerlere sahiptir.
- d)  $GBTOMHC_3$  için hesaplanmış olan orbital momentlerin beklenen değerleri, bu değerlerin kullanıldığı çeşitli çalışmalarda (Breit-Pauli yaklaşımı, Hellmann Feynman teorisi gibi ) kullanılabilir. Ayrıca birçok atomik elektronik özellik orbital momentlerinin hassas hesaplanmasını gerektirmektedir. Dolayısıyla sadece enerji değerleri değil elektron dağılımını da iyi belirlemek için geliştirilmiş  $GBTOMHC_3$  gibi baz fonksiyonları kullanılabilir.
- e) Bu baz fonksiyonları ile yapılan hesaplamalar elektron sayısı az olan test molekülleri ( $H_2, H_2^+, H_2O$  v.b.) için kullanılabilir.

Yapılan bu çalışma ile ağır atomlar için istenilen hassasiyette SHF değerlerine ulaşılamamış; ancak çok yakın değerler elde edilmiştir. İstenilen mili Hartree düzeyinde sayısal değerler enerji ve elektron yoğunluğu hesaplamalarında düşük elektronlu sistemler için elde edilebilmektedir. SHF değerlerine daha yakın sonuçlar elde edebilmek için bu baz fonksiyonları, baş kuantum sayısı tam sayı olmayan değerler alacak şekilde ya da baz fonksiyonunu genelleştirmek için eklenen  $\mu$  parametresi üstel kısımlarda farklı olacak şekilde optimize edilebilir. Bu yenilikler, enerjinin minimumluğuna katkı sağlayarak SHF değerlerine daha fazla yaklaşılmasını sağlayacaktır. Bunlar dışında GBTO ile MHC'lerin birlikte kullanılmasından elde edilen sonuçların daha net ve açıklayıcı olması için bu hesaplamalar, daha fazla nötral atoma ve iyonlarına genişletilmelidir.

## **5.2. Baş Kuantum Sayısı Tam Sayı Olmayan Bessel Tipli Orbitallerin Kullanılması**

Elektronik yapı hesaplamalarında baş kuantum sayısının tam sayı olmaması matematiksel olarak bir sorun oluşturmamakta, bu durumda da dalga fonksiyonu sürekli, normalize edilebilir olmaktadır. Literatürde baş kuantum sayısının tam sayı olmadığı STO'ya (KİSTO) ait birçok çalışma yer almakta olup BTO'ya ait böyle bir çalışma bulunmamaktadır.

NBTO'nun elektronik yapı hesaplamalarına uygulanabilirliğinin incelenmesi için yapılan bu çalışmada, hesaplamalar hem sayısal (SNBTO) hem de analitik (ANBTO)

olarak yapılmıştır. Kullandığımız program ve bilgisayar ile hesaplama güçlüğü yaşanması, hesaplamaların yeterli olarak yapılamamasına sebep olmuş, sadece Helyum atomu, Hidrojen anyonu ve Lityum katyonu incelenebilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürde yer alan BTO, KİSTO ve SHF değerleri ile karşılaştırılmıştır. Enerji değerlerinin BTO ve KİSTO değerlerinden daha iyi olduğu ve SHF değerlerine mili Hartree düzeyinde oldukça yaklaşıldığı görülmüştür.

NBTO için kullanılabilecek analitik ifadelerin elde edilmesinde üç farklı ikinci tür değiştirilmiş Bessel fonksiyonu incelenmiş ve hesaplama zamanı açısından en avantajlı olanı kullanılmıştır.

Sayısal hesaplama ile elde edilen enerji değerlerinin hem BTO'dan hem de literatürde benzer bir çalışma olan KİSTO'dan daha iyi sonuçlar verdiği, SHF değerlerine ise mili Hartree düzeyinde yaklaşıldığı görülmüştür. Analitik hesaplama ile elde edilen sonuçlarda ise sadece Lityum katyonu için üst sınır değeri  $k=5$  ile elde edilen değer, KİSTO'dan daha iyi olduğu görülmüştür.

Elde edilen baz fonksiyonları ile yapılan hesaplamalara dair genel değerlendirme ise;

- a) Yapılan çalışmada hem baş kuantum sayısının hem de perdelenme sabitlerinin optimize edilmesi, enerjinin minimumluğu için avantajlı olmakla beraber hesaplama zamanı açısından elverişli değildir.
- b) Analitik ifadenin üst sınırı, sonsuz olan toplam içermesi, hesaplama zamanı açısından elverişli olmamaktadır. Bu nedenle üst sınır belirli bir değerde kırılmalı ve hesaplama için uygun olan değer, üst sınır olarak belirlenmelidir.
- c) Analitik ifadenin verdiği değerlerin değişimi, üst sınır değeri  $k$ 'ya göre incelendiğinde yığılmanın hızlı olmaması ve literatür ile uyumlu değerlerin büyük  $k$  değerlerinde elde edilmesi, sayısal hesaplama ile analitik hesaplamaların uyumlu olmamasına sebep olmaktadır. Literatürde önerilen analitik yaklaşımlar sadece Bessel fonksiyonunun kendisinin ifadesine aittir. İntegral altında Bessel fonksiyonlarının hesaplanması için bu analitik ifadeler kullanışlı olmamaktadır. Üst sınır değer olarak  $k$  değeri 15 ve üzerinde olursa ancak integrallerin hesaplanmasında yeterli hassasiyete erişilebilmektedir. Sayısal integrasyon yapılarak bu karşılaştırma ( $k>15$ ) sonucu elde edilmiştir.

NBTO'nun elektronik yapı hesaplamalarına uygulanabilirliğinin incelenmesi için yapılan bu çalışma, hesaplama güçlüklerinden dolayı istenilen düzeyde yapılamamıştır. ANBTO ile SNBTO değerlerinin uyumlu olması için ANBTO'nun üst sınır değeri  $k$  artırılarak hesaplamaya devam edilmelidir. Bu sorun, analitik ifadedeki iki toplam tek

toplama indirilerek ya da farklı bir analitik ifade elde edilmeye çalışılarak giderilebilir.

NBTO ile daha iyi sonuçlar elde edebilmek için de BTO geliştirilebilir ve GBTO da farklı MHC'ler ile birlikte kullanılabilir. Radyal dalga fonksiyonunda yapılabilecek bu iyileştirmeler enerji değerlerinin düşmesinin ve SHF değerlerine biraz daha yaklaşılmasını sağlayacaktır. Ayrıca NBTO kullanımını moleküllere de genişletilerek elektronik yapı hesaplamalarına uygulanabilirliği incelenebilir.



## KAYNAKLAR

- Agmon, S. (1982). *Lectures on exponential decay of solutions of second order elliptic equations: bound on eigenfunctions of N-body Schrödinger operators. Mathematical Notes* (pp. 165-169) içinde, Vol. 29, Princeton University, Princeton, NJ.
- Boys, S. F. (1950). Electronic Wavefunctions. I. A general method of calculation for stationary states of any molecular system. *Proc Roy Soc. London A*, 200, 542-554. doi:<https://doi.org/10.1098/rspa.1950.0036>
- Bransden, B. H. ve Joachain, C. J. (1983). *Physics of atoms and molecules* (pp. 290-297) içinde. Longman Scientific & Technical, New York.
- Bunge, C. F. ve Barrientos, J. A. (1993). Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions: Slater type orbital expansions and expectation values for  $Z=2-54$ . *At. Data Nucl. Data Tables*, 53, 113-162. doi: <https://doi.org/10.1006/adnd.1993.1003>
- Clementi, E. ve Roetti, C. (1974). Roothaan-Hartree Fock atomic wavefunctions: basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms  $Z \leq 54$ . *At. Data Nucl. Data Tables*, 14, 177-478. doi:[https://doi.org/10.1016/S0092-640X\(74\)80016-1](https://doi.org/10.1016/S0092-640X(74)80016-1)
- Ema, I., Garcia de la Vega, J.M., Miguel, B., Dotterweich, J., Meißner, H. ve Steinborn, E.O. (1999). Exponential-Type basis functions: single-and double-zeta B function basis sets for the ground states of neutral atoms from  $Z = 2$  to  $Z = 36$ . *At. Data Nucl. Data Tables*, 72, 57-99. doi:<https://doi.org/10.1006/adnd.1999.0809>
- Ertürk, M. (2003). *Bazı çok elektronlu atomların multiplenet enerji çiftlenim-izdüşüm katsayılarının hesaplanması* (Yüksek Lisans Tezi). Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye. Erişim adresi:<https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Ertürk, M. (2011). *Hartree-Fock-Roothaan kuramında kesirli baş kuantum sayılı orbitaller kullanılarak atom özelliklerinin incelenmesi* (Doktora Tezi). Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye. Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Ertürk, M., Öztürk, E. (2018). Modified B function basis sets with generalized hyperbolic cosine functions. *Computational & Theoretical Chemistry*, 1127, 37-43. doi:<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2018.02.003>
- Ertürk, M., Şahin, E. (2020). *Generalized B functions applied to atomic calculations. Chemical Physics*, 529, 110549. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.110549>

- Filter, E., Steinborn, E.O. (1978). Extremely compact formulas for molecular two-center one-electron integrals and coulomb integrals over slater-type atomic orbitals. *Phys. Rev. A*, 18, 1–11. doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.18.1>
- Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2), 126-148. doi:<http://dx.doi.org/10.1007/BF01340294>
- Guseinov, I. I. (1970). Analytical evaluation of two-centre coulomb, hybrid and one-electron integrals for slater-type orbitals. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 3(11), 1399-1412. doi:<https://doi.org/10.1088/0022-3700/3/11/001>
- Guseinov, I. I. (1998). Restricted open shell Hartree-Fock theory. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 422, 69-73. doi:[https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(97\)00089-4](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(97)00089-4)
- Guseinov, I. I. (2002). New complete orthonormal sets of exponential type orbitals and their application to translation of slater orbitals. *Int. J. Quant. Chem.*, 90, 114-118. doi: <https://doi.org/10.1002/qua.927>
- Guseinov, I. I. (2012). New complete orthonormal sets of exponential-type orbitals in standard convention and their origin. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 85, 1306-1309. doi:<https://doi.org/10.1246/bcsj.20120207>
- Hartree, D.R. (1928a). The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I: Theory and Methods. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 24(1), 89-110. doi:<https://doi.org/10.1017/S0305004100011919>
- Hartree, D.R. (1928b). The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II: Some Results and Discussion. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 24(1), 111-132. doi:<https://doi.org/10.1017/S0305004100011920>
- Koga, T., Watanabe, S., Kanayama, K., Yasuda, R. ve Thakkar, A. J. (1995a). Improved Roothaan-Hartree-Fock wave functions for atoms and ions with  $N \leq 54$ . *J. Chem. Phys.*, 103, 3000-3005. doi: <https://doi.org/10.1063/1.470488>
- Koga, T., Omura, M., Teruya, H. ve Thakkar, A. J. (1995b). Improved Roothaan-Hartree-Fock wavefunctions for isoelectronic series of the atoms He to Ne. *J. Phys. B.*, 28(15), 3113-3121. doi:<https://doi.org/10.1088/0953-4075/28/15/006>
- Koga, T. ve Kanayama, K. (1997a). Generalized exponential functions applied to atomic Calculations. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 41(2), 111-115. doi:<https://doi.org/10.1007/s004600050297>

- Koga, T. ve Kanayama, K. (1997b). Noninteger principal quantum numbers increase the efficiency of Slater-type basis sets: singly charged cations and anions. *J. Phys. B.*, 30(7), 1623-1631. doi:[10.1088/0953-4075/30/7/004](https://doi.org/10.1088/0953-4075/30/7/004)
- Koga, T. (1998). Hyperbolic cosine functions applied to atomic Roothaan-Hartree-Fock wave functions: further improvements. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 31(8), 1637-1647. doi:[10.1088/0953-4075/31/8/014](https://doi.org/10.1088/0953-4075/31/8/014)
- Kato, T. (1957). On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics. *Communications Pure and Applied Mathematics.* 10(2), 151-177. doi:<https://doi.org/10.1002/cpa.3160100201>
- Korenev, B. G. (2002). *Bessel functions and their applications* (pp. 5-12) içinde. Taylor & Francis, London.
- Levine, I.N. (2013). *Quantum Chemistry* (5th ed.) (pp. 305-343) içinde. New Jersey. Prentice Hall.
- Molu, M. M., Xiao, P., Khalily, M., Zhang, L. ve Tafazolli, R.. (2017). A novel equivalent definition of modified Bessel functions for performance analysis of multi-hop wireless communication systems. *IEEE Access*, 5, 7594-7605. doi:[10.1109/ACCESS.2017.2685085](https://doi.org/10.1109/ACCESS.2017.2685085)
- Morrell, M. M., Parr, R. G. ve Levy, M. (1975). Calculation of ionization potentials from density matrices and natural functions, and the long-range behavior of natural orbitals and electron density. *J. Chem. Phys.*, 62(2), 549-554. doi:<https://doi.org/10.1063/1.430509>
- Pauli, W. (1925). [Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren](https://doi.org/10.1007/BF02980631). *Zeitschrift Für Physik*, 31(1), 765-783. doi:<https://doi.org/10.1007/BF02980631>
- Roothaan, C. C. (1951). New developments in molecular orbital theory. *Rev Mod Phys.*, 23(2), 69-89. doi: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69>
- Shavitt, I. (1963) *The Gaussian Function in Calculations of Statistical Mechanics and Quantum Mechanics*. Edited by Alder, B., Fernbach, S. and Rotenberg, M., Eds., *Methods in Computational Physics*, Academic Press, New York, (pp. 1-45) içinde.
- Slater, J. C. (1929). The theory of complex spectra. *Phys. Rev.*, 34(10), 1293–1322. doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRev.34.1293>
- Slater, J. C. (1930a). Note on Hartree's method. *Phys. Rev.*, 35(2), 210-211. doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRev.35.210.2>

- Slater, J. C. (1930b). Atomic shielding constants. *Phys. Rev.*, 36(1), 57-64.  
doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRev.36.57>
- Springborg, M. (2000). *Methods of electronic structure calculations: from molecules to solids* (pp. 120-127) içinde. John Wiley & Sons Ltd., England.
- Şahin ,E., Özdoğan, T. ve Orbay, M. (2017). On the effectiveness of exponential type orbitals with hyperbolic cosine functions in atomic calculations. *J. Math. Chem.* 55(9), 1849–1856. doi:<https://doi.org/10.1007/s10910-017-0764-6>
- Garcia de la Vega, J. M., ve Miguel, B. (1993). Single-exponent Slater function expansions of the He atom 1s orbital and its isoelectronic series. *Chemical Physics Letters*, 207(2-3), 270–274. doi: [10.1016/0009-2614\(93\)87025-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)87025-X)
- Garcia de la Vega, J. M., ve Miguel, B. (2003). *Basis sets for computational chemistry, in Introduction to Advanced Topics of Computational Chemistry* (pp. 41–80) içinde, edited by L. A. Montero, L. A. D'iaz, and R. Bader, Editorial de la Universidad de la Habana.
- Zener, C. (1930). Analytic atomic wave functions. *Phys. Rev.*, 36(1), 51-56.  
doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRev.36.51>
- Weniger, E.J., Steinborn, E.O. (1983). Numerical properties of the convolution theorems of B functions. *Physical Rev. A*, 28(4), 2026–2041.  
doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.28.2026>
- Weniger, E.J. (2011). On the mathematical nature of Guseinov's rearranged one-range addition theorems for Slater-type function. *J. Math. Chem* 50(1), 17–81.  
doi:[10.1007/s10910-011-9914-4](https://doi.org/10.1007/s10910-011-9914-4)

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Meral COŞKUN  
Doğum Yeri : Gaziantep  
Doğum Tarihi : 15.07.1985

### EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fen Bilimleri Öğretmenliği, 2007  
Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 2020  
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

### BİLİMSEL FAALİYETLERİ

#### b) Bildiriler

##### 1) Uluslararası

Türk Fizik Derneği 34. Uluslararası Fizik Kongresi, “Unresitrected B Functions for LCAO Calculations”, M. Ertürk, M. Coşkun (Sözlü bildiri), 5-9 Eylül 2018, Bodrum/Türkiye

Türk Fizik Derneği 35. Uluslararası Fizik Kongresi, “A Comparative Study of the Standard Bessel Type Orbitals Using Hyperbolic Cosine Functions ”, M. Ertürk, M. Coşkun (Sözlü bildiri), 4-8 Eylül 2019, Bodrum/Türkiye

Adım Fizik Günleri VIII, “Atomların Elektronik Yapı Hesaplamaları için Baz Kümesi Olarak Kısıtlanmamış Üstel Tipli Fonksiyonların Hassasiyeti”, M. Ertürk., G. Demirdak, M. Coşkun, 12-15 Eylül 2019, Bilecik/Türkiye

#### c) Katıldığı Projeler

“Baş Kuantum Sayısı Tam Sayı Olmayan Bessel Tipli Orbitallerin Atomik Sistemlerin Elektronik Yapı Hesaplamalarına Uygulanabilirliği”, BAP Yüksek Lisans, 2851, Araştırmacı.

### İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl: Serçeören Ortaokulu, 2008-2010  
Bilgi Ortaokulu, 2010-2013  
Beylikbağı Ortaokulu, 2013-2013

Caberburhan Ortaokulu, 2013-2016  
Pazarköy Şehit Halil Kandemir Ortaokulu,  
2016-devam ediyor

## İLETİŞİM

E-posta Adresi : [meralcoskun0@gmail.com](mailto:meralcoskun0@gmail.com)

ORCID : 0000-0003-1167-1697

